

220949 L/1

Andrzej M i n i e w i c z

**INDUKOWANE TERMICZNIE OSCYLACJE PIEZOELEKTRYCZNE
W ORGANICZNYCH CIAŁACH STAŁYCH**

**Praca doktorska wykonana w Instytucie
Chemii Organicznej i Fizycznej
Politechniki Wrocławskiej**

P r o m o t o r :

Doc.dr hab. Juliusz SWORAKOWSKI

W r o c ł a w 1 9 8 0

80110301010

Składam serdeczne podziękowania

Panu Docentowi Doktorowi Habilitowanemu

Juliuszowi Sworakowskiemu

za wszechstronną i bardzo życzliwą pomoc

udzielaną mi w trakcie wykonywania

niniejszej pracy

Dziękuję gorąco Doktor Annie Samoć,
Doktorowi Bolesławowi Jakubowskiemu,
Doktorowi Markowi Samociłowi, Doktorowi
Zbigniewowi Zboińskiemu za liczne i war-
tościowe dyskusje, za pomoc i współpracę

Dziękuję bardzo wszystkim Kolegom
i Pracownikom Instytutu Chemii Organicznej
i Fizycznej za pomoc i życzliwą atmosferę

S P I S T R E Ś C I

1. WSTĘP	1
1.1. Cel pracy	2
2. ZJAWISKA PIEZO-, PIRO- I FERROELEKTRYCZNOŚCI.....	4
2.1. Symetria kryształu a jego własności fizyczne..	4
2.2. Zjawisko piezoelektryczności	6
2.2.1. Równania ośrodka piezoelektrycznego ...	6
2.2.2. Rozchodzenie się fal akustycznych w oś- rodkach piezoelektrycznych	11
2.2.3. Rezonator piezoelektryczny	14
2.2.4. Metody badań piezoelektryków.....	17
2.3. Piroelektryczność	19
2.3.1. Równania zjawiska piroelektryczności...	20
2.3.2. Metody pomiaru współczynnika piroelek- trycznego	21
2.4. Ferroelektryczność	23
2.4.1. Klasyfikacja ferroelektryków	24
2.4.2. Teoria ferroelektryczności - krótka charakterystyka metod opisu zjawiska ...	25
2.4.5. Własności kryształów ferroelektrycznych i metody ich badań	30
2.5. Piezoelektryczność, piroelektryczność i ferro- elektryczność materiałów organicznych	34

3. OPIS APARATURY POMIAROWEJ UŻYWANEJ W METODZIE INDUKOWANYCH TERMICZNIE OSCYLACJI PIEZOELEKTRYCZNYCH ..	38
3.1. Zasada pomiaru	38
3.2. Stanowisko pomiarowe - opis i dane techniczne	42
4. ANALIZA METODY INDUKOWANYCH TERMICZNIE OSCYLACJI PIEZOELEKTRYCZNYCH	47
4.1. Zasada wzbudzania drgań	47
4.2. Zasada detekcji i pomiaru ITOP	54
4.2.1. Pomiar prędkości dźwięku i współczynników sprężystości w piezoelektrykach za pomocą metody ITOP	60
4.2.2. Pomiar współczynników tłumienia fal akustycznych metodą ITOP	62
4.2.3. Szacowanie względnych wartości modułów piezoelektrycznych metodą ITOP	66
4.2.4. Obserwacje efektu piroelektrycznego	67
4.2.5. Wady i zalety metody pomiarowej ITOP	72
5. TESTOWANIE METODY	74
5.1. Badania rezonatorów kwarcowych	74
5.2. Pomiar prędkości dźwięku w monokryształach KDP ..	80
6. OCENA BŁĘDÓW POMIAROWYCH METODY ITOP	83
6.1. Dokładność wyznaczania prędkości dźwięku oraz modułów sztywności sprężystej	83
6.2. Dokładność wyznaczania wartości względnych modułów piezoelektrycznych	85
6.3. Błąd pomiaru współczynnika tłumienia	86
6.4. Dokładność pomiarów temperatury	87

7. WSTĘPNE POMIARY WŁASNOŚCI PIEZOELEKTRYCZNYCH I FERROELEKTRYCZNYCH WYBRANYCH ZWIĄZKÓW	
METODĄ ITOP	88
7.1. Pomiary modułu piezoelektrycznego d_{36} w KDP w funkcji temperatury	88
7.2. Pomiar prędkości dźwięku i współczynnika sprężystości c_{55}^{eff} w TGS w obszarze przejścia fazowego	90
7.3. Obserwacja pętli histerezy dielektrycznej w TGS oraz efektów kinetycznych związanych z przepolaryzowaniem próbek	104
7.4. Indukowany polem elektrycznym efekt piezoelektryczny w PVF_2	110
8. BADANIA WŁASNOŚCI KOMPLEKSU CT KARBAZOL - TRÓJNITRO- BENZEN ZA POMOCĄ METODY ITOP	116
8.1. Struktura krystalograficzna	116
8.2. Metoda oczyszczania i hodowla kryształów K-TNB	118
8.3. Przygotowanie próbek pomiarowych	119
8.4. Pomiary prędkości dźwięku i względnych wartości modułów piezoelektrycznych metodą ITOP w K-TNB	120
8.5. Badania dylatometryczne kompleksu K-TNB	129
9. WNIOSKI KOŃCOWE	134
10. LITERATURA	136

1. W S T Ę P

W 1980 roku mija sto lat od momentu odkrycia przez braci P. i J. Curie zjawiska piezoelektryczności. Odkrycie to, dzięki zastosowaniu piezoelektrycznego kwarcu jako przetwornika elektromechanicznego (A. Langevin, 1917), podziało stymulując na rozwój wielu nowych dziedzin nauki a dalsze badania zjawiska doprowadziły do odkrycia ferroelektryczności (J. Valasek, 1921).

Powszechność zastosowań tych zjawisk we współczesnej nauce i technice sprawia, że zainteresowanie nowymi materiałami wykazującymi własności piezoelektryczne czy ferroelektryczne, metodami pomiarowymi czy wręcz technicznymi wdrożeniami tychże systematycznie wzrasta. Materiały piezoelektryczne i ferroelektryczne znajdują zastosowanie w różnego rodzaju aparaturze ultradźwiękowej, wykorzystywane są jako czujniki wielu parametrów mechanicznych, pracują w urządzeniach elektronicznych jako stabilizatory częstotliwości, filtry elektryczne, wzorce czasu, są stosowane w optyce nieliniowej i optoelektronice. Mimo tego szereg istotnych problemów dotyczących mikroskopowej natury omawianych zjawisk wymaga jeszcze rozwiązania - zarówno na drodze doświadczalnej jak i teoretycznej. Istniejące modelowe teorie nie tłumaczą wszystkich obserwowanych efektów nawet w najprostszych pod względem struktury materiałach. Do stworzenia bardziej ogólnych teorii

potrzebne są dalsze precyzyjne pomiary własności fizycznych coraz to szerszej grupy związków, w których efekty takie zaobserwowano. Ogromną, mało zbadaną pod tym względem grupę stanowią organiczne kryształy molekularne, polimery oraz ciekłe kryształy. W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby publikacji naukowych dotyczących badań tej klasy związków, są one jednak dopiero w stadium początkowym i koncentrują się zwykle na poszukiwaniu i tłumaczeniu natury obserwowanych zjawisk. Specyfika własności tej grupy związków wymaga nieco innego podejścia teoretycznego jak i specjalnych bądź zmodyfikowanych metod badawczych.

1.1. CEL PRACY

Opisane w niniejszej pracy zjawisko zaobserwowane zostało przez dr Zbigniewa Zboińskiego a następnie przez autora tej pracy, podczas prób pomiarów ruchliwości unoszenia nośników ładunku w organicznych kryształach molekularnych. Zaobserwowane w niektórych materiałach oscylacje prądu nie dawały się w racjonalny sposób wytłumaczyć przy założeniu, że za ich kształt odpowiedzialny jest ruch nośników ładunku. Wyniki analizy tego efektu były na tyle interesujące, że podjęto próbę wykorzystania istniejącej aparatury do jego badań. Efekt polegał na indukowaniu termicznym, za pomocą absorbowanego przez materiał impulsu światła, oscylacji prądu piezoelektrycznego w związkach o własnościach piezoelektrycznych. Omówiona w pracy metoda pomiarowa będzie w dalszym ciągu nazywana indukowanymi termicznie oscylacjami piezoelektrycznymi (ITOP).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie metody ITOP, określenie jej zalet i wad oraz zaprezentowanie możliwości pomiaru własności związków ferroelektrycznych, piroelektrycznych i piezoelektrycznych za jej pomocą.

Wydaje się, że po niewielkich modyfikacjach metoda ta, ze względu na swoją prostotę, ma szansę przyjąć się w wielu laboratoriach badających rozmaite własności ciał stałych pozwalając na detekcję i pomiar własności ferroelektrycznych i piezoelektrycznych w wielu nowych związkach.

2. ZJAWISKA PIEZO-, PIRO- I FERROELEKTRYCZNOŚCI

2.1. Symetria kryształu a jego własności fizyczne

Fundamentalnym postulatem fizyki kryształów (tylko takie bowiem materiały będą rozważane w niniejszej pracy) jest zasada Neumanna, której najprostsze sformułowanie brzmi następująco: "Grupa elementów symetrii G_F , która przynależy do rozważanej własności fizycznej F kryształu, musi zawierać w sobie wszystkie elementy symetrii grupy punktowej G_P tegoż kryształu". Zasada ta w sformułowaniu analitycznym Voigta mówi, że tensor każdej własności fizycznej musi być niezmienniczy względem wszystkich przekształceń grupy symetrii, do której należy kryształ.

Interesujące nas własności fizyczne kryształów zapisać można za pomocą wektorów (tensor pierwszego rzędu) lub tensorów wyższych rzędów, zastosowanie zasady Voigta pozwoli więc określić postać tensora opisującego daną własność kryształu jeśli znana jest grupa punktowa do której on należy. Zjawisko piezoelektryczne polega na wytworzeniu na powierzchni kryształu ładunków elektrycznych pod wpływem naprężeń mechanicznych. Jest to efekt piezoelektryczny prosty. Natomiast odwrotny efekt piezoelektryczny polega na powstaniu naprężeń mechanicznych w kryształach pod wpływem pola elektrycznego. Spośród wszystkich 32 klas symetrii (grup punktowych) kryształów można wydzielić 20 niecentrosymetrycznych klas (z wyją-

czeniu klasy 432), w których wystąpić może (opisany tensorem trzeciego rzędu) efekt piezoelektryczny. Są to następujące grupy punktowe: 1, 2, m, 222, 2mm, 4, $\bar{4}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, 3, 32, 3m, 6, $\bar{6}$, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, 23 i $\bar{4}3m$. Pełną dyskusję tego zagadnienia wraz z podaniem postaci tensora modułów piezoelektrycznych znaleźć można w monografiach Cady'ego [1], Masona [2] lub Nye'a [3].

Zjawisko piroelektryczności opisuje proces powstania ładunków na powierzchni kryształu na skutek ogrzania bądź ochłodzenia go.

Efekt piroelektryczny opisany jest relacją pomiędzy wektorem i skalarem, przy czym współczynnik tej relacji jest wektorem polarnym. Oznacza to, że piroelektrykami mogą być tylko kryształy należące do jednej z dziesięciu polarnych klas krytalograficznych: klasy 1 układu trójosowego, 2 i m układu jednoskośnego, mm2 układu ortorombowego; 4 i 4mm układu tetragonalnego, 3 i 3m układu trygonalnego oraz 6 i 6mm układu heksagonalnego. Każdy piroelektryk wykazuje równocześnie własności piezoelektryczne.

Ferroelektryki stanowią podgrupę piroelektryków wyróżniającą się tym, że stan polaryzacji może być polem elektrycznym odwrócony. Własności ferroelektryczne mogą wykazywać tylko kryształy należące do jednej z wyżej wymienionych dziesięciu klas polarnych. Należy zauważyć, że przynależność kryształu do jednej z polarnych klas nie jest warunkiem wystarczającym na to by kryształ wykazywał efekt piroelektryczny czy ferroelektryczny, decydujące znaczenie ma w tym przypadku sposób rozmieszczenia oraz charakter oddziaływań między atomami bądź cząsteczkami tworzącymi sieć krystaliczną.

2.2. Zjawisko piezoelektryczności

2.2.1. Równania ośrodka piezoelektrycznego

Niektóre kryształy poddane działaniu naprężeń mechanicznych polaryzują się wewnętrznie, co jest przyczyną indukowania na zewnątrz kryształu ładunków elektrycznych. Zjawisko to znane jest pod nazwą efektu piezoelektrycznego prostego. Jeżeli kryształ piezoelektryczny umieszczony zostanie w polu elektrycznym, to pod wpływem tego pola powstaną w nim deformacje mechaniczne. Zjawisko to nazwano efektem piezoelektrycznym odwrotnym. Badania wykazały, że efekt piezoelektryczny jest efektem liniowym.

Piezoelektryczność wiąże ze sobą własności dielektryczne i sprężyste kryształów, wobec czego nie można własności piezoelektrycznych rozważać w oderwaniu od ich stałych sprężystych i dielektrycznych.

Stan naprężenia kryształu określa się przy pomocy tensora naprężeń σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$). Tensor ten jest symetryczny [3], jego składowe o równych wskaźnikach σ_{ii} oznaczają naprężenia normalne a składowe o różnych wskaźnikach tzw. naprężenia ścinające. Przy opisie stanu deformacji kryształu posługujemy się tensorem deformacji (odkształceń) η_{lm} ($l, m = 1, 2, 3$). Definiuje się go w następujący sposób:

$$\eta_{lm} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_l} \right), \quad (2.1)$$

przy czym u_l jest składową wektora deformacji, opisującą przesunięcie punktu X sztywno związanego z ciałem w procesie deformacji:

$$u_1 = x_1 - x_1^0. \quad (2.2)$$

Ze wzoru (2.1) wynika, że tensor odkształceń także jest symetryczny, jest to jednak prawdziwe jedynie w przypadku deformacji jednorodnych [3]. Wykorzystując podane definicje zapisać możemy uogólnione prawo Hooke'a dla kryształów w formie liniowej zależności tensora odkształceń od tensora naprężeń

$$\eta_{lm} = s_{lmij} \epsilon_{ij} \quad (2.3)$$

lub

$$\epsilon_{ij} = c_{ijlm} \eta_{lm} \quad (2.4)$$

przy czym s_{lmij} są współczynnikami podatności sprężystej a c_{ijlm} - współczynnikami sztywności sprężystej lub po prostu współczynnikami sprężystości. Równania (2.3) i (2.4) zapisane zostały w postaci uproszczonej z pominięciem znaku sumowania, wprowadzono bowiem konwencję sumacyjną Einsteina polegającą na sumowaniu wyrazów po wszystkich powtarzających się wskaźnikach. Konwencja ta obowiązywać będzie także i dalej.

Właściwości dielektryczne kryształu opisuje symetryczny tensor przenikalności elektrycznej ϵ_{ik} lub tensor odwrotności przenikalności elektrycznej χ_{jk} , zdefiniowany równaniem:

$$\chi_{jk} \cdot \epsilon_{ik} = \delta_{ji} \quad (2.5)$$

gdzie δ_{ji} oznacza symbol Kroneckera.

Przed napisaniem pełnej postaci równań ośrodka piezoelektrycznego wygodnie jest wprowadzić powszechnie przyjęty w literaturze naukowej zapis macierzowy zamiast tensorowego.

Zapis ten jest dużo prostszy, a więc wygodniejszy w użyciu, a przy tym istnieje wzajemnie jednoznaczne przejście z jednego zapisu na drugi. Sposób transformacji zilustrować można na przykładzie uproszczonego równania efektu piezoelektrycznego prostego:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (2.6)$$

w którym P_i oznacza składową wektora polaryzacji wzdłuż osi x_i a d_{ijk} oznacza tensor modułów piezoelektrycznych. Symetria tensora σ_{jk} pociąga za sobą symetrię tensora d_{ijk} ze względu na wskaźniki j_k , czyli $d_{112} = d_{121}$, $d_{113} = d_{131}$, $d_{123} = d_{132}$ itd.

Wykorzystując tę własność można oznaczyć sześć niezależnych składowych tensora σ_{jk} przy pomocy jednego tylko wskaźnika, przyjęto więc następujący zapis:

$$11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3, \quad 23 \rightarrow 4, \quad 31 \rightarrow 5, \quad 21 \rightarrow 6.$$

W zapisie tym tensor σ_{jk} przejdzie w macierz σ_λ ($\lambda = 1, \dots, 6$):

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

a tensor d_{ijk} przekształci się w myśl zależności:

$$d_{111} = d_{11}, \quad d_{211} = d_{21}, \quad d_{311} = d_{31}, \quad d_{123} + d_{132} = d_{14}, \\ d_{113} + d_{131} = d_{15}, \quad \text{itd.}$$

Równanie (2.6) zapisane w formie macierzowej przyjmie więc postać:

$$P_i = d_{i\lambda} \sigma_\lambda \quad (2.6a)$$

Równania ośrodka piezoelektrycznego wyprowadza się z potencjałów termodynamicznych przy zaniedbaniu efektów związanych z polem magnetycznym. Energia kryształu w ogólnym przypadku jest funkcją jego stanu cieplnego, mechanicznego i elektrycznego. Stan cieplny kryształu opisać można za pomocą temperatury T i entropii S , stan mechaniczny charakteryzują tensory naprężenia σ i odkształcenia η , natomiast elektryczny - wektor natężenia pola elektrycznego E i wektor indukcji elektrycznej D . Zależnie od wyboru zmiennych niezależnych elektrycznej i sprężystej otrzymuje się cztery pary równań opisujących prosty i odwrotny efekt piezoelektryczny. Równania te zgodnie z zaleceniami IRE Standards on Piezoelectric Crystals [4-7] (w jednostkach układu SI) są następujące:

$$\begin{cases} \eta_{\lambda} = s_{\lambda\mu}^E \sigma_{\mu} + d_{m\lambda} E_m \\ D_1 = d_{1\mu} \sigma_{\mu} + \epsilon_{1m}^{\sigma} E_m \end{cases} \quad (2.8)$$

$$\begin{cases} \sigma_{\lambda} = c_{\lambda\mu}^E \eta_{\mu} - e_{m\lambda} E_m \\ D_1 = e_{1\mu} \eta_{\mu} - \epsilon_{1m}^{\eta} E_m \end{cases} \quad (2.9)$$

$$\begin{cases} \sigma_{\lambda} = c_{\lambda\mu}^D \eta_{\mu} - h_{m\lambda} D_m \\ E_1 = -h_{1\mu} \eta_{\mu} + \chi_{1m}^{\eta} D_m \end{cases} \quad (2.10)$$

$$\begin{cases} \eta_{\lambda} = s_{\lambda\mu}^D \sigma_{\mu} + g_{m\lambda} D_m \\ E_1 = -g_{1\mu} \sigma_{\mu} + \chi_{1m}^{\sigma} D_m \end{cases} \quad (2.11)$$

W równaniach tych $\lambda, \mu = 1 \dots 6$ oraz $l, m = 1 \dots 3$, a wielkości $e_{l\mu}, h_{l\mu}, d_{l\mu}, g_{l\mu}$ są stałymi piezoelektrycznymi. Subskrypty E, D oraz $\tilde{\sigma}, \eta$ występujące przy współczynnikach informują, że są to wartości mierzone w warunkach, gdy wielkości przez nie opisywane pozostawały stałe. Powyższe równania uzupełnia równanie opisujące zmianę temperatury lub entropii w funkcji odpowiednich zmiennych niezależnych, zwykle jednak bywa ono opuszczane.

Sprężyste i dielektryczne własności kryształu w każdym konkretnym przypadku mierzone są w określonych warunkach charakteryzujących jego cieplny, mechaniczny i elektryczny stan. Są one różne w zależności od warunków pomiaru. Różnice te są nieznaczne, rzędu 1%, przy pomiarze współczynników sztywności sprężystej (c^D, c^E) lub podatności sprężystych (s^D, s^E) w warunkach adiabatycznych ($S = \text{const}$) i w warunkach izotermicznych ($T = \text{const}$). Przybliżenie adiabatyczne realizowane jest w praktyce w warunkach wysokoczęstotliwościowych drgań sprężystych ośrodka, a izotermiczne przy pomiarach statycznych. Wielkości współczynników sprężystości i podatności sprężystej w kryształach piezoelektrycznych różnią się znacznie między sobą w zależności od warunków elektrycznych pomiarów; różnice te sięgają mogą nawet 20% i więcej. Stwierdzono, że współczynnik sprężystości c^D (kryształ elektrycznie rozwarty) jest większy niż współczynnik c^E (kryształ elektrycznie zwarty), odpowiednio $s^D < s^E$. Przenikalność elektryczna zmierzona w kryształ swobodnym ($\tilde{\sigma} = 0$) jest większa od tejże zmierzonej w kryształ zaciśniętym ($\eta = \text{const}$), a więc $\epsilon^{\tilde{\sigma}} > \epsilon^{\eta}$. Różnice między tymi wielkościami są miarą sprawności przeksz-

tałcania energii mechanicznej w elektryczną. Wynika stąd wniosek, że przy pomiarach własności piezoelektrycznych należy zawsze dokładnie precyzować warunki i sposób pomiaru gdyż zależy od tego wielkość mierzonych parametrów.

2.2.2. Rozchodzenie się fal akustycznych w ośrodkach piezoelektrycznych

Problem rozchodzenia się harmoniczných fal płaskich w ośrodkach piezoelektrycznych rozważany był między innymi przez Kyamę [8] oraz Kogę i współpracowników [9]. Zasadniczą różnica pomiędzy ośrodkiem piezoelektrycznym i niepiezoelektrycznym w tym względzie polega na tym, że w pierwszym przypadku do równania falowego napisanego dla ośrodka sprężystego dochodzą dodatkowe zmienne i warunki brzegowe związane w sposób istotny z własnościami ośrodka piezoelektrycznego. Równanie falowe w ogólnej postaci zapisać można jako:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial x_k} \quad (2.12)$$

w którym ρ oznacza gęstość ośrodka a u_i - składową wychylenia cząstki wzdłuż osi x_i . W przypadku ośrodka piezoelektrycznego naprężenie jest funkcją nie tylko geometrycznego odkształcenia lecz również pola elektrycznego [8,10,11] (por.2.9).

Zakładając, że ośrodek sprężysty stosuje się do prawa Hooke'a (2.4) oraz rozważając propagację harmonicznęj fali płaskiej o postaci:

$$u_i = A_i \exp[j(k_1 x_1 - \omega t)], \quad (2.13)$$

gdzie A_1 oznacza amplitudę drgającej cząstki wzdłuż osi x_1 , k_1 - składową wektora falowego wzdłuż osi x_1 , ω - częstość kołową a j jednostkę urojoną, po dokonaniu szeregu przekształceń otrzymamy równanie Christoffela [12]:

$$(\rho \omega^2 \delta_{im} - c_{iklm} k_k k_l) u_m = 0 \quad (2.14)$$

Jest to układ równań liniowych pierwszego stopnia względem u_1 , u_2 i u_3 . Posiada on niezerowe rozwiązania gdy wyznacznik utworzony ze współczynników przy u_m równy jest zeru, co zapisuje się zwykle w wygodnej postaci jako:

$$\begin{vmatrix} (\lambda_{11} - \rho v^2) & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{12} & (\lambda_{22} - \rho v^2) & \lambda_{23} \\ \lambda_{13} & \lambda_{23} & (\lambda_{33} - \rho v^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.15)$$

gdzie przez v oznaczono prędkość fazową fali akustycznej ($v = \omega k^{-1}$) a współczynniki λ_{ij} dane są następującymi wzorami:

$$\lambda_{11} = l^2 c_{11} + m^2 c_{66} + n^2 c_{55} + 2mn c_{56} + 2nl c_{15} + 2lm c_{16}$$

$$\lambda_{12} = l^2 c_{16} + m^2 c_{26} + n^2 c_{45} + mn(c_{46} + c_{25}) + nl(c_{14} + c_{56}) + lm(c_{12} + c_{66})$$

$$\lambda_{13} = l^2 c_{15} + m^2 c_{46} + n^2 c_{35} + mn(c_{45} + c_{36}) + nl(c_{13} + c_{55}) + lm(c_{14} + c_{56})$$

$$\lambda_{22} = l^2 c_{66} + m^2 c_{22} + n^2 c_{44} + 2mn c_{24} + 2nl c_{46} + 2lm c_{26}$$

$$\lambda_{23} = l^2 c_{56} + m^2 c_{24} + n^2 c_{34} + mn(c_{44} + c_{23}) + nl(c_{36} + c_{45}) + lm(c_{25} + c_{46})$$

$$\lambda_{33} = l^2 c_{55} + m^2 c_{44} + n^2 c_{33} + 2mn c_{44} + 2nl c_{35} + 2lm c_{45}$$

w których l , m oraz n są cosinusami kierunkowymi wektora falowego względem obranego układu współrzędnych. Pierwiastki tego równania odpowiadają trzem prędkościom v płaskich fal sprężystych rozchodzących się w dowolnym kierunku w ośrodku anizotropowym. Jedna z tych fal jest falą podłużną a dwie poprzecznymi. Tylko w pewnych przypadkach są to czysto podłużne lub czysto poprzeczne fale. Dla fali czysto podłużnej wektor deformacji $\underline{u}$ jest równoległy do normalnej do czoła fali $\underline{n}$, tzn. $\underline{u} \times \underline{n} = \underline{0}$. Dla fali czysto poprzecznej wektor deformacji jest prostopadły do $\underline{n}$, czyli $\underline{u} \cdot \underline{n} = 0$. W pozostałych przypadkach ma się do czynienia z tzw. falami quasi-podłużnymi lub quasi-poprzecznymi. Rozważanie nieczystych modów propagacji fal jest ważne w przypadkach kryształów należących do układu trójkośnego, jednoskośnego, rombowego, tetragonalnego lub układów o wyższej symetrii gdy kierunek propagacji fali nie jest równoległy do osi symetrii.

Christoffel pokazał, że cosinusy kierunkowe μ_i przesunięcia drgających cząstek związane są z odpowiednią prędkością fali v za pomocą równań:

$$\begin{aligned} \mu_1 \lambda_{11} + \mu_2 \lambda_{12} + \mu_3 \lambda_{13} &= \mu_1 \rho v^2 \\ \mu_1 \lambda_{12} + \mu_2 \lambda_{22} + \mu_3 \lambda_{23} &= \mu_2 \rho v^2 \\ \mu_1 \lambda_{13} + \mu_2 \lambda_{23} + \mu_3 \lambda_{33} &= \mu_3 \rho v^2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

co pozwala na jednoznaczną identyfikację rodzaju fali rozchodzącej się z prędkością v .

Tensor współczynników sprężystości c_{ijkl} wyznaczyć można z pomiaru odpowiedniej liczby (co najmniej 18 w ogólnym przypadku) prędkości fal sprężystych w kryształach. W ogólnym przypadku zagadnienie to jest trudne, wybiera się więc zwykle takie kierunki pomiaru prędkości, dla których relacje matematyczne są najprostsze.

2.2.3. Rezonator piezoelektryczny

Pod określeniem rezonator piezoelektryczny należy rozumieć piezoelektryczne ciało sprężyste, które można pobudzić do drgań rezonansowych za pomocą zmiennego pola elektrycznego o odpowiedniej częstotliwości. Zwykle jest to płytką krystaliczną o określonych wymiarach, kształcie i zorientowaną krystalograficznie, choć równie dobrze może to być dowolny piezoelektryczny kryształ lub jego fragment. Rezonator zaopatrzony jest w elektrody umieszczone tak, by przykładając do nich zmienne pole elektryczne wzbudzić żądany mod (sposób) drgań. Elektrody mogą być nałożone bezpośrednio na kryształ bądź oddzielone od niego przerwą powietrzną.

Pole elektryczne pobudza rezonator do drgań na zasadzie efektu piezoelektrycznego odwrotnego. Periodyczna deformacja skutkiem prostego efektu piezoelektrycznego, powoduje okresowe pojawianie się ładunków elektrycznych na elektrodach, co modyfikuje pobudzający układ elektryczny sprzężony z rezonatorem. Przy pomocy rezonatorów piezoelektrycznych uzyskuje się możliwość generacji i detekcji drgań w zakresie od kilkunastu Hz do kilku GHz.

W rezonatorze mechanicznym podczas drgań występować może wiele naturalnych częstotliwości rezonansowych, które zależą od gęstości i własności sprężystych materiału, oraz od kształtu i wymiarów rezonatora. Drgania mechaniczne wykazujące pewne cechy wspólne, np. sposób odkształceń i kierunek, zaliczają się do jednego rodzaju drgań. W zależności od sposobu odkształceń zachodzących w rezonatorze należy rozróżnić drgania: ściskania - rozciągania, zginania, oraz ścinania i skręcania; zależnie od kierunku można je podzielić na drgania: długościowe, szerokościowe, grubościowe oraz obwodowe (konturowe).

W ramach jednego rodzaju drgań występuje naturalny szereg częstotliwości rezonansowych. Cechą charakterystyczną tego szeregu jest rosnący i zbliżony do szeregu liczb naturalnych stosunek częstotliwości drgań wyższych rzędów do częstotliwości drgania najniższego, zwanego drganiem podstawowym. Drgania mechaniczne wyższych rzędów zwane są drganiami harmonicznymi lub nadtonami. Oprócz czystych drgań jednego rodzaju, tzn. drgań głównych, mogą występować również drgania innych rodzajów, tzw. drgania poboczne lub pasożytnicze.

W celu wyróżnienia jednego rodzaju drgań rezonatora stosuje się odpowiedni wybór jego kształtu, wymiarów, cięcia względem układu osi krystalograficznych, odpowiednie ukształtowanie elektrod, zamocowanie (dobór odpowiednich warunków brzegowych) oraz sposób wzbudzania.

Częstotliwość rezonansową drgań własnych płytki piezoelektrycznej wyznaczyć można opierając się na następujących rozważaniach. W czasie drgań powstają fale sprężyste w kierunku rozchodzenia się zaburzenia. Fale te, przy skończonych

wymiarach płytki, powodują tworzenie się fal stojących. Miejsce geometryczne węzłów fal stojących wynika z wymiarów płytki oraz jest funkcją różnicy szybkości rozchodzenia się różnych składowych fali sprężystej. Znając położenie węzłów w prosty sposób wyznaczyć można długość fali sprężystej dla poszczególnych rodzajów drgań.

Zależność pomiędzy długością fali λ , okresem τ , częstotliwością rezonansową f i szybkością rozchodzenia się fali podaje równanie:

$$\lambda = v \cdot \tau = \frac{v}{f} \quad (2.17)$$

Szybkość rozchodzenia się fali akustycznej określona jest właściwościami ośrodka, jego gęstością ρ oraz efektywnym (obliczonym z równania Christoffela (2.15) dla danego kierunku propagacji fali) współczynnikiem podatności sprężystej s_{eff} lub efektywnym modułem sztywności c_{eff} :

$$v = \left(\frac{c_{eff}}{\rho} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{s_{eff} \rho} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

Wykorzystując wzory (2.17) i (2.18) otrzymuje się zależność określającą częstotliwość rezonansową drgań własnych płytki piezoelektrycznej dla danego rodzaju fali akustycznej:

$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{c_{eff}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Dla najprostszych pod względem kształtu rezonatorów (belka, płytka, krążek) można, przy znajomości mechanicznych i elektrycznych warunków brzegowych oraz własności materiałowych, obliczyć wszystkie najbardziej prawdopodobne częstotliwości drgań rezonansowych [1,10,13,14]. Pomiary częstotliwości

rezonansowych rezonatorów wykonanych z materiału piezoelektrycznego pozwalają na wyznaczenie niektórych własności mechanicznych i elektrycznych badanego materiału. Jest to jedna z szeroko stosowanych metod pomiarowych.

2.2.4. Metody badań piezoelektryków

Jak już wspomniano, efekt piezoelektryczny wiąże ze sobą własności sprężyste i elektryczne kryształu, wobec tego kompleksowe badania piezoelektryków dotyczyć będą zarówno jego stałych sprężystych jak i piezoelektrycznych. Współczynniki sprężystości mogą być mierzone standardowymi metodami opracowanymi dla wszystkich ciał stałych natomiast stałe piezoelektryczne wymagają stosowania metod specjalnych.

Istnieje ogromna liczba technik badawczych i ich modyfikacji pozwalających określać własności sprężyste ciał stałych. Wiele z nich zostało omówionych w przeglądowych pracach McSkimina [15] i Pollarda [12]. Najpowszechniej stosowanymi obecnie metodami są metody rezonansowe [16-20] wykorzystujące warunki rezonansu mechanicznego badanych próbek, oraz metody impulsowe [21-31] badające proces propagacji fali w ośrodku sprężystym. Na uwagę zasługują coraz powszechniej wykorzystywane metody optyczne, a mianowicie metoda rozpraszania Brillouinowskiego [32,33] polegająca na badaniu rozpraszania światła na fononach akustycznych w kryształach oraz metody oparte na dyfrakcji światła na biegnących falach akustycznych [34-36].

Metody badania własności piezoelektrycznych kryształów podzielić można na statyczne, quasistatyczne i dynamiczne.

Metody statyczne polegają bądź to na bezpośrednim pomiarze ładunków piezoelektrycznych indukowanych na powierzchniach kryształu pod wpływem zewnętrznych naprężeń mechanicznych przyłożonych do tego kryształu w nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego, bądź na pomiarze jego odkształcenia, wywołanego zewnętrznym polem elektrycznym w nieobecności naprężeń mechanicznych. W obu tych przypadkach wyznaczyć można bezwzględne wartości modułów piezoelektrycznych [37].

W badaniach metodą quasistatyczną do kryształu przykładają się naprężenia mechaniczne lub pole elektryczne periodycznie zmienne w czasie o częstotliwości znacznie niższej od częstotliwości rezonansowej. Znane z literatury liczne i różnorodne rozwiązania dotyczą metod wytwarzania zmiennych naprężeń i odkształceń, jak również metod pomiaru tych wielkości [38-43].

W dynamicznych metodach badania własności piezoelektrycznych kryształów wykorzystuje się wyłącznie odwrotne zjawisko piezoelektryczne. Polem elektrycznym pobudza się kryształ do drgań o częstotliwości rezonansowej lub bliskiej niej i badając warunki rezonansu otrzymuje się współczynniki piezoelektryczne i sprężyste materiału. Większość stosowanych technik badawczych wykorzystuje w tym przypadku pomiary - zmian impedancji badanego kryształu w zmiennym polu elektrycznym o częstotliwości radiowej, lub - częstotliwości rezonansu szeregowego i równoległego [45]. Do najczęściej stosowanych należy metoda impedancji równoległej opracowana przez Cady'ego [46] a rozwinięta przez Dye'a [47] oraz metoda impedancji szeregowej zaproponowana

przez Heegnera [48] a unowocześniona przez Masona i Faira [49]. Oprócz wymienionych niejako klasycznych metod istnieją i inne: metoda oparta na piezoelektrycznym efekcie Halla [50], metoda termiczna Piekary i Kaczmarka [51], a także czysto elektryczna metoda opracowana ostatnio przez Rezvani i Linvilla [52]. Szerszą charakterystykę tych i innych metod znaleźć można w książce Krajewskiego [44], monografii Cady'ego [1] i przeglądowym artykule Batemana [53].

2.3. Piroelektryczność

Kryształy lub materiały polikrystaliczne należące do jednej z wymienionych uprzednio dziesięciu klas krystalograficznych, w których występują biegunowe osie symetrii, wykazują zmianę swej polaryzacji spontanicznej $\underline{P}_s$ wraz ze zmianą temperatury. Efekt ten określa się mianem piroelektryczności. W większości obserwowanych przypadków zmiana ta jest liniową funkcją temperatury:

$$\Delta \underline{P} = \underline{p} \Delta T . \quad (2.20)$$

W równaniu tym $\underline{\Delta P} = \underline{P} - \underline{P}_0$ oznacza zmianę polaryzacji kryształu, zaś $\underline{p}$ jest współczynnikiem piroelektrycznym. Fakt, że nieliczne tylko kryształy wykazują efekt piroelektryczny, świadczy, że jego pojawienie się związane jest ze specjalną, niezbyt często występującą, budową sieci krystalograficznej. Budowa ta musi dopuszczać istnienie w sieci trwałych dipoli o momentach elektrycznych skierowanych tak,

że wypadkowy moment dipolowy przypadający na jednostkę objętości musi być różny od zera.

Jeśli temperatura piroelektrycznej substancji pozostaje niezmienna przez wystarczająco długi okres czasu, wtedy na próbce zgromadzą się ładunki powierzchniowe zobojętniające wewnętrzną polaryzację P_0 . Wzrost lub obniżenie temperatury wpływają na zmianę momentu elektrycznego dipola w sieci poprzez zmiany wzajemnych położeń atomów lub jonów, bądź modyfikację oddziaływań międzycząsteczkowych. Zmiana polaryzacji wywołana tą zmianą ujawnia się na zewnątrz, gdyż pole elektryczne ładunków jonów zaadsorbowanych na powierzchni kryształu nie kompensuje natychmiast zmienionego pola wewnętrznego. Dopiero po pewnym czasie adsorpcja jonów oraz przewodnictwo warstewki powierzchniowej np. zaadsorbowanej wody doprowadza do stanu obojętności elektrycznej. Przy stosunkowo szybkich zmianach temperatury procesy zobojętniania można pominąć i przyjąć, że gęstość powierzchniowa ładunku obserwowanego na ściankach kryształu jest równa zmianie polaryzacji.

2.3.1. Równanie zjawiska piroelektryczności

Składowa wektora polaryzacji spontanicznej P_k jest w ogólnym przypadku funkcją temperatury, odkształcenia oraz natężenia zewnętrznego pola elektrycznego E . Odkształcenie kryształu jest także funkcją temperatury, naprężeń mechanicznych i pola elektrycznego. Można to zapisać w następujący sposób:

$$P_k = P_k(T, \eta_{ij}, E_i) \quad (2.21)$$

oraz

$$\eta_{ij} = \eta_{ij}(T, \sigma_{lm}, E_1) \quad (2.22)$$

Można pokazać [3,44], że współczynnik piroelektryczny (por. równanie 2.20) daje się zapisać w postaci sumy dwóch składników:

$$p_k^{\sigma} = p_k^{\eta} + p_k^{II} \quad (2.23)$$

w równaniu tym p_k^{σ} oznacza składową współczynnika piroelektrycznego mechanicznie swobodnego kryształu, opisującego całkowity efekt piroelektryczny, natomiast p_k^{η} jest składową współczynnika piroelektrycznego mechanicznie zaciśniętego kryształu, opisującego prawdziwy (pierwotny) efekt piroelektryczny. Gdy kryształ piroelektryczny jest swobodny ($\sigma_{lm} = 0$) czyli gdy jego wymiary mogą się dowolnie zmieniać, obserwuje się dodatkowy efekt nazywany fałszywą (wtórną) piroelektrycznością; symbolizuje go we wzorze 2.23 p_k^{II} . Nietrudno pokazać, że współczynnik p_k^{II} zależy od wielkości modułów piezoelektrycznych kryształu, jego własności sprężystych a także tensora liniowej rozszerzalności termicznej:

$$p_k^{II} = d_{kij}^{T,E} c_{ijlm}^{T,E} \alpha_{lm}^{T,E} \quad (2.24)$$

2.3.2. Metody pomiaru współczynnika piroelektrycznego

Wszystkie znane ilościowe metody badania piroelektrycznych własności kryształów pozwalają określić współczynnik opisujący całkowity efekt piroelektryczny przy zerowym lub stałym naprężeniu mechanicznym. Dla znalezienia wartości współczynnika pierwotnego efektu piroelektrycznego, niezbędna jest znajomość wartości liczbowych d_{kij} , c_{ijlm} oraz α_{lm} .

które wyznacza się za pomocą innych niezależnych metod pomiarowych. Obliczona ze wzoru (2.23) wartość współczynnika pierwotnego efektu piroelektrycznego $p_k^?$ obarczona jest więc z reguły dużym błędem wynikającym z kumulacji błędów pomiarowych.

Stosowane obecnie metody badania własności piroelektrycznych opierają się na precyzyjnym pomiarze ładunków piroelektrycznych powstających na ściankach badanego materiału podczas procesów grzania lub chłodzenia. Pomiarów takich dokonuje się w warunkach statycznych lub dynamicznych.

Większość stosowanych obecnie statycznych metod pomiaru współczynników piroelektrycznych [54-56] stanowi w zasadzie modyfikację oryginalnej metody zaproponowanej przez braci Curie, a polegającej na precyzyjnej kompensacji powstałego podczas zmian temperatury ładunku piroelektrycznego.

Postęp w badaniach dokonał się w roku 1956 za sprawą Chynowetha [57,58] , który zaproponował dynamiczną metodę, polegającą na impulsowym nagrzewaniu cienkiej płytki piroelektryka za pomocą modulowanej wiązki światła i pomiarze płynącego przy tym w układzie prądu piroelektrycznego. Metodę tę udoskonalili White i Wieder [59] oraz Krajewski [60]. Współczynnik piroelektryczny może być również znaleziony z pomiarów zmian polaryzacji spontanicznej w funkcji temperatury [61-63]. Wyznaczane z doświadczeń współczynniki piroelektryczne bywają często obarczone dużym błędem wynikającym z istnienia gradientu temperatur w próbce. Stwierdzono [64], że niejednorodna zmiana temperatury ciała o własnościach piezoelektrycznych może być przyczyną tzw. trzeciorzędowej piroelek-

tryczności. Wytlumaczenie obserwowanych efektów może być dwojakie:

- niejednorodne nagrzewanie prowadzi do niejednorodnego naprężenia, a to z kolei może redukować symetrię kryształu z klasy piezoelektrycznej do jednej z klas piroelektrycznych. W takim stanie kryształ zachowuje się jak piroelektryk,
- niejednorodne nagrzewanie prowadzi także również do niejednorodnych naprężeń, tak że powstające przy tym ładunki piezoelektryczne nie będą skompensowane.

Ta i inne jeszcze przyczyny omówione dokładniej w pracy Langa [64] są źródłem często spotykanych w literaturze błędnych wniosków dotyczących piroelektryczności w badanych materiałach.

2.4. Ferroelektryczność

Ferroelektryk to związek o budowie krystalicznej, w którym za pomocą pola elektrycznego odwrócić można wektor polaryzacji spontanicznej. Ferroelektryki są nieliniowymi dielektrykami, co oznacza, że polaryzacja zależy w nieliniowy sposób od natężenia pola elektrycznego przyłożonego z zewnątrz do kryształu. Wyrazem tej zależności jest pętla histerezy dielektrycznej, typowa dla wszystkich ciał o tej własności. Wiąże się ona z inną charakterystyczną cechą ferroelektryków - domenami, czyli obszarami w których polaryzacja spontaniczna ma jeden określony kierunek.

2.4.1. Klasyfikacja ferroelektryków

Klasyfikacja związków wykazujących zjawisko ferroelektryczności natrafia na poważne trudności wynikające ze złożonego charakteru zjawisk fizycznych występujących w tych materiałach. O możliwym podziale kryształów ferroelektrycznych na poszczególne grupy decydują ich własności strukturalne, jedno- lub wielokierunkowość ich polaryzacji spontanicznej, symetria krystalograficzna w fazie paraelektrycznej (tj. w fazie która nie należy do polarnych klas symetrii), charakter przejścia fazowego lub też rząd wielkości stałej Curie-Weissa [65].

Według pierwszego z tych kryteriów, wszystkie znane ferroelektryki podzielić można na dwie grupy, z których pierwsza zawiera wiązania wodorowe w strukturze krystalicznej (sól Seignette'a ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kwaśny fosforan potasu (KH_2PO_4 , w skrócie KDP), siarczan trójglicyny [$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, w skrócie TGS]) i inne), a druga opiera się na istnieniu momentów dipolowych związanych z jonami (BaTiO_3 , KNbO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, PbNb_2O_6 , PbTa_2O_6) i inne.

Ze względu na liczbę możliwych kierunków ich polaryzacji spontanicznej kryształy ferroelektryczne dzieli się na dwie grupy:

- ferroelektryki o własnościach ferroelektrycznych tylko w jednym kierunku (sól Seignette'a, KDP, TGS i inne),
- ferroelektryki o dwóch lub więcej możliwych kierunkach polaryzacji spontanicznej (BaTiO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ itp.).

Kolejny możliwy podział wiąże się z symetrią krystalograficzną fazy paraelektrycznej, może ona być dwójaka:

- z centrum symetrii (BaTiO_3 , TGS, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$),
- bez centrum symetrii (KDP, sól Seignette'a).

Ze względu na charakter przejścia fazowego dzieli się kryształy na takie w których charakter przejścia określić można mianem porządek - nieporządek (KDP, TGS) i takie w których przejście fazowe związane jest z przesunięciem jonów w sieci krystalicznej (BaTiO_3).

Stosowana jest też klasyfikacja ferroelektryków ze względu na wielkość stałej Curie (patrz rozdział 2.4.2): jedna grupa kryształów charakteryzuje się stałą Curie rzędu 10^3K a druga - rzędu 10^5K .

Zaprezentowana klasyfikacja miała na celu wskazanie na szereg istotnych różnic między ferroelektrykami co ma istotne znaczenie w poznawaniu i badaniu nowych materiałów ferroelektrycznych. Nie może ona być stosowana w sposób generalny ze względu na nie zawsze prostą naturę obserwowanych w ferroelektrykach zjawisk.

2.4.2. Teoria ferroelektryczności - krótka charakterystyka metod opisu zjawiska

Teoretyczny opis ferroelektryczności jest problemem trudnym, udaje się budować modelowe teorie opisujące poprawnie wybrany związek ferroelektryczny jednak ogólna teoria zjawiska, tłumacząca wszystkie fakty doświadczalne, jak dotąd nie istnieje. Przegląd istniejących teorii znaleźć można w podstawowych

książkach z tego działu fizyki [65-68]. Podzielić je można na dwie zasadnicze grupy. Do pierwszej należą teorie fenomenologiczne, które nie zakładają żadnego konkretnego modelu atomowego, lecz na podstawie rozważań termodynamicznych ustalają relacje między wielkościami fizycznymi charakteryzującymi ferroelektryk. Do drugiej grupy należą teorie modelowe, które zakładają określony model atomowy, ważny jedynie dla poszczególnego przypadku, gdyż struktury różnych ferroelektryków różnią się zasadniczo między sobą.

Teoria termodynamiczna rozwinięta przez Mullera [69], Cady'ego [1], Devonshire'a [70,71] i Landaua [72] zwana teorią Landaua-Devonshire'a opisuje przejścia fazowe w ferroelektrykach rozważając zależności termodynamicznych funkcji stanu kryształu - entalpii swobodnej G , energii wewnętrznej U lub entalpii H - od temperatury.

Przy opisie procesów związanych z polaryzacją spontaniczną wygodnie jest rozpatrywać entalpię swobodną w funkcji temperatury, polaryzacji i deformacji. Różniczkę zupełną entalpii swobodnej można zatem zapisać w postaci:

$$dG = -SdT + \sum_{ij} \sigma_{ij} d\eta_{ij} + E_m dP_m \quad (2.25)$$

W teorii Landaua-Devonshire'a swobodną entalpię przedstawia się w postaci szeregu potęgowego P_i oraz η_{ij} a wpływ temperatury uwzględnia się uzależniając od niej współczynniki rozwinięcia. Zakładając, że deformacje rozpatrywane są względem równowagowego stanu kryształu w nieobecności zewnętrznych naprężeń mechanicznych, otrzymuje się następujące wyrażenie na entalpię swobodną kryształu:

$$\begin{aligned}
 G(T, \eta, P) = & G_0(T) + \frac{1}{2} \chi_{ij}^{\epsilon}(T) P_i P_j + \frac{1}{3} \omega_{ijk}^{\epsilon} P_i P_j P_k + \\
 & + \frac{1}{4} \xi_{ijkl}^{\epsilon} P_i P_j P_k P_l + \frac{1}{5} \psi_{ijklm}^{\epsilon} P_i P_j P_k P_l P_m + \\
 & + \frac{1}{6} \zeta_{ijklmn}^{\epsilon} P_i P_j P_k P_l P_m P_n + \frac{1}{2} c_{ijkl}^P \eta_{ij} \eta_{kl} + d_{ijk} \eta_{ij} P_k + \\
 & + \frac{1}{2} Q_{ijkl} \eta_{ij} P_k P_l + \dots
 \end{aligned} \quad (2.26)$$

W powyższym równaniu $G_0(T)$ oznacza entalpię swobodną kryształu przy $P = 0$ i $\eta_{ij} = 0$, Q_{ijkl} jest tensorem stałych elektrostrykcyjnych, natomiast χ_{ij}^{ϵ} - definiowaną już uprzednio odwrotnością przenikalności elektrycznej, dla której przyjmuje się następującą zależność od temperatury:

$$\chi_{ij} = \frac{T - T_c}{\epsilon_0 \epsilon^{\epsilon}} \quad , \quad (2.27)$$

przy czym ϵ^{ϵ} oznacza stałą Curie-Weiss a przy $\epsilon_{ij} = 0$.

Z ogólnej postaci rozwinięcia entalpii swobodnej w określonych warunkach brzegowych, drogą obliczania pochodnych cząstkowych G , otrzymać można szereg interesujących informacji dotyczących anomalnego zachowania się niektórych wielkości fizycznych w pobliżu temperatury przejścia fazowego.

Zagadnienie opisu upraszcza się radykalnie w przypadku, gdy ma się do czynienia z ferroelektrycznymi materiałami o jednokierunkowej polaryzacji spontanicznej. Jeśli entalpia swobodna rozwinięta jest w szereg potęgowej polaryzacji (przy naprężeniach ϵ_{ij} równych zeru) w rozwinięciu wystąpią tylko wyrazy z parzystymi potęgami P , ponieważ entalpia swobodna

jest niezmiennicza względem zwrotu polaryzacji:

$$G(T,P) = G_0(T) + \frac{1}{2} a(T)P^2 + \frac{1}{4} bP^4 + \frac{1}{6} cP^6 + \dots \quad (2.28)$$

Równowagową wartością polaryzacji jest ta, która minimalizuje funkcję $G(T,P)$. W nieobecności zewnętrznego pola elektrycznego spełniona jest równość:

$$E = \frac{\partial G}{\partial P} = 0 = a(T)P + bP^3 + cP^5. \quad (2.29)$$

Założmy, że zależność współczynnika $a(T)$ ma postać:

$$a(T) = \gamma (T - T_c), \quad (2.30)$$

gdzie γ oznacza stałą. Jeśli b i c są dodatnie, dla temperatur większych od temperatury przejścia fazowego T_c jedynym rzeczywistym rozwiązaniem dla P jest $P = 0$, natomiast dla temperatur spełniających warunek $T < T_c$ wartość polaryzacji spontanicznej będzie określona przez wzór:

$$P = [\gamma (T_c - T)/b]^{1/2} \quad (2.31)$$

Temperatura T_c nazywana jest temperaturą Curie. Przejście fazowe w T_c jest przejściem drugiego rodzaju, ponieważ P dąży do zera gdy temperatura zbliża się do temperatury Curie. Założenie ujemnej wartości stałej b i dodatniej wartości stałej c we wzorze (2.29) opisuje w punkcie Curie przejście fazowe pierwszego rodzaju tzn. P jest w tym punkcie nieciągłe.

Na podstawie teorii Devonshire'a można przewidzieć zachowanie się ferroelektryka w obszarze przejścia fazowego, a także wpływ zewnętrznych pól (elektrycznego, naprężeń) na zachowanie się polaryzacji spontanicznej.

W powyższej teorii zakłada się, że entalpia swobodna jest określona całkowicie przez polaryzację. W ostatnich latach stwierdzono jednak, że istnieje także inna klasa ferroelektryków tzw. niewłaściwych, w których główny wkład do entalpii swobodnej pochodzi z innego źródła, mianowicie z krótko-zasięgowej korelacji molekuł [66]. W tej klasie materiałów orientacja dipoli jest określona oddziaływaniem innego typu niż dalekozasięgowe oddziaływania dipolowe, decydujące o zachowaniu się 'klasycznych' ferroelektryków. W najprostszej postaci entalpię swobodną dla omawianego przypadku zapisać można jako:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}a(T)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{2}cP^2 - d\theta P \quad (2.32)$$

gdzie θ jest parametrem orientacji molekuly. Wyrażenie to zostało zapisane w takiej postaci przy założeniu, że P i θ charakteryzują się tą samą symetrią.

Odmiennym sposobem opisu ferroelektryczności jest tzw. koncepcja miękkiego modu (ang. soft mode) Cochran [73] i Andersona [74]. Według tej koncepcji, cechą charakterystyczną ferroelektryków jest występowanie w nich wzbudzeń kolektywnych, których energia i czasy życia silnie zależą od temperatury [66,75]. W ferroelektrykach są to wzbudzenia o wektorze falowym $\underline{k} = 0$. Przejście fazowe spowodowane jest niestabilnością kryształu względem miękkich modów. W określonej temperaturze następuje kondensacja wzbudzeń kolektywnych, która pociąga za sobą przebudowę struktury kryształu i pojawienie się uporządkowania dalekiego zasięgu. W ferroelektrykach, w których przejście fazowe związane jest z przemieszczeniem jonów, (tzw. ferroelektrykach typu przesunięcia) gdzie

anharmonizm drgań atomów jest stosunkowo słaby, miękkimi modami są polarne fonony optyczne. W ferroelektrykach typu porządek - nieporządek, w których przejście fazowe wiąże się z uporządkowaniem protonów w wiąźaniach wodorowych (proton porusza się w silnie anharmonicznym potencjale z dwoma minimumami), krytycznymi wzbudzeniami kolektywnymi są fale pseudo-spinowe - bodiony (od ang. bonding - wiązanie) lub stany związane bodionów i fononów. W kryształach, w których istotną rolę odgrywa tunelowanie protonów (KDP) miękkie mody mają charakter rezonansowy, natomiast w ich deuterowanych odmianach (efekt tunelowania słaby) - charakter relaksacyjny.

Najważniejsze teorie modelowe zostały opracowane w celu opisu zjawiska ferroelektryczności występującego w BaTiO_3 . Należą do nich teorie podane przez Slatęra [76], Masona i Matthiasa [77] oraz Janyesa [78]. Teorię jednoosiowych ferroelektryków opracowali Larkin i Chmielnickij [79] oraz Aharony [80].

2.4.3. Własności kryształów ferroelektrycznych i metody ich badań

W swej fazie ferroelektrycznej kryształy ferroelektryczne podzielone są na domeny. Kryształ jednodomenowy jest niestabilny energetycznie, przez podział na wiele obszarów domenowych osiąga stan równowagi. Równowaga ta wynika z faktu, że zachodzi kompensacja efektów energetycznych związanych z objętością domen i efektów związanych z energią powierzchniową ścian międzydomenowych (grubość tych ścian szacuje się na kilka stałych sieciowych). Podział kryształu

na domeny umożliwia łatwiejsze skompensowanie polaryzacji spontanicznej przez wolne ładunki znajdujące się na powierzchni kryształu. Charakter struktury domenowej i orientacja domen ferroelektrycznych zależą od grupy punktowej kryształu. W ferroelektrykach jednokierunkowych występują domeny antyrównoległe (zwane domenami 180°), natomiast w ferroelektrykach wielokierunkowych występują domeny 90° , 60° i inne. Strukturę domenową obserwować można metodami optycznymi za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego [81] lub za pomocą mikroskopu elektronowego [82], ujawniać metodami trawienia [83], naładowanych proszków, elektroluminescencji, dyfrakcji promieni rentgenowskich oraz promieni γ [84]. Większość z wymienionych metod pozwala na jednoczesne badanie kinetyki ściągania domenowych pod wpływem przyłożonego do kryształu stałego pola elektrycznego lub zmian temperatury.

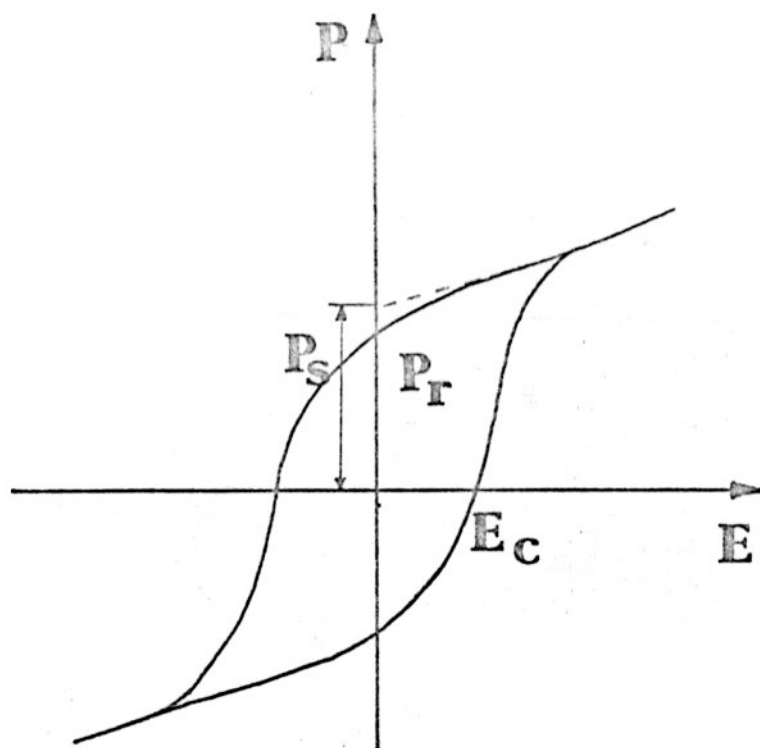
Obecność domen ferroelektrycznych w kryształach powoduje wystąpienie histerezy dielektrycznej. Rys.1 przedstawia typową pętlę histerezy, tj. zależność polaryzacji P kryształu ferroelektrycznego od zewnętrznego pola elektrycznego E .

Pętlę histerezy dielektrycznej mierzy się metodą Sawyera-Towera udoskonaloną przez Diamanta, Drencka i Pepinsky'ego [85].

Badania przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury wskazują, że składowa ϵ równoległa do kierunku osi polarnej osiąga w punkcie Curie największą wartość. W fazie paraelektrycznej składowa ta jest opisana prawem Curie-Weissa:

$$\epsilon_p = \frac{C}{T - T_0} \quad (2.33)$$

w którym T_0 oznacza temperaturę Curie-Weissa.



Rys.1. Pętla histerezy dielektrycznej ferroelektryka.

E_c oznacza pole koercji, tj. pole przy którym $P = 0$,
 P_s oznacza polaryzację spontaniczną natomiast P_r -
 polaryzację szczątkową.

Przecięcie prostej $\epsilon_p^{-1}(T)$ z osią temperatur wyznacza temperaturę T_0 , która w przypadku przejścia fazowego pierwszego rodzaju nie pokrywa się z temperaturą Curie T_c . W ferroelektrykach wykazujących przejście fazowe drugiego rodzaju, obie temperatury są sobie równe, $T_0 = T_c$.

Badania procesów przepolaryzowania ferroelektryków [86,87] dają informacje o ruchliwości ścianek domenowych oraz o niektórych procesach związanych z nukleacją domen.

Stwierdzono, że większość własności elektrycznych a nawet mechanicznych ferroelektryków zmienia się w czasie. Zjawisko to, które przyjęto nazywać starzeniem się ferroelektryka [88],

łączy się z pojawieniem się w kryształach tzw. polaryzowalności skierowanej. Procesy odwrotne, prowadzące do symetryzacji polaryzowalności nazywamy odmładzaniem ferroelektryka (np. ogrzanie do temperatury wyższej od punktu Curie i przetrzymanie w niej kryształu przez pewien czas).

Oprócz wymienionych wyżej własności, charakterystycznych wyłącznie dla stanu ferroelektrycznego, intensywnym badaniom poddaje się także i inne wielkości, takie jak ciepło właściwe, rozszerzalność termiczną, współczynniki sprężystości, współczynniki piezo- i piroelektryczne oraz współczynniki załamania światła. Liczne badania, zgodnie zresztą z teoretycznymi przewidywaniami, potwierdzają istnienie anomalnego zachowania się niektórych z nich w obszarze ferroelektrycznego przejścia fazowego. Te i inne badania tworzą pełen obraz własności kryształów ferroelektrycznych, jednakże postęp teorii sprawia, że wymagania wobec doświadczenia ciągle rosną. Niezbędne zaczynają być precyzyjne badania rozmaitych własności jednocześnie tzn. w trakcie jednego cyklu pomiarowego, na tej samej próbce i w tych samych warunkach. Umożliwia to uniknięcie przypadkowych różnic w jakości badanych materiałów, 'historii' próbki i wielu innych czynników mających wpływ na przebieg eksperymentu.

2.5. Piezoelektryczność, piroelektryczność

i ferroelektryczność materiałów organicznych

Liczba znanych związków organicznych wielokrotnie przewyższa liczbę związków nieorganicznych. Wydzielmy ze związków organicznych trzy ważne z wielu względów grupy:

- a) kryształy molekularne,
- b) ciekłe kryształy,
- c) polimery.

Wymienione grupy są obecnie bardzo intensywnie badane ale można stwierdzić, że olbrzymi rozwój badań tych materiałów dopiero nastąpi. Świadczy o tym progresja liczby prac publikowanych w literaturze światowej, dotyczących wymienionych grup materiałów.

Kryształy molekularne stanowią obszerną grupę ciał stałych zbudowanych przeważnie z cząsteczek organicznych. Cząsteczki w takich kryształach powiązane są między sobą słabymi siłami van der Waalsa (patrz np. [89]) lub wiązaniami wodorowymi co warunkuje wiele ich własności. Są to na ogół materiały miękkie, topią się z reguły poniżej 500 K. Moduły sprężystości molekularnych kryształów są zwykle o rząd niższe niż w innych kryształach, a współczynniki rozszerzalności termicznej - o rząd wyższe. Większość kryształów molekularnych należy do układu trójskośnego, jednoskośnego lub ortorombowego. O strukturze, w której krystalizuje dany związek, decyduje zasada najgęstszego upakowania oraz charakter sił wiążących. Grupą o najgęstszym upakowaniu dla wszystkich

molekuł (oprócz molekuł aktywnych optycznie) jest centrosymetryczna grupa $P2_1/c$, należy do niej ok. 58% wszystkich zbadanych kryształów utworzonych z cząsteczek zawierających środki symetrii i ponad 30% kryształów zbudowanych z niecentrosymetrycznych cząsteczek [89]. Optycznie aktywne cząsteczki krystalizują najczęściej w grupie $P2_12_12_1$ lub w grupie $P2_1$. Można się spodziewać, że zjawisko piezoelektryczności powinno być obserwowane w wielu kryształach molekularnych zbudowanych z cząsteczek niecentrosymetrycznych jednakże, ciągle jeszcze niewielka liczba kryształów została przebadana pod tym względem. Kryształy molekularne wykorzystywane są szeroko w optyce nieliniowej, a jak łatwo można wykazać, optycznie aktywne mogą być tylko kryształy piezoelektryczne. W optyce nieliniowej wykorzystuje się między innymi takie organiczne piezoelektryki jak m-nitroanilinę ($Pbc2_1$) [91], rezorcynę ($Pbn2_1$) [92], m-dwunitrobenzen ($Pbn2_1$), m-dwujodobenzen ($Cmc2$) i wiele innych wymienionych w książce [90].

Przedstawicielem kryształów molekularnych wykazujących efekt piroelektryczny jest sacharoza [93]. Efekt ten nie był jednak zbyt często badany w tej klasie ciał stałych.

Najciekawszym, lecz jednocześnie najrzadziej spotykanym zjawiskiem w kryształach molekularnych, jest zjawisko ferroelektryczności. Zaobserwowano je w tiomoczniku $SC(NH_2)_2$ [94], który jest ferroelektrykiem poniżej 169 K a krystalizuje w grupie ($P2_1ma$). Shiozaki [95], Mac Kenzie [96], Moudden i współpracownicy [97] zaobserwowali w obszarze temperatur 169-202 K istnienie tzw. struktury zmodulowanej.

W 1973 roku odkryto nowy ferroelektryczny organiczny kryształ molekularny - tanan ($C_9H_{18}NO$) [103, 104]. Tanan ma przemianę fazową ferroelastyczno-ferroelektryczną w 290,5 K. Zjawisko ferroelastyczności zaobserwowano również w kwasie kwadratowym ($C_4H_2O_4$) [98-102] mającym przejście z fazy o grupie przestrzennej $P2_1/m$ do fazy o grupie $I4m$ w temperaturze 373 K.

Dane na temat innych ferroelektrycznych kryształów organicznych można znaleźć w 105, 106.

Piezoelektryczne i piroelektryczne polimery [107] są podgrupą bardziej ogólnej klasy materiałów - elektretów. Piezoelektryczność w polimerach omówiona została szczegółowo w pracach Hayakawy i Wady [108], Broadhursta i współpracowników [109] oraz Mopsika i Broadhursta [110]. Największe praktyczne znaczenie mają: polichlorek winylu (PVC), polifluorek winylu (PVF), polifluorek winylidenu (PVF_2) oraz kopolimer czterofluoroetyleny z fluorkiem winylidenu (PVF_2 -TFE). W trakcie badań tych materiałów okazało się, że PVF_2 wykazuje dużo większy współczynnik piezoelektryczny [111] i piroelektryczny [112] niż inne polimery. Było to przyczyną ukazania się licznych prac zarówno doświadczalnych jak i teoretycznych tłumaczących obserwowane efekty [113-117]. Już w 1977 roku zaobserwowano ferroelektryczność w PVF_2 [118] a rok później - w kopolimerze PVF_2 - TFE [119]. Wielkości współczynników piroelektrycznych i piezoelektrycznych w polimerach są mniejsze niż w ferroelektrycznych kryształach nieorganicznych, jednakże łatwość syntezy polimerów a przede wszystkim wygoda w ich użyciu w rozmaitych urządzeniach wyko-

rzystujących ich elektryczne własności sprawiły, że polimery znalazły szerokie zastosowanie w praktyce [107].

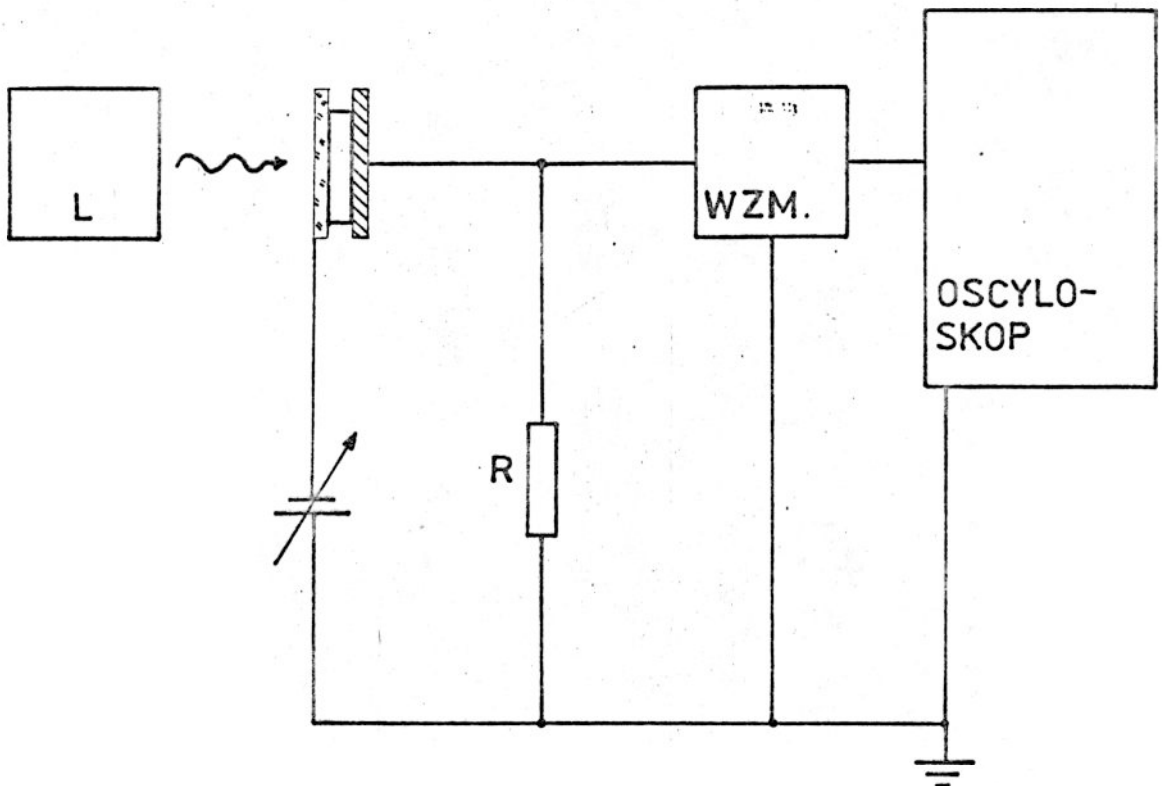
Ciekłe kryształy stanowią bardzo interesującą grupę związków organicznych charakteryzującą się uporządkowaniem jedno- lub dwuwymiarowym. W 1973 roku McMillan [120] zaproponował mikroskopowy model ferroelektryczności w ciekłych kryształach a już w 1975 Meyer i współpracownicy [121] potwierdzili eksperymentalnie istnienie ferroelektryczności w smektycznej C fazie ciekłego kryształu. Ferroelektryczność w ciekłych kryształach omówiona została głębiej w przeglądowym artykule Meyera [122].

Wiadomo już, że piezoelektryczność, piroelektryczność i ferroelektryczność występuje w rozmaitych układach związków organicznych i interesującym będzie poszukiwanie tych zjawisk w układach biologicznie czynnych [123].

3. OPIS APARATURY POMIAROWEJ UŻYWANEJ W METODZIE INDUKOWANYCH TERMICZNIE OSCYLACJI PIEZOELEKTRYCZNYCH

3.1. Zasada pomiaru

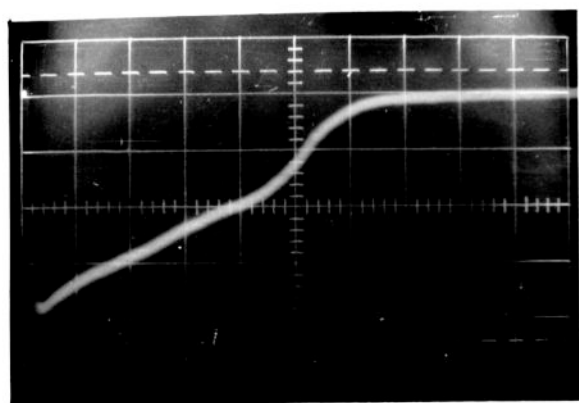
Zjawisko indukowanych termicznie oscylacji piezoelektrycznych (ITOP) zostało zaobserwowane podczas prób pomiaru ruchliwości unoszenia nośników ładunku w kryształach molekularnych metodą czasu przelotu [124,125].



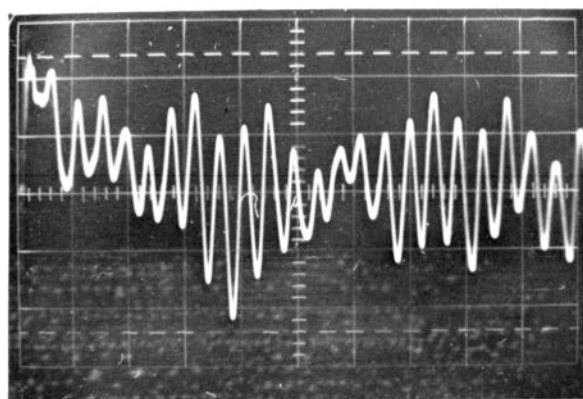
Rys.2. Schemat ilustrujący zasadę działania aparatury do pomiaru ruchliwości unoszenia nośników metodą czasu przelotu.

W metodzie tej, dielektryczną próbkę umieszcza się między dwiema elektrodami, z których jedna jest przepuszczalna dla światła, polaryzuje stałym w czasie napięciem a następnie oświetla jedną z powierzchni próbki krótkotrwałym silnie absorbowanym impulsem światła. Jeżeli badany dielektryk jest fotoprzewodnikiem, następuje w cienkiej warstwie powierzchniowej wytworzenie elektronów i dziur. Nośniki jednego ze znaków zostają natychmiast zubożone na elektrodzie, natomiast nośniki znaku przeciwnego poruszają się w kierunku nieoświetlonej elektrody. Wskutek tego w obwodzie zewnętrznym badanego kondensatora (próba między elektrodami) wyindukowany zostaje prąd, który po wzmocnieniu rejestrowany jest na ekranie oscyloskopu. W momencie gdy poruszające się w objętości próbki nośniki zaczną docierać do tylnej elektrody, obserwuje się spadek prądu (patrz rys.3 a), a czas który upłynął od momentu generacji nośników do chwili gdy osiągną one tylną elektrodę nazywany jest czasem przelotu. Typowy kształt sygnału obserwowanego w omówionym sposobie pomiaru pokazano na rys. 3a. Jeśli dielektryk nie jest fotoprzewodnikiem, nie powinno zaobserwować się sygnału prądowego, a jedynie poziomą linię.

Zjawisko indukowanych termicznie oscylacji piezoelektrycznych zaobserwowano przy użyciu identycznej, jak przedstawiona na rys.2 , aparatury w molekularnym kryształ kompleksu z przeniesieniem ładunku karbazol-trójnitrobenzen (w skrócie K-TNB). Sygnał zaobserwowany w tym przypadku pokazano na rys. 3b. Jak widać, są to oscylacje prądu o dość nieregularnych kształtach.



a)



b)

Rys.3. Kształt impulsów prądowych uzyskanych na aparaturze do pomiaru czasu przelotu w antracenie (a) oraz w kompleksie K-TNB (b).

Forma tego sygnału różniła się w sposób jakościowy od formy wszystkich sygnałów zaobserwowanych w innych materiałach. W żadnej, spośród kilkudziesięciu znanych autorowi pracach traktujących o pomiarze ruchliwości nośników metodą omówioną wyżej, nie spotkano podobnego sygnału. Nie powiodły się też próby racjonalnego wytłumaczenia go, przy założeniu wyłącznie nośnikowego mechanizmu.

Dalsze badania doprowadziły do wyjaśnienia obserwowanego efektu i pozwoliły stwierdzić, że za kształt impulsu odpowiedzialny jest efekt piezoelektryczny.

Spróbujmy podać wyjaśnienie obserwowanego kształtu impulsu przy założeniu, że próbka posiada własności piezoelek-

tryczne. Umieścimy więc próbkę piezoelektryczną między dwiema elektrodami z których jedna jest przepuszczalna dla światła i oświetlmy krótkotrwałym impulsem. Część padającego na próbkę światła zostanie zaobserwowana w cienkiej przypowierzchniowej warstwie. Jeśli kanały przejść bezpromienistych są aktywne, wówczas zaobserwowana energia przekształci się w ciepło.* / Spowoduje to gwałtowny lokalny wzrost temperatury warstwy powierzchniowej, która dążąc do rozszerzenia, wytworzy stan naprężenia. Niejednorodne pole naprężeń, powstałe praktycznie w chwili błysku, stanie się źródłem fali akustycznej, która rozchodzić się zacznie w materiale. Po pewnym czasie na skutek odbić fal akustycznych od ścianek próbki i ich wzajemnej interferencji powstanie fala stojąca tłumiona. Z każdą falą mechaniczną rozchodzącą się w ośrodku piezoelektrycznym, na zasadzie efektu piezoelektrycznego, sprzężone jest rozchodzenie się fal elektromagnetycznych i pojawienie się odpowiednich pól elektrostatycznych. Na elektrodach w rytm drgań próbki będą pojawiać się na przemian ładunki znaku plus i minus, w rezultacie w obwodzie zewnętrznym wystąpią więc oscylacje prądu ($i = \frac{dP}{dt}$) o okresie równym okresowi drgań mechanicznych próbki. Na skutek tłumienia drgań mechanicznych oscylacje prądu także będą tłumione.

Przegląd literatury z zakresu piezo-, piro- i ferrielektryczności pozwala stwierdzić, że efekt podobny do opisanego wyżej został zaobserwowany wcześniej przez Coopera [126], Glassa i Abramsa [127] oraz Simhony'ego i Bassa [128].

* / Jak to będzie pokazane dalej, ogrzanie próbki może także nastąpić, jeżeli błysk światła zostanie zaabsorbowany przez cienką warstwę metalu, nałożoną na próbkę.

Obserwowany był on jednak na odmiennej aparaturze w materiałach piroelektrycznych w trakcie impulsowego badania efektu piroelektrycznego. Efekt oscylacji piezoelektrycznych pozostawał na uboczu zainteresowań wyżej wymienionych autorów, gdyż przeszkadzał w obserwacji prądu piroelektrycznego i czyniono nawet próby jego tłumienia lub odcinania na drodze elektronicznej.

3.2. Stanowisko pomiarowe - opis i dane techniczne

Wykorzystana w pomiarach aparatura wykonana została przez dr Z.Zboińskiego w Zakładzie Chemii Fizycznej Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej i opisana szczegółowo w pracach [129,130]. Zostaje ona jednak wykorzystana do pomiaru jakościowo innych zjawisk, ponadto zaś w ciągu ponad sześciu lat od jej ustawienia wprowadzono istotne zmiany, co usprawiedliwia ponowne zamieszczenie jej opisu w tej pracy.

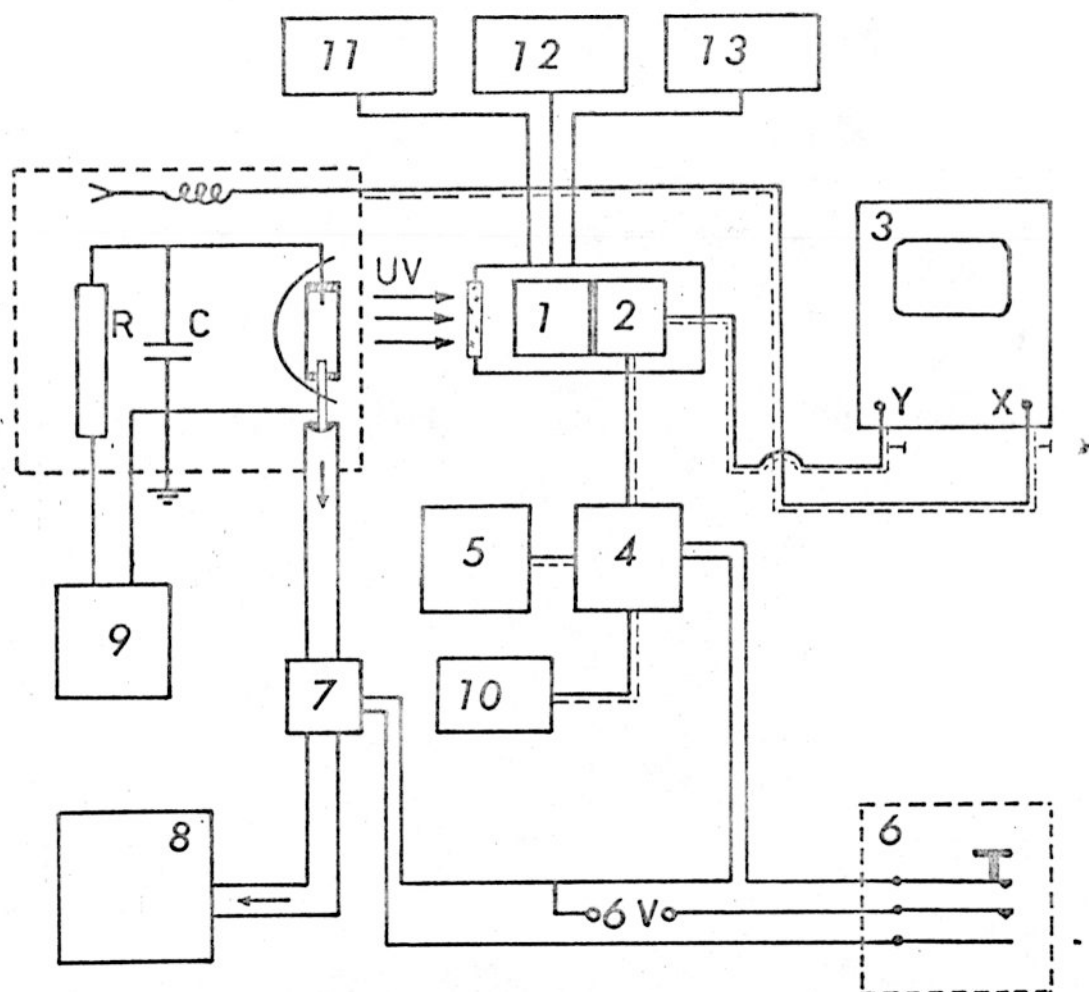
Zasadniczą część aparatury stanowi komora pomiarowa (rys.4) połączona bezpośrednio z szerokopasmowym wzmacniaczem. Część przednia komory zaopatrzona jest w okienko z filtrem, przepuszczającym promieniowanie o energiach fotonów mniejszych niż 4,7 eV. Ma to na celu uniknięcie emisji elektronów z elektrod pod wpływem krótkofalowej części promieniowania lampy błyskowej.

W celu umożliwienia pomiarów drgań rezonansowych wykonano specjalny uchwyt umożliwiający precyzyjne mocowanie re-

zonatorów w węzłach drgań w powtarzalny sposób, z zapewnieniem minimalnego tylko docisku doprowadzeń do powierzchni elektrod drgających elementów. Uchwyt ten, zbudowany między innymi ze sprężystych drucików o grubości 0,1 mm, pokazano na rys.5.

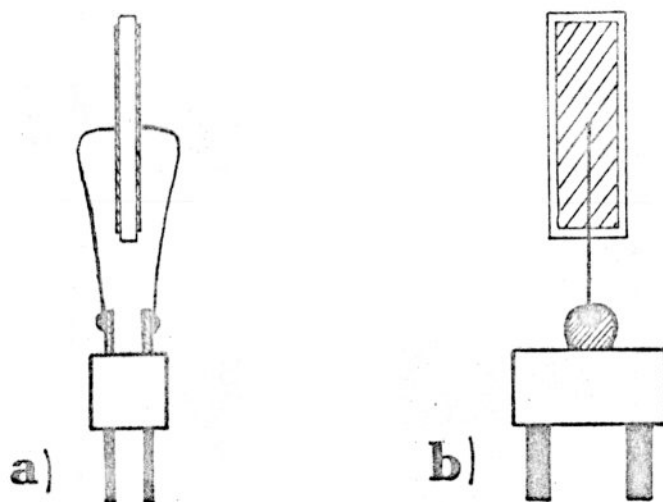
Napięcie elektryczne polaryzujące próbkę podawane jest z zasilacza (ZWN-41) przez układ mostkowy i filtr RC zmniejszający ewentualne tętnienia napięcia. Istnieje więc możliwość pracy przy napięciach z zakresu (-4 kV, +4 kV). Wzmocnienia impulsów prądu dokonuje się za pomocą szerokopasmowego wzmacniacza tranzystorowego [131] o pięciu zakresach pomiarowych z układem kompensacji szkodliwej pojemności wejściowej. Współczynnik wzmocnienia napięciowego wzmacniacza wynosi dla wszystkich zakresów ok. 20, zaś prąd szumów od $2 \cdot 10^{-10}$ A do $1 \cdot 10^{-9}$ A. Czułość prądowa przy pomiarowych częstościach 0,3 MHz wynosi $2,5 \cdot 10^{-9}$ A.

Wzmocniony sygnał podawany jest kablem koncentrycznym na wejście Y oscyloskopu (OS-150 A). Źródło impulsu świetlnego stanowi specjalnej konstrukcji lampa błyskowa pokazana schematycznie na rysunku 4. Kapilara kwarcowa o średnicy wewnętrznej około 3 mm pełniąc rolę lampy ma wklejone do wewnątrz dwie elektrody, z których górna jest pręt stalowy a dolna igłą od strzykawki lekarskiej. Elektrody te są połączone z niskoindukcyjnym kondensatorem o pojemności 44 nF, który jest ładowany do napięcia około 10 kV. Ze względu na dość dużą odległość między elektrodami (12-20 mm) wyładowanie lampy nie następuje samorzutnie, można je wywołać przez obniżenie ciśnienia w kapilarze.



Rys.4. Schemat opisanego w tekście układu pomiarowego:

1 - komora pomiarowa, 2 - wzmacniacz, 3 - oscyloskop,
 4 - mostek potencjometryczny, filtr napięcia i prze-
 kaźnik włączający napięcie na próbkę, 5 - zasilacz wy-
 sokiego napięcia, 6 - klucz, 7 - zawór elektromagne-
 tyczny, 8 - pompa próżniowa, 9 - miernik izolacji
 (P-435) 10 kV, 10 - woltomierz cyfrowy (V-435) ,
 11 - układ pomiaru temperatury, 12 - termostat, układ
 grzania, 13 - układ chłodzenia, naczynie Dewara.



Rys.5. Uchwyt pomiarowy do badania drgań rezonansowych rezonatorów piezoelektrycznych w dwóch rzutach: z boku (a) i z przodu (b).

Zawór magnetyczny, otwierany za pomocą klucza, łączy kapilarę z pracującą pompą próżniową. Pozostałe zestyki klucza służą do podawania napięcia na próbkę.

Związane z wyładowaniem lampy zaburzenie elektromagnetyczne indukuje w cewce o niewielkiej indukcyjności sygnał potrzebny do wyzwolenia podstawy czasu oscyloskopu. Czas narostu błysku lampy jest mniejszy od $1 \mu s$. Całkowita energia lampy jest rzędu $1 J$, natomiast efektywna moc błysku w miejscu gdzie znajduje się próbka szacowana jest na $10^4 W/cm^2$.

Stalowa osłona zewnętrzna komory pomiarowej stanowi układ próżnioszczelny, spełniając zarazem rolę ekranu elektrycznego. Pracę w temperaturach wyższych od pokojowej

umożliwia wymuszony obieg ogrzewanego w termostacie oleju, niższe temperatury osiągane są dzięki regulowanemu przepływowi zimnych par azotu wrzącego w naczyniu Dewara. Układ zapewnia ciągłą regulację temperatury w zakresie 200-400 K z dokładnością $\pm 0,5$ K. Pomiaru temperatury dokonywano przez pomiar siły termoelektrycznej termopary miedź-konstantan za pomocą miliwoltomierza cyfrowego V-530.

Stwierdzono na drodze doświadczalnej, że różnica temperatur w miejscu komory pomiarowej gdzie zamocowana jest próbka i w miejscu zamocowania końcówki termopary pomiarowej nie przekraczała 0,5 K w warunkach powolnych zmian temperatury. Powtarzalność natężenia światła lampy błyskowej w warunkach standardowych pomiarów oszacowano na $\pm 5\%$.

4. ANALIZA METODY INDUKOWANYCH TERMICZNIE OSCYLACJI PIEZOELEKTRYCZNYCH

Rozdział ten poświęcony będzie dokładnemu omówieniu metody ITOP ze szczególnym uwzględnieniem sposobu wzbudzenia, sposobu detekcji i możliwości pomiaru różnych wielkości fizycznych. Zostanie też przedstawiona krytyczna ocena wad i zalet omawianej metody pomiarowej.

4.1. Zasada wzbudzania drgań

Metoda ITOP różni się od typowej rezonansowej metody pomiaru współczynników sprężystości w piezoelektrykach sposobem pobudzania do drgań piezoelektrycznego rezonatora. Zwykle czyni się to za pomocą pola elektrycznego zmieniającego się z częstotliwością równą częstotliwości rezonansowych drgań własnych rezonatora. W metodzie ITOP pobudzanie do drgań odbywa się za pomocą impulsu światła zaabsorbowanego przez elektrodę nałożoną na próbkę bądź przez samą próbkę, który na skutek procesów omówionych w rozdziale 3.2. staje się przyczyną drgań rezonansowych tłumionych.

Wyróżniamy dwa przypadki:

- a) oświetlona powierzchnia pokryta jest cienką nieprzepuszczalną dla światła warstwą metaliczną,
- b) oświetlona powierzchnia jest naturalną powierzchnią piezoelektryka.

W pierwszym przypadku można założyć, że jednorodny strumień światła padający na warstwę metaliczną jest silnie absorbowany (oczywiście część światła ulega odbiciu i rozproszeniu) i bardzo szybko zamieniony w ciepło. Jeśli metaliczna warstwa jest odpowiednio cienka, to wytworzone w niej ciepło dociera do leżącej pod nią powierzchniowej warstwy materiału z którego wykonany jest rezonator. Tak postawione zagadnienie, przy założeniu dużych wymiarów bocznych rezonatora sprowadzić można do przypadku jednowymiarowego transportu ciepła, w kierunku prostopadłym do oświetlonej płaszczyzny. Równanie opisujące ten proces dla termicznie jednorodnego ośrodka można zapisać następująco [146]:

$$D \frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial x^2} + \frac{R(x,t)}{\rho c} = \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x,t) \quad (4.1)$$

W równaniu tym, x jest współrzędną liniową, $\Phi(x,t)$ jest różnicą temperatury próbki i otoczenia w danym punkcie i w danej chwili t , D , ρ , i c są odpowiednio współczynnikiem dyfuzji termicznej, gęstością materiału i pojemnością cieplną, oraz $R(x,t)$ jest mocą termiczną na jednostkę objętości. Znaleźcie rozwiązanie takiego równania dla przypadku impulsu ciepła o postaci delty Diraca przy zależnych od czasu warunkach brzegowych jest trudne, oszacujemy jednakże szybkość transportu ciepła w takim przypadku.

W wyniku rozważań stanu cieplnego próbki po zaabsorbowaniu przez jej powierzchnię impulsu ciepła można obliczyć czas t_r po którym różnica temperatur między powierzchnią a punktem oddalonym o d od powierzchni zmaleje e razy. Zależność on będzie, jak podano w pracy [127] od przewodności cieplnej k , oraz gęstości ϱ :

$$t_r^{-1} = \frac{k}{\varrho c d^2} \quad (4.2)$$

Korzystając ze wzoru (4.2) obliczyć można na jaką głębokość 'dotrze ciepło' w czasie równym jednemu pełnemu drganiu typowego niskoczęstotliwościowego rezonatora kwarcowego. Załóżmy, że czas ten wynosi 10 μs . Korzystając z danych dla kwarcu zamieszczonych w [132]: $\varrho = 2,65 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, $c = 7,67 \cdot 10^2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $k_{1z} = 6,86 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ otrzymamy $d = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, tj. mniej niż 1% grubości typowej próbki (1 mm).

Z powyższych rozważań wynika ważne stwierdzenie, że generacji fali akustycznej w materiale nie należy łączyć z procesami transportu ciepła ale z tzw. ciśnieniem termicznym, a więc naprężeniem wynikłym z faktu, że temperatura kryształu zmieniona została na tyle szybko, że nie zdążył on rozszerzyć się.

Powstającą w wyniku zmiany temperatury deformację kryształu określić można przy pomocy tensora odkształceń η_{ij} . Gdy w elementarnej objętości kryształu występuje jednakowo mała zmiana temperatury dT , wówczas deformacja jest jednorodna i - jak stwierdzono - wszystkie składowe tensora η_{ij} są proporcjonalne do dT [3]:

$$d\eta_{ij} = \alpha_{ij} dT, \quad (4.3)$$

α_{ij} jest tensorem współczynników rozszerzalności cieplnej. Korzystając z uogólnionego prawa Hooke'a można otrzymać wielkość naprężenia wywołanego zmianą temperatury o dT w warunkach gdy kryształ nie zmienia swego kształtu:

$$d\sigma_{kl} = c_{klij} \alpha_{ij} dT. \quad (4.4)$$

Interesujące byłoby obliczenie naprężeń wywołanych niejednorodnym rozkładem temperatur, powstających w makroskopowym kryształcie. Zagadnienie takie można rozpatrywać w jednym wymiarze jeśli geometria doświadczenia odpowiada warunkom jednorodnego ogrzewania powierzchni kryształu i powierzchnia ta ma wymiary znacznie większe niż grubość kryształu. Wybierzmy x jako odległość liczoną od powierzchni w głąb kryształu. Załóżmy, że w chwilę po zaabsorbowaniu impulsu cieplnego przez kryształ o grubości d , rozkład temperatury dany jest następującym wzorem:

$$\Delta T(x) = \Delta T(0) e^{-x/r} \quad (4.5)$$

we wzorze tym $\Delta T(x)$ oznacza różnicę temperatur w punkcie x i w punkcie oddalonym od powierzchni (położonym w 'zimnej' części kryształu), r jest stałą spełniającą warunek $r \ll d$. Oczywiście, występujące we wzorze (4.4) c_{klij} oraz α_{ij} są także funkcjami temperatury. Jeśli jednak temperatura pomiaru nie jest zbyt bliska temperaturze przejścia fazowego wówczas wielkości te na ogół słabo zależą od temperatury; założmy zatem, że $c_{klij}(T) = \text{const}$ oraz $\alpha_{ij}(T) = \text{const}$. Założmy dodatkowo, że w infinitezymalnie cienkiej warstwie

o grubości dx zachodzą wyłącznie deformacje jednorodne. Proste obliczenia naprężeń powstałych w warstwie o grubości r prowadzą do następującego rezultatu:

$$\sigma_{kl} = c_{klij} \alpha_{ij} \Delta T(0) \left(1 - \frac{1}{e}\right) \quad (4.6)$$

Ze wzoru (4.6) wynika, że naprężenia są proporcjonalne do różnicy temperatur powierzchni i 'zimnej' części kryształu. Równanie (4.6) mocno się skomplikuje jeśli uwzględni się zmiany z temperaturą współczynników sztywności sprężystej i współczynników rozszerzalności termicznej, co jest konieczne w pobliżu temperatury przejścia fazowego.

Przedstawione podejście pomija jeden istotny czynnik - jest nim czas. Rozkład temperatury w kryształach jest funkcją czasu z dwóch względów: zmienia się na skutek transportu ciepła oraz zależy w istotny sposób od postaci funkcji $R(x,t)$ (patrz równanie (4.1)). Rozwiązanie analityczne takiego zagadnienia z uwzględnieniem zależności czasowych nastrocza jednak duże trudności matematyczne.

Korzystając z otrzymanego rezultatu (równ. 4.6) spróbujemy oszacować jak duże zmiany temperatury warstwy powierzchniowej są wymagane by uzyskać wartość prądu piezoelektrycznego obserwowaną w eksperymencie. Posłużmy się w tym przypadku rezonatorem przygotowanym z KDP. Niech rezonator ten ma pole powierzchni oświetlanej $A = 10 \text{ mm}^2$, okres drgań $\tau = 4 \mu\text{s}$ i niech będzie to rezonator o cięciu $\ast/ Z-45^\circ$.

$\ast/$ Pod oznaczeniem $Z-45^\circ$ rozumie się takie wycięcie prostokątnej płytki by leżała ona w płaszczyźnie prostopadłej do osi Z przyjętego prostokątnego układu współrzędnych, a najdłuższa jej krawędź była odchylona od osi X tego układu o kąt 45° . Analogicznie należy rozumieć sformułowania: cięcie $X-45^\circ$ i $Y-45^\circ$.

W przypadku kryształu KDP, który w fazie paraelektrycznej należy do klasy symetrii $\bar{4}2m$ układu tetragonalnego, za oś Z układu współrzędnych wybiera się zgodnie z przyjętą konwencją oś $\bar{4}$. W rezonatorze takim, wzbudzając drgania rozciągania - ściskania długościowego, obserwuje się efekt piezoelektryczny związany wprost z modułem piezoelektrycznym d_{36} tego kryształu. Obserwowana eksperymentalnie wartość prądu piezoelektrycznego wynosi w tym przypadku ok. $5 \cdot 10^{-8} A$, wielkość ładunku indukowanego w tym czasie wyniesie więc $Q \approx 10^{-13} C$. Znając pole powierzchni kryształu prostopadłej do osi Z obliczyć można wielkość polaryzacji P_3 , wynosi ona $10^{-8} C/m^2$. Polaryzacja ta związana jest z naprężeniem rozciągającym G'_1 w kierunku* [110]. Korzystając z równań (2.6) i (4.6) otrzymujemy:

$$P_3 = \frac{d_{36}}{2} \cdot G'_1 = \frac{d_{36}}{2} \cdot \frac{1}{4}(c_{11} + c_{12} + 2c_{66}) \alpha_{11} \left(1 - \frac{1}{6}\right) \Delta T \quad (4.7)$$

Podstawiając do powyższego równania odpowiednie wartości liczbowe, które dla KDP wynoszą [133]: $d_{36} = 20,9 \cdot 10^{-12} CN^{-1}$, $c_{11} = 8,0 \cdot 10^{10} Nm^{-2}$, $c_{12} = 3,4 \cdot 10^{10} Nm^{-2}$, $c_{66} = 0,61 \cdot 10^{10} Nm^{-2}$ oraz $\alpha_{11} = 26,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, obliczyć można wielkość ΔT , która w tym przypadku wynosi $1,8 \cdot 10^{-3} K$. Stąd wniosek, że wystarczy zmiana temperatury warstwy powierzchniowej o setne czy tysięczne części stopnia by w eksperymencie ITOP obserwować łatwo mierzalne oscylacje prądów piezoelektrycznych.

Wróćmy teraz do drugiego z przypadków wspomnianych na początku rozdziału 4.1 - przypadku gdy światło absorbowane jest nie przez elektrodę metaliczną lecz w objętości badanego ma-

*/ Symbol kierunku [110] oznacza w tym przypadku oraz we wszystkich innych występujących dalej, kierunek względem obranego układu współrzędnych XYZ, a nie kierunek krystalograficzny. Notacja taka używana jest powszechnie w pracach poświęconych zjawiskom piezoelektrycznym i sprężystym.

teriału. Efekt generacji fali akustycznej w gazach, cieczach i ciałach stałych pod wpływem absorpcji światła znany jest od dość dawna pod nazwą efektu fotoakustycznego [134]. Efekt ten pozwala na pomiary aktywności kanałów bezpromienistego zaniku energii wzbudzonych optycznie molekuł, gdyż wielkość jego związana jest bezpośrednio tylko z tą częścią zaabsorbowanej energii, która zamienia się w ciepło.

Światło absorbowane w kryształach wzbudza stany elektronowe i oscylacyjne molekuł. Stany oscylacyjne relaksują prawie całkowicie w sposób bezpromienisty, podczas gdy wzbudzone stany elektronowe zanikają także i w inny sposób np. poprzez emisję światła lub fotoreakcję. W niedawno opublikowanej pracy Broude [135] rozważa się trzy procesy generacji nierównowagowych fononów akustycznych w kryształach molekularnym po zaabsorbowaniu energii świetlnej. Fonony takie powstają w wyniku relaksacji wzbudzonych stanów elektronowych, zamiany wysokoczęstotliwościowych fononów odpowiadających drganiom wewnątrzcząsteczkowym na niskoczęstotliwościowe fonony i wreszcie rekombinacji Auger'a ekscytonów (nieliniowe tłumienie fluorescencji) polegającej na przekazywaniu energii jednego ekscytonu drugiemu podczas ich zderzenia i następnie bezpromienistym zaniku wysokoenergetycznego ekscytonu do najniższego stanu wzbudzonego. Procesy te mogą prowadzić do nawet 95-procentowej zamiany energii padającego światła w ciepło.

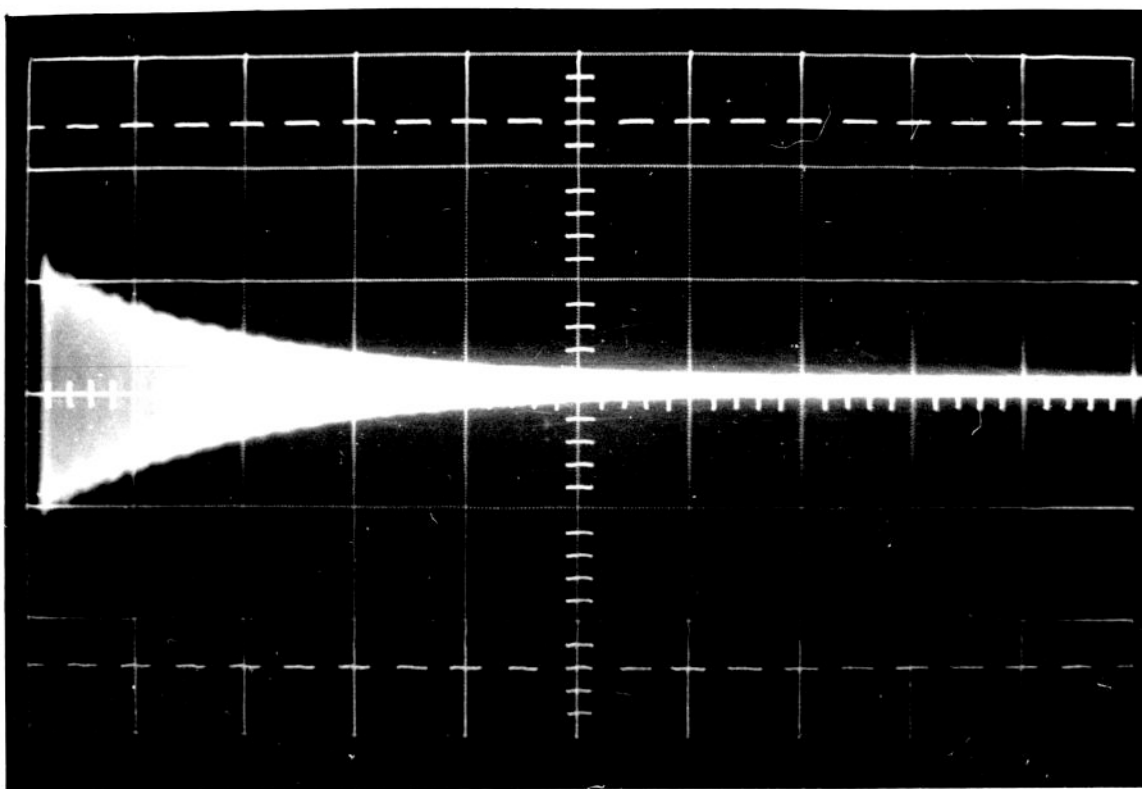
Warstwa powierzchniowa, w której zachodzi silna absorpcja światła może być uważana za źródło fononów akustycznych ponieważ wszystkie inne quasicząstki (akscytony, fonony optyczne) charakteryzują się drogą dyfuzji krótszą niż wynosi grubość wspomnianej warstwy.

Ten krótki opis procesów odpowiedzialnych za tworzenie się fal akustycznych w kryształach po absorpcji przezeń światła miał na celu wskazanie na potencjalną możliwość badania pewnych molekularnych procesów zachodzących w piezoelektrycznych kryształach molekularnych za pomocą metody ITOP.

W szeroko już rozwiniętych metodach spektroskopii fotoakustycznej [134 , 136-138], ze sposobu generacji fali akustycznej w materiale bądź z pomiarów naprężeń czy odkształceń uzyskuje się informacje dotyczące natury procesów molekularnych. Ponieważ piezoelektryk jest niejako sam dla siebie czujnikiem naprężeń w nim powstałych, więc wydaje się prawdopodobnym zastosowanie metod spektroskopii fotoakustycznej do analizy obserwowanych w metodzie ITOP sygnałów prądowych.

4.2. Zasada detekcji i pomiaru ITOP

Detekcja drgań mechanicznych badanych rezonatorów piezoelektrycznych opiera się na wykorzystaniu prostego zjawiska piezoelektrycznego. Drgająca płytka, indukując na powierzchni ładunki elektryczne proporcjonalne do odkształceń, powoduje przepływ prądu a w konsekwencji spadek napięcia na rezystorze, rejestrowany na oscyloskopie. W momencie błysku włączona jest podstawa czasu oscyloskopu, dzięki czemu na ekranie obserwuje się gasnące w czasie oscylacje prądu. Przykładowy przebieg przedstawiono na rys.6.



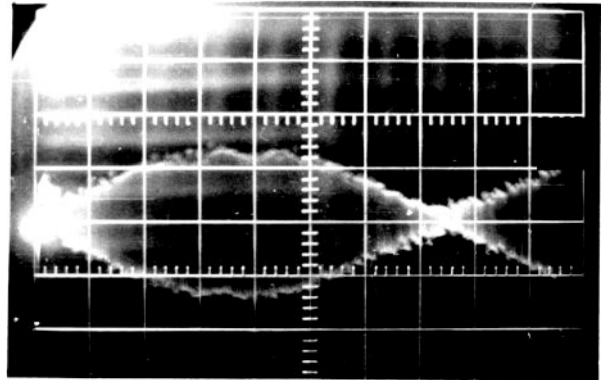
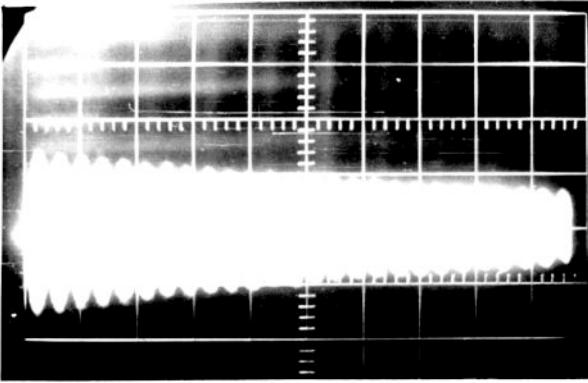
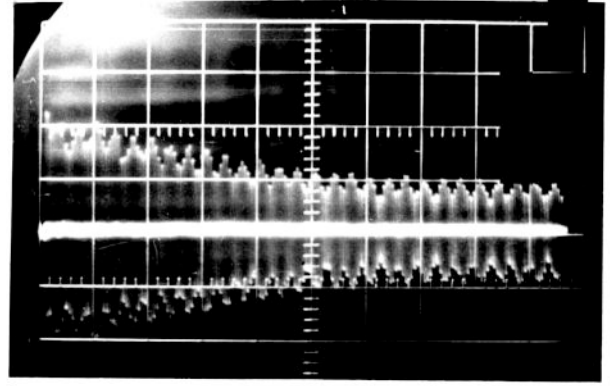
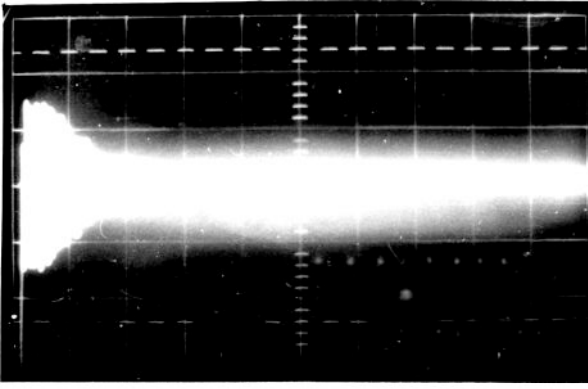
Rys.6. Oscylacje prądu w rezonatorze kwarcowym pobudzonym do drgań zaabsorbowanym na metalicznej elektrodzie impulsem światła. Podstawa czasu oscyloskopu wynosi 2 ms na działkę, (jednej działce skali pionowej odpowiada prąd $5 \cdot 10^{-8}$ A).

Kształt oscylacji, oraz ich amplituda były dla danego rezonatora całkowicie powtarzalne. Nie zaobserwowano żadnych zmian w przypadku dokonywania pomiarów wielokrotnych, w krótkich odstępach czasu, na tej samej próbce, co świadczy o tym, że impulsy cieplne były wielokrotnie za małe by mogły zmieniać temperaturę próbki w sposób zauważalny. Przeprowadzone eksperymenty pozwalają stwierdzić, że częstotliwość oscylacji piezoelektrycznych płaskorównoległego rezonatora nie zależała od tego, która z elektrod była oświetlona. Co więcej, jeśli rezonator miał postać mocno wydłużonej w jednym kierunku płytki to jego częstotliwość nie zmieniała się

w przypadku oświetlenia i innych płaszczyzn bocznych rezonatora, malała jednakże dość istotnie amplituda drgań, prawdopodobnie ze względu na mniejszą ilość energii promienistej zaabsorbowanej przez kryształ (elektrody usytuowane były zawsze na największych bocznych powierzchniach płytki). Oznacza to, że w przypadku gdy jeden z wymiarów rezonatora przewyższa wielokrotnie pozostałe wymiary, wówczas dominującym modem drgań jest ten, którego kierunek propagacji fali jest równoległy do tego wyróżnionego kierunku.

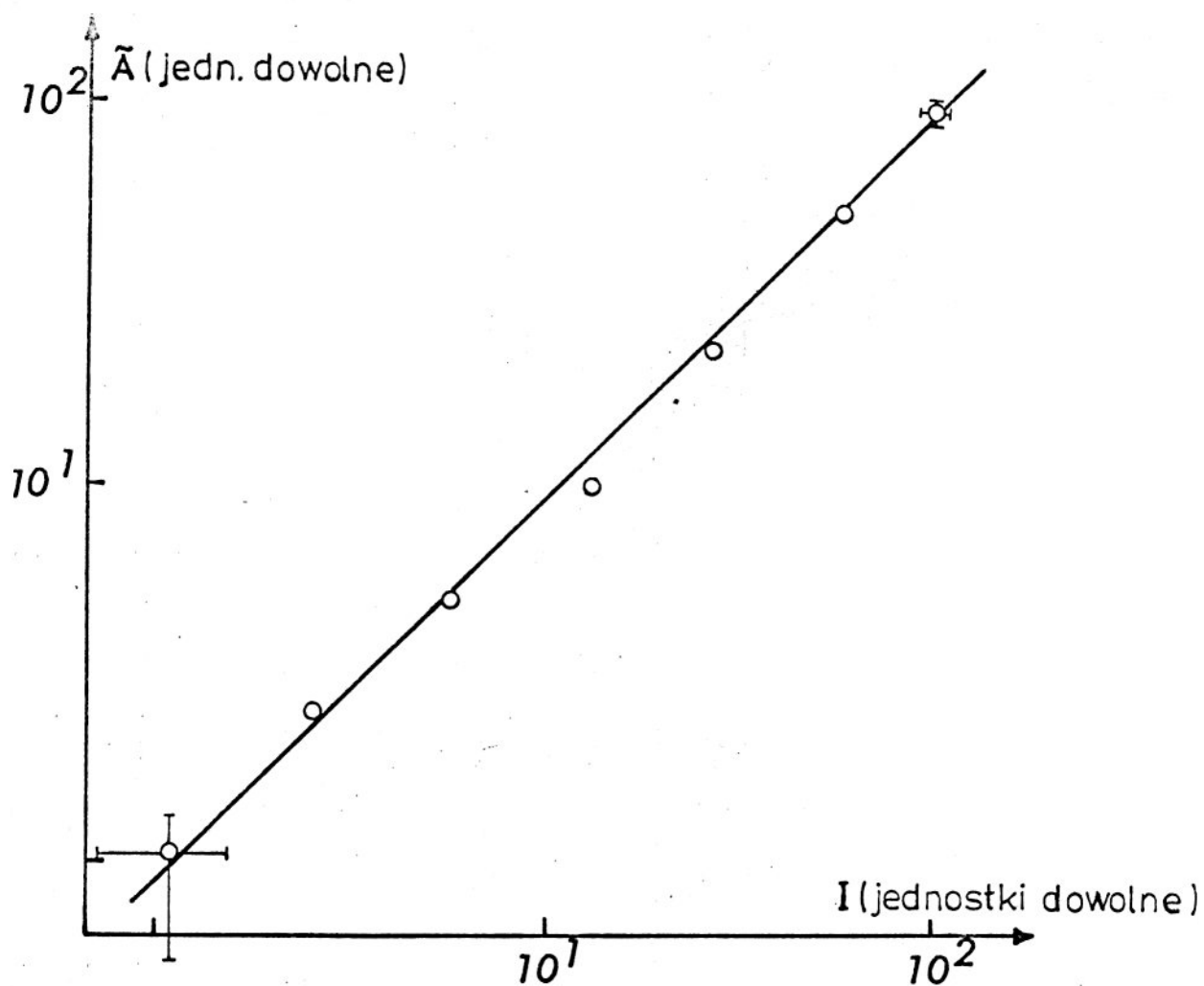
Obwiednia oscylacji widoczna na rys.6 ma charakter zaniku eksponencjalnego. W doświadczeniach często można było jednak zauważyć anomalne (tj. nieeksponencjalne) tłumienie lub modulację amplitudową drgających elementów. Zjawiska te wynikać mogą z niezbyt precyzyjnego zorientowania lub wycięcia rezonatora bądź też z wadliwie wykonanych uchwytów rezonatora. Widoczna na rys.7 modulacja amplitudy jest wynikiem superpozycji dwóch fal o jednakowych amplitudach lecz nieco różniących się między sobą częstotliwościach. Anomalne kształty wytłumaczyć można propagacją w kryształach dwóch lub więcej sprzęgających się ze sobą modów drgań aktywnych piezoelektrycznie z których każdy ma inną stałą tłumienia. Złożenie takich efektów w pełni tłumaczy obserwowane zjawiska.

Aby określić w jaki sposób amplituda oscylacji prądu piezoelektrycznego zależy od intensywności pobudzającego światła wykonano odpowiednie pomiary dla rezonatora kwarcowego (rys.8) i rezonatora z TGS (rys.9). Oba rezonatory miały naniesione elektrody srebrne. Intensywność błysku zmieniano umieszczając na drodze wiązki światła siatki drutowe o prze-

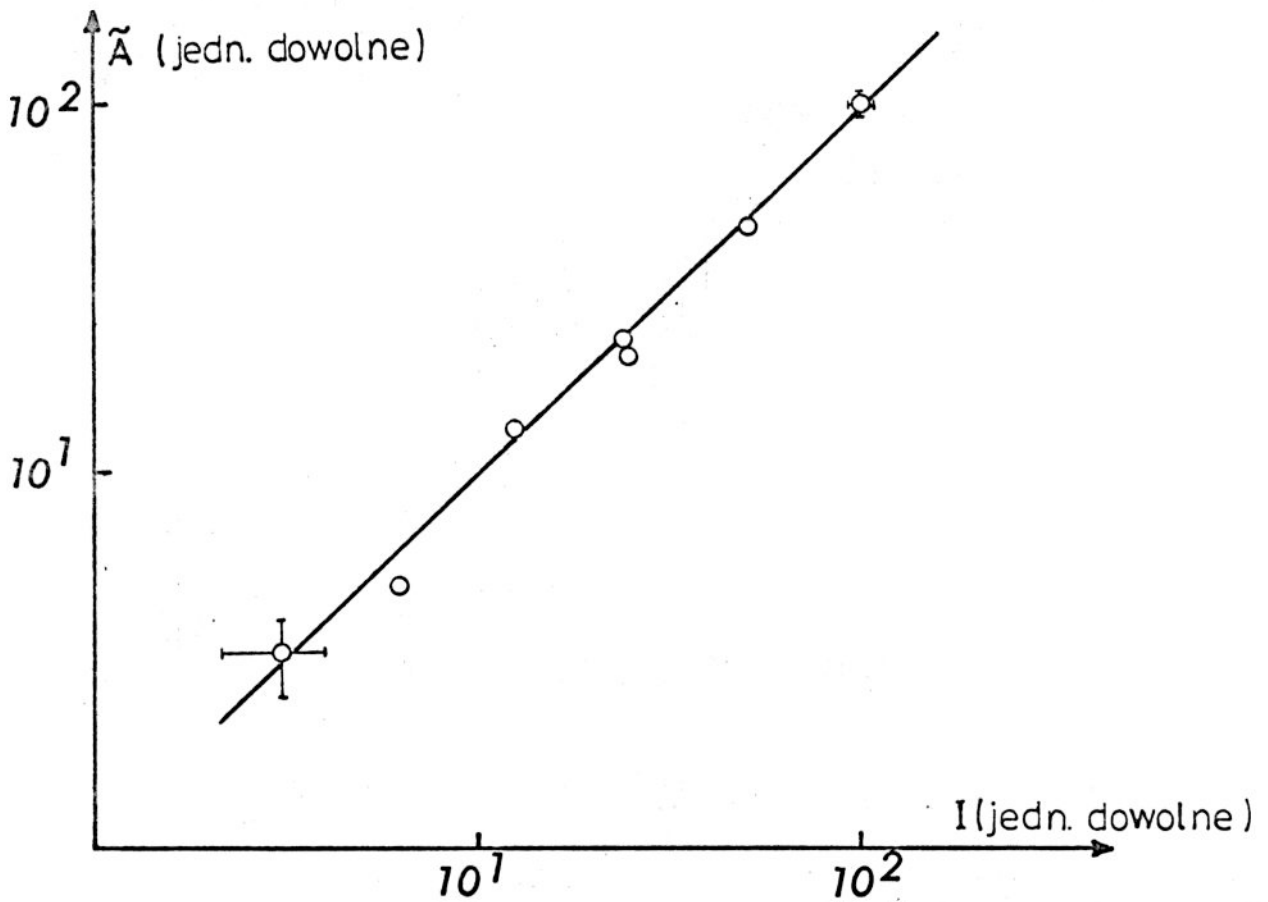


Rys.7. Przykłady drgań rezonatorów piezoelektrycznych w których zaobserwowano anomalne tłumienie, zdudnienia i sprzęganie się różnych modów drgań.

puszczalności ok. 50% każda. Wyniki eksperymentów świadczą o istnieniu liniowej zależności amplitudy oscylacji od intensywności światła w rozpatrywanym przedziale stosowanych mocy impulsu świetlnego lampy.



Rys.8. Zależność amplitudy oscylacji piezoelektrycznych rezonatora kwarcowego od intensywności światła pobudzającego (295 K).



Rys.9. Zależność amplitudy oscylacji piezoelektrycznych dla rezonatora wykonanego z monokryształu TGS od intensywności światła pobudzającego w 295 K., Płaszczyzny elektrod są prostopadłe do polarnej osi b kryształu TGS.

4.2.1. Pomiar prędkości dźwięku i współczynników sprężystości w piezoelektrykach za pomocą metody ITOP

Metodę ITOP zaliczyć można do rezonansowo-impulsowych metod pomiaru prędkości fal akustycznych w kryształach. Zakwalifikowanie metody ITOP do tej grupy jest oczywiste ze względu na fakt, że pobudzanie do drgań ma charakter impulsowy a pomiaru prędkości dokonuje się z obserwacji częstotliwości rezonansowej drgań własnych badanej próbki.

Warunkiem dokonania pomiarów prędkości fal sprężystych w kryształach omawianą metodą jest przygotowanie rezonatora piezoelektrycznego o odpowiednim kształcie. Kształt ten podyktowany jest ogólnymi wymaganiami dotyczącymi warunków propagacji fal stojących w rezonatorze jak i również chęcią wyodrębnienia tylko jednego dominującego sposobu (modu) drgań. Na wspomniane ogólne warunki, konieczne by powstała fala stojąca, składają się:

- a) płaskorównoległe (z dokładnością do dziesiątych części stopnia) ścianki rezonatora,
- b) gładkie powierzchnie, zapewniające minimalne straty energii fal przy odbiciu,
- c) sposób mocowania uwzględniający naturalne węzły i strzałki drgań i zapewniający minimalne tłumienie,
- d) w miarę symetrycznie rozłożone elektrody.

Wyodrębnienie dominującego sposobu drgań wymusza się zwiększeniem jednego z wymiarów liniowych względem innych, w większości przeprowadzanych pomiarów były to prostopadło-

ścienne płytki o jednym wymiarze znacznie większym od pozostałych.

Z elementarnej teorii drgań wynika, że w tym przypadku dominować będą fale sprężyste rozchodzące się właśnie w tym kierunku. Arbitralnie, przy dowolnej orientacji krystalograficznej rezonatora, nie można jednak tego założyć a przypuszczenie to przed przystąpieniem do pomiarów należy zweryfikować. Pomiary prędkości dźwięku metodą ITOP można uznać za wiarygodne jedynie w przypadku drgań niezbyt silnie tłumionych, w przeciwnym razie należy uwzględniać poprawki [1]. Dyskusja tego efektu znajduje się w rozdziale poświęconym analizie błędów.

Prędkość fali akustycznej w danym kierunku wyznaczano ze wzoru:

$$v = \frac{2l}{\tau} \quad (4.8)$$

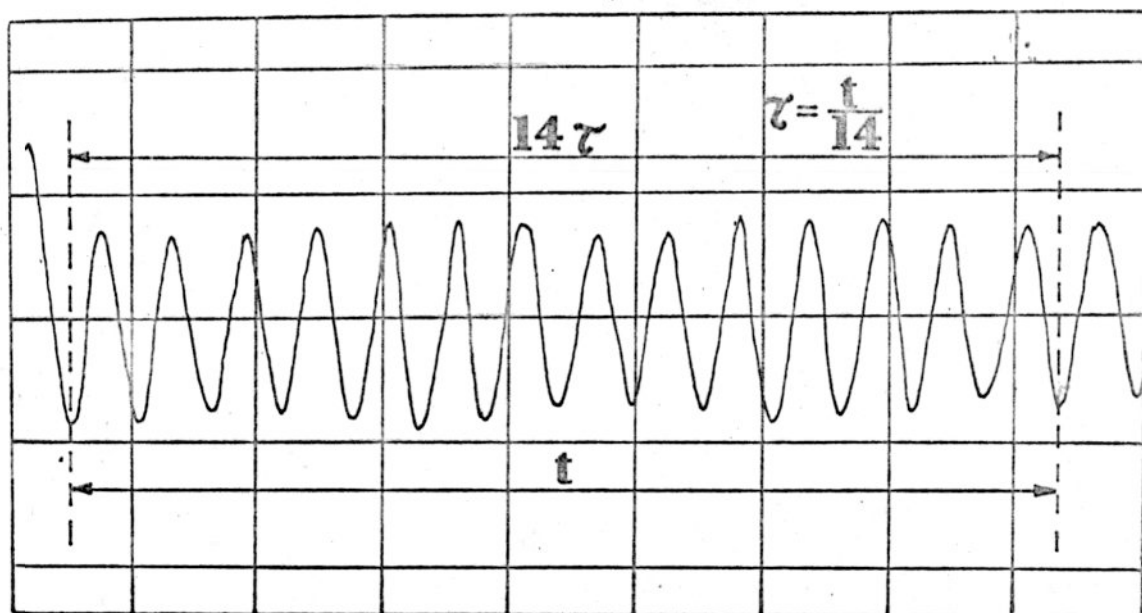
w którym l oznacza ten wymiar rezonatora wzdłuż którego następuje propagacja fali a τ jej okres. Zakłada się w tym przypadku, że na długości l rezonatora mieści się połowa długości fali.

Okres odczytywano wprost z otrzymanego przebiegu, co pokazano na rys.10.

Wartość efektywnego współczynnika sprężystości znajduje się ze wzoru:

$$c_{eff} = \rho v^2. \quad (4.9)$$

Jeśli znany jest kierunek i rodzaj rozchodzącej się fali (podłużna, poprzeczna) rozwiązanie równanie Christoffela pozwala przypisać wartości c_{eff} pewną kombinację liniową składowych tensora współczynników sprężystości c_{ijkl} . Mierzone metodą ITOP współczynniki sprężystości są wielkościami wyznaczonymi w warunkach adiabatycznych i przy zwartych elektrodach, muszą więc opatrzone być indeksem (S,E).



Rys.10. Sposób odczytu okresu drgań τ na przykładzie rezonansowych drgań płytki kwarcowej.

4.2.2. Pomiar współczynników tłumienia fal akustycznych metodą ITOP

Pobudzony impulsem zaabsorbowanej energii świetlnej rezonator nie jest układem zachowawczym, wobec tego jego drgania gasną w czasie. Główną przyczyną tłumienia drgań rezonatorów są straty energii mechanicznej związane z tarcieniem w punktach ich zamocowania oraz straty związane z przekazywaniem energii otaczającemu rezonator ośrodkowi. Inną przyczyną jest rozpraszanie energii związane z propagacją fali sprężystej w ośrodku krystalicznym, a wynikające

z niesprężystych procesów jej towarzyszących. Energia mechaniczna może zamieniać się w tym przypadku w ruchy termiczne cząstek oraz ruchy innych składowych elementów sieci kryształu rzeczywistego, takich jak defekty punktowe i dyslokacje. Energia fali akustycznej może też być przekazywana elektronom oraz jądrom atomowym [139]. Natura dominującego w konkretnym przypadku źródła tłumienia zależy od warunków pomiaru, częstotliwości rozchodzącej się fali akustycznej i temperatury.

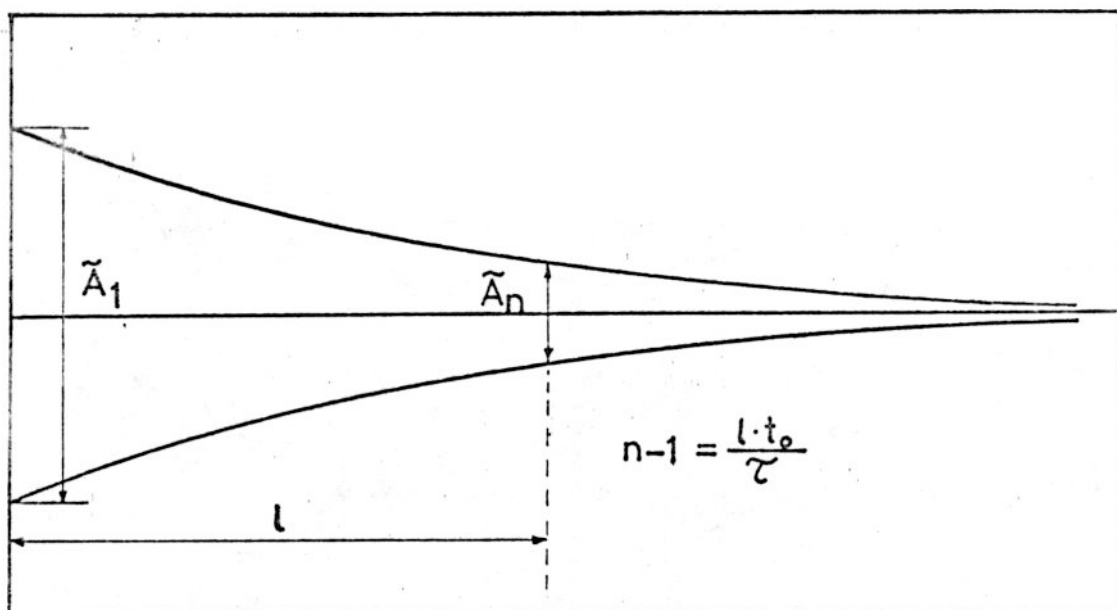
Wszystkie procesy prowadzące do zamiany energii sprężystej w ciepło przyjęto nazywać tarcie wewnętrzne. Miara tarcia wewnętrznego jest Q^{-1} , przy czym Q jest dobrocią, a więc pomnożonym przez czynnik 2π ilorazem energii zmagazynowanej w elementarnej objętości ciała i energii rozproszonej w tej objętości w czasie jednego okresu drgania.

Rozwinięto wiele metod badawczych pozwalających mierzyć tłumienie fal akustycznych w ciałach stałych a także opracowano wiele teorii tłumaczących obserwowane efekty (patrz [139] i literatura tam cytowana). Jedną z najbardziej popularnych metod pomiarów tarcia wewnętrznego w kryształach piezoelektrycznych jest metoda opracowana przez Matthiasa [140], polegająca na obserwacji i pomiarze zaniku drgań własnych rezonatorów piezoelektrycznych pobudzonych wcześniej do drgań za pomocą zmiennego pola elektrycznego o częstotliwości rezonansowej. Ze względu na duże podobieństwo tej metody i metody ITOP, przejawiające się przede wszystkim w podobnym sposobie obserwacji gasnących drgań próbki, metoda ITOP może być wykorzystana do pomiarów współczynników tłumienia fal akustycznych.

Analiza krzywej zaniku oscylacji (patrz rys.11) pozwala wyznaczyć parametry potrzebne do obliczenia logarytmicznego dekrementu tłumienia δ który jest miarą rozproszenia energii:

$$\delta = \ln \frac{\tilde{A}_{n-1}}{\tilde{A}_n} \quad (4.10)$$

gdzie $\tilde{A}_{n-1}$ oznacza $(n-1)$ amplitudę a $\tilde{A}_n$ - n -tą amplitudę.



Rys.11. Sposób obliczania dekrementu tłumienia δ z krzywej zaniku oscylacji piezoelektrycznych (patrz objaśnienia w tekście).

Obliczanie dekrementu tłumienia ze wzoru (4.10) obarczone jest często bardzo dużym błędem, dlatego wygodniej jest skorzystać z innej postaci tego wzoru:

$$\delta = \frac{1}{(n-1)} \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n} \quad (4.11)$$

Liczbę okresów $(n-1)$ można określić z zależności:

$$(n-1) = \frac{l \cdot t_0}{\tau} \quad , \quad (4.12)$$

w której l oznacza odległość mierzona na ekranie oscyloskopu między $\tilde{A}_1$ i $\tilde{A}_n$, t_0 - wartość podstawy czasu oscyloskopu oraz τ - okres drgań własnych kryształu (określony dokładnie przy wygodnej do pomiaru podstawie czasu).

Logarytmiczny dekrement tłumienia wiąże się ze współczynnikiem tłumienia fali β prostą zależnością:

$$\delta = \beta \cdot \tau \quad , \quad (4.13)$$

wobec tego wyrażenie na współczynnik tłumienia przyjmie postać:

$$\beta = \frac{1}{l \cdot t_0} \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n} \quad (4.14)$$

wygodną do obliczeń. Można łatwo pokazać, że $\delta = \pi Q^{-1}$. Z powyższego jasno wynika, iż metodą ITOP można w wygodny sposób mierzyć współczynniki tłumienia drgań; ich zmiany (spowodowane np. zmianami temperatury lub przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego) będą dostarczały informacji o procesach tarcia wewnętrznego w badanych materiałach. Jest to dodatkowe źródło informacji pozwalające na głębsze zrozumienie niektórych aspektów molekularnej budowy kryształów, interesujące tym bardziej, iż na gruncie termodynamiki ośrodków sprężystych piezoelektrycznych znaleziono związki pomiędzy stałymi piezoelektrycznymi, urojoną składową przenikalności elektrycznej i współczynnikiem tłumienia (patrz np. [15]). Współczynnik tłumienia fal akustycznych zachowuje

się anomalnie w obszarze przejść fazowych ferroelektryk - paralelektryk co powinno być łatwo widoczne przy pomiarach omawianą techniką.

4.2.3. Szacowanie względnych wartości modułów piezoelektrycznych metodą ITOP

Pomiary tensora modułów piezoelektrycznych należą do jednych z trudniejszych i wymagają precyzyjnych urządzeń pomiarowych. Najczęściej są to pomiary porównawcze (różnicowe) względem dobrze znanego piezoelektryka np. kwarcu.

Amplituda prądu piezoelektrycznego w metodzie ITOP jest proporcjonalna do naprężeń powstałych na skutek impulsu cieplnego, a jej wartość zależy od pola powierzchni elektrod i wielkości modułu piezoelektrycznego odpowiedzialnego w konkretnym przypadku za efekt piezoelektryczny. Dokonując pomiarów amplitudy oscylacji można określić względne wielkości modułów piezoelektrycznych w kryształach należących do niektórych układów o wyższej symetrii np. tetragonalnego lub ortorombowego.

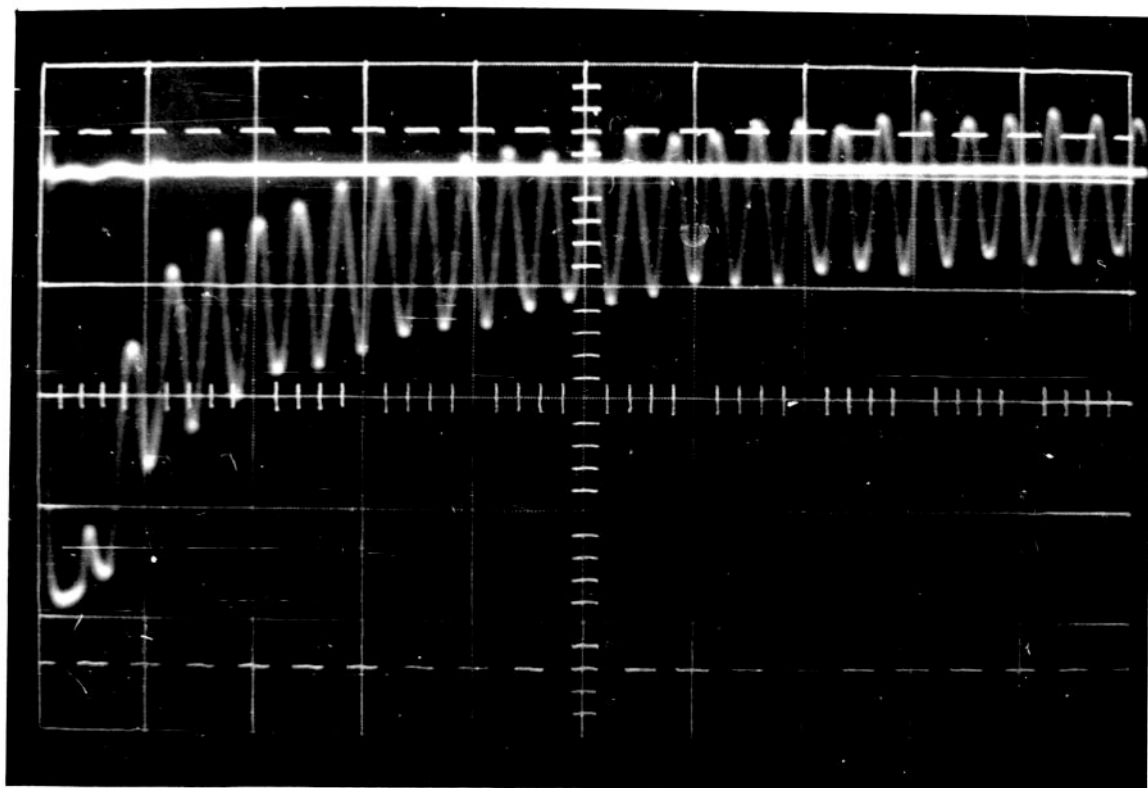
W celu określenia wielkości błędu popełnianego przy szacowaniu modułów piezoelektrycznych metodą ITOP zmierzono amplitudy oscylacji piezoelektrycznych dla trzech rezonatorów z KDP o równych powierzchniach elektrod i cięciach $X - 45^\circ$, $Y - 45^\circ$ i $Z - 45^\circ$. Względny stosunek amplitud oscylacji piezoelektrycznych odpowiadających modułom $d_{14} = d_{25}$ i d_{36} wynosił ok. 1:18. Podane w literaturze wartości bezwzględne modułów d_{14} i d_{36} wynoszą odpowiednio $1,3 \cdot 10^{-12} \text{CN}^{-1}$.

i $21 \cdot 10^{-12} \text{CN}^{-1}$ [133], ich stosunek wynosi więc 1:16,1. Otrzymany metodą ITOP wynik obarczony jest więc błędem ok. 13%. Przyczyną tak znacznego błędu jest prawdopodobnie fakt, że nie można założyć, że wielkości naprężeń powstałych po zaabsorbowaniu energii impulsu świetlnego są niezmiennie dla różnych rezonatorów wyciętych z tego samego materiału - nawet jeśli docierający do próbki impuls cieplny jest powtarzalny. Powstanie naprężeń jest bowiem uwarunkowane anizotropowymi własnościami termicznymi i sprężystymi materiału, które dają różny efekt w zależności od sposobu wycięcia rezonatora. Wydaje się jednak, że moduły piezoelektryczne będzie można określić z większą dokładnością jeśli uwzględni się anizotropię własności termicznych materiałów oraz dokona się takiej modyfikacji metody, by wielkość amplitudy oscylacji w badanym materiale porównywać z tym samym efektem występującym we wzorcowym materiale np. kwarcu.

4.2.4. Obserwacja efektu piroelektrycznego

W metodzie ITOP do próbki dostarcza się impuls cieplny, który powoduje, że powierzchniowa warstwa materiału ogrzewa się. Jeśli badany materiał jest piroelektrykiem, powinno zaobserwować się efekt związany z pojawieniem się nieskompensowanych ładunków. Największy efekt powinien być zaobserwowany w przypadku gdy elektrody są prostopadłe do kierunku osi polarnej (przy założeniu, że kryształ jest unipolarny) a nie powinien być obserwowany w przypadku gdy elektrody są równoległe z tym wyróżnionym kierunkiem.

W miarę wzrostu temperatury w czasie trwania impulsu światła powinno zaobserwować się wzrost prądu piroelektrycznego a następnie, po osiągnięciu wartości maksymalnej w momencie zakończenia impulsu, jego eksponencjalny zanik ze stałą zaniku określoną warunkami elektrycznymi układu pomiarowego [141, 142]. Ponieważ każdy piroelektryk jest także piezoelektrykiem, sygnał mierzony powinien składać się z sumy dwóch efektów: piezoelektrycznego i piroelektrycznego. Potwierdzeniem, że tak jest w istocie, niech będzie przykładowy przebieg prądowy uzyskany na płytce wyciętej z monokryształu TGS w taki sposób, by oś polarna b kryształu była prostopadła do powierzchni elektrod rys.12.

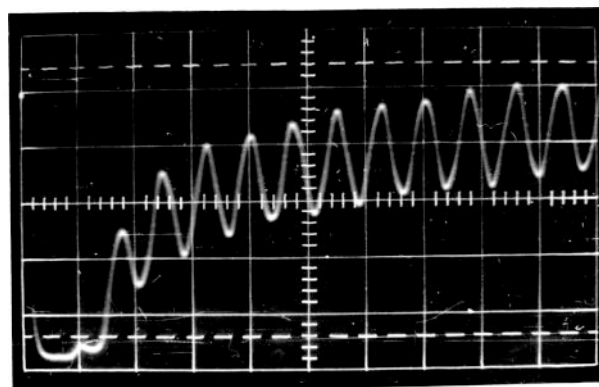


Rys.12. Sygnał otrzymany po naświetleniu krótkotrwałym impulsem światła rezonatora wykonanego z TGS.

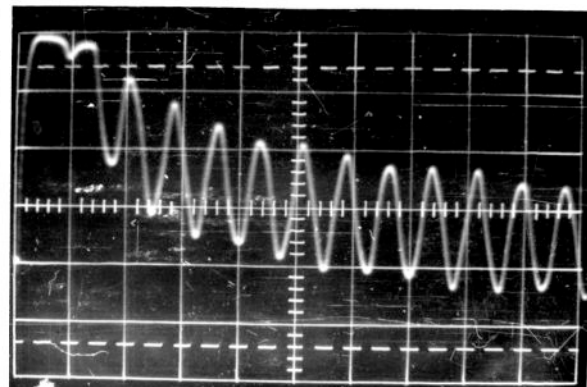
Oszacowanie wielkości efektu piroelektrycznego w tym przypadku jest dosyć trudne z uwagi na fakt, że nie jest znana efektywna moc zaabsorbowanego przez próbkę ciepła oraz, że efekt związany jest nie z całym kryształem a tylko z jego niewielką częścią - warstwą powierzchniową.

Jak wiadomo, współczynnik piroelektryczny może być zarówno dodatni jak i ujemny. Jest dodatni w przypadku gdy na płaszczyźnie prostopadłej do osi polarnej, po stronie dodatniej osi, wyindukuje się ładunek dodatni przy wzroście temperatury kryształu. W ferroelektrykach kierunek polaryzacji spontanicznej może być łatwo odwrócony za pomocą pola elektrycznego; jest to równoważne zmianie kierunku osi polarnej co z kolei pociągnie za sobą zmianę znaku współczynnika piroelektrycznego. Efekt ten jest bardzo łatwo widoczny w przypadku jednopolarnego ferroelektryka jakim jest TGS. Na rys.13 pokazano sygnały prądowe otrzymane dla próbki kryształu TGS w którym przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego wytworzono stany monodomenowe o przeciwnych kierunkach wektora polaryzacji spontanicznej.

Wszystkie piezoelektryki o grupach punktowych nie zawierających osi polarnych powinny charakteryzować się sygnałem oscylacji piezoelektrycznych symetrycznym względem linii zerowej. W niektórych próbkach niepolarnych piezoelektryków obserwowano jednak sygnały o kształtach podobnych do rejestrowanych w materiałach piroelektrycznych (porównaj rys.14).



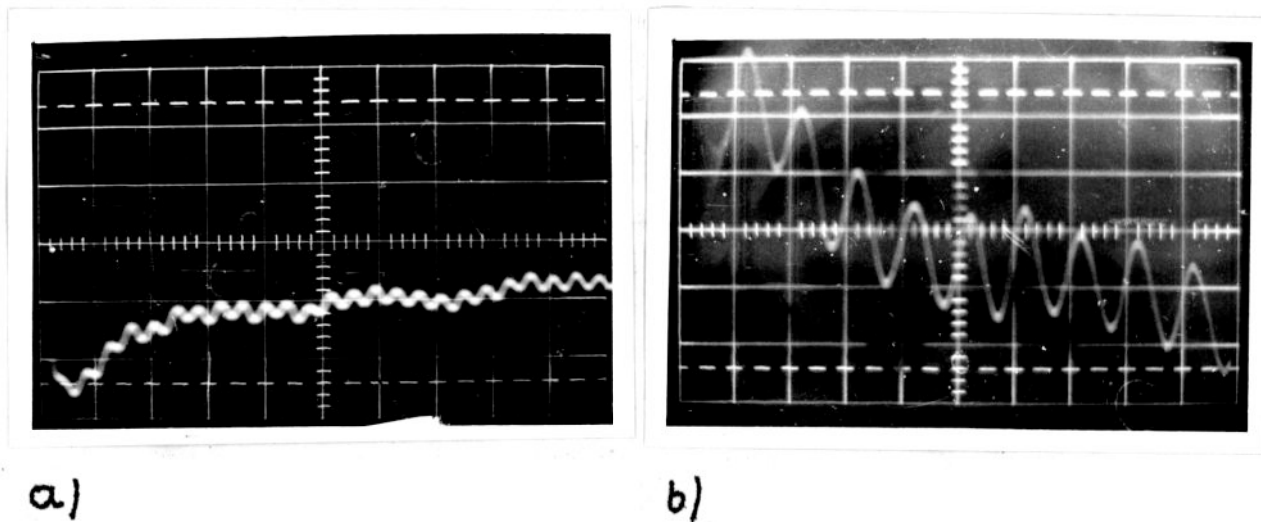
a)



b)

Rys.13. Sygnały prądowe uzyskane dla wyciętej prostopadle do polarnej osi płytki TGS przy polaryzacji próbki polem a) $E = -4 \cdot 10^3 \text{Vm}^{-1}$ i b) $E = +4 \cdot 10^3 \text{Vm}^{-1}$

Charakterystyczny jest fakt, że efekt ten występował jedynie w przypadku gdy rozmiary rezonatorów, a więc i sygnały prądowe były niewielkie. Dokładne wytłumaczenie tego efektu wymaga dalszych badań, jednakże można sugerować, że jest to wynik tzw. trzeciorzędowej piroelektryczności omówionej dokładniej w rozdziale 2.3.2. Występuje ona zawsze w warunkach niesymetrycznego, niejednorodnego ogrzewania próbki, ale jest niewidoczna gdy sygnał piezoelektryczny jest duży co do wartości bezwzględnej. Wykonano szereg pomiarów na rezonatorze kwarcowym o długości początkowej 20 mm i szerokości 3,5 mm sukcesywnie skracając o 2-3 mm aż do uzyskania rezonatora $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$. Oprócz oczywistej w takim przypadku zmiany



Rys.14. Sygnały prądowe oscylacji piezoelektrycznych uzyskane dla rezonatora kwarcowego (a) i rezonatora z KDP (b). W obu przypadkach skala pozioma wynosi $5\mu\text{s}/\text{działkę}$ a pionowa $5 \cdot 10^{-10} \text{A}/\text{działkę}$.

częstotliwości zaobserwowano od długości 5,5 mm sukcesywny wzrost asymetrii oscylacji piezoelektrycznych. Zasugerowane wyjaśnienie tego efektu nie tłumaczy jednak faktu, że prąd piroelektryczny ma zawsze wartość dodatnią i że jego wielkość zmienia się od próbki do próbki. Obserwacja takiego zjawiska jest przykładem, iż należy zachować dużą ostrożność w obliczaniu wielkości współczynnika piroelektrycznego kryształów badanych metodą Chynowetha [57,58] lub inną polegającą na szybkim jednostronnym ogrzewaniu [143]. Jak widać, wielkość opisanego wyżej efektu nie jest do zaniedbania i może wносить duży błąd do liczonych wartości współczynników piroelektrycznych.

4.2.5. Wady i zalety metody pomiarowej ITOP

W rozdziałach 4.2.1 - 4.2.4 omówiono możliwości pomiaru lub obserwacji szeregu interesujących wielkości fizycznych za pomocą metody ITOP,

W odróżnieniu od innych metod, metoda ITOP wydaje się być dość uniwersalną ale właśnie w tym objawia się jej względna słabość, związana przede wszystkim z małą (w porównaniu z innymi, specjalnymi metodami) dokładnością pomiaru prędkości dźwięku, współczynnika tłumienia i modułu piezoelektrycznego. Wymienione wielkości ze względu na specyfikę metody można mierzyć tylko w materiałach piezoelektrycznych przygotowanych w postaci dokładnie wykonanych rezonatorów. Sposób wzbudzenia do drgań jest typowo asymetryczny a ograniczone możliwości detekcji pozwalają mierzyć tylko niektóre aktywne piezoelektrycznie fale sprężyste. Trudność sprawia też określenie rodzaju fali którą się obserwuje w doświadczeniach, a w materiale o nie zbadanych wcześniej własnościach sprężystych jest to wręcz niemożliwe.

Metoda ITOP ma jednak szansę stać się metodą konkurencyjną względem innych z uwagi na szereg zalet jakie posiada. Jedną z najważniejszych wydaje się być jej prostota przy stosunkowo dużej liczbie zjawisk, które z jej pomocą można śledzić. Charakteryzuje się ona dużą czułością i może z powodzeniem spełniać rolę metody wykrywającej istnienie bądź brak środka symetrii w kryształach, których struktury są nieznane lub znane niedokładnie. Dużym walorem metody jest łatwość mierzenia omówionych parametrów w szerokim zakresie temperatur

i w przyłożonych z zewnątrz polach elektrycznych, co w wielu standardowych metodach jest trudne ze względów technicznych. Możliwość obserwacji swobodnych drgań rezonansowych rezonatorów piezoelektrycznych, bez potrzeby wzbudzania ich drgań wymuszającym zmiennym polem elektrycznym, stanowić może cenne uzupełnienie wyłącznie elektrycznych metod badawczych, które nie pozwalają na obserwację sprzęgania się modów drgań, zdudnień, anomalnego tłumienia itp. Fakt, że pojedynczy przebieg niesie w sobie informacje na temat trzech a czasami czterech wielkości elektro-mechanicznych jest bardzo cenny z punktu widzenia teorii, która do weryfikacji pewnych tez wymaga dokładnych pomiarów przeprowadzonych jednocześnie, na danym egzemplarzu badanego materiału, w jednym cyklu chłodzenia (grzania). Kilka nie wymienionych tu zalet metody i zjawisk, które można przy jej pomocy badać zostanie omówionych w dalszych rozdziałach.

5. TESTOWANIE METODY

Przy wprowadzaniu nowej metody pomiarowej sprawą podstawową jest określenie jej przydatności, precyzji i czułości. Dokonać tego można sprawdzając metodę w pomiarach własności dobrze znanych i opisanych w literaturze materiałów. Wprowadzenie metody jest celowe tylko wtedy gdy prawidłowo odtwarza ona własności i cechy materiałów badanych lub gdy różnice wyników uzyskanych przy jej pomocy i przy pomocy innych metod dają się wytłumaczyć cechami charakterystycznymi metody, jej specyfiką.

Metodę ITOP testowano na dwóch dobrze znanych piezoelektrykach: kwarcu i KDP.

5.1. Badania rezonatorów kwarcowych

Najważniejszym parametrem użytkowym rezonatora kwarcowego jest jego częstotliwość. Celem przedstawionych niżej pomiarów było określenie czy impulsowe, asymetryczne wzbudzenie drgań rezonansowych dostępnych w handlu rezonatorów kwarcowych nie wpływa na wartość częstotliwości rezonatora, czy jest ona zgodna z częstotliwością znamionową, która podana jest zwykle na obudowie rezonatora.

Próbie poddano sześć rezonatorów kwarcowych jednej serii (typ RF 128-53) w obudowie szklanej oraz kilka rezonatorów

różnych typów zarówno w ich fabrycznych uchwytach jak i bez nich, między płaskimi elektrodami. Wszystkie badane rezonatory były produkcji ZPR Omig w Warszawie. Wyniki pomiarów częstotliwości oraz stałych tłumienia rezonatorów zebrano w tabeli 5.1.

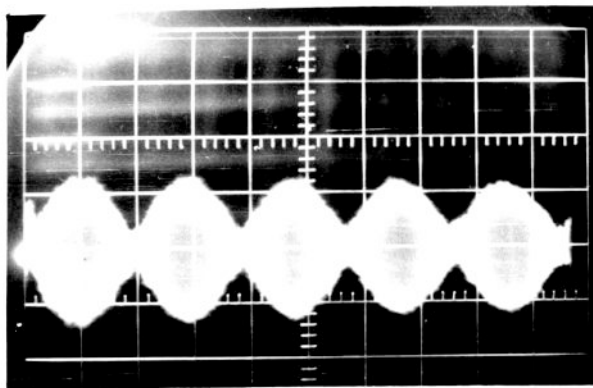
TABELA 5.1. Wyniki pomiarów częstotliwości i stałej tłumienia rezonatorów kwarcowych metodą ITOP

Nr	Częstotliwość znamionowa [kHz]	Częstotliwość zmierzona [kHz]	Stała tłumienia [s ⁻¹]	Dobroć [10 ³]	Uwagi
1	127,830	128,2	43,25	9,31	typ RF
2	128,025	128,2	52,4	7,38	- , , -
3	127,830	128,2	42,3	9,52	- , , -
4	127,960	128,2	44,2	9,11	- , , -
5	128,310	128,2	70,1	5,74	- , , -
6	127,770	128,2	49,0	8,22	- , , -
7	465	464,7	103,1	14,16	okrągła płytką
8	175	175,0	32,4	16,97	prosto- kątna płytką
9	750,31	749,5	13,6	173,1	typ RS
10	123,3	123,0	211,0	1,83	prosto- kątna płytką
11	1000,00	322,6	61,4	16,5	RS-1005
12	1500,00	300,3	111,4	8,46	RS-1001
13	1813,34	360,6	98,7	11,47	RS-1008

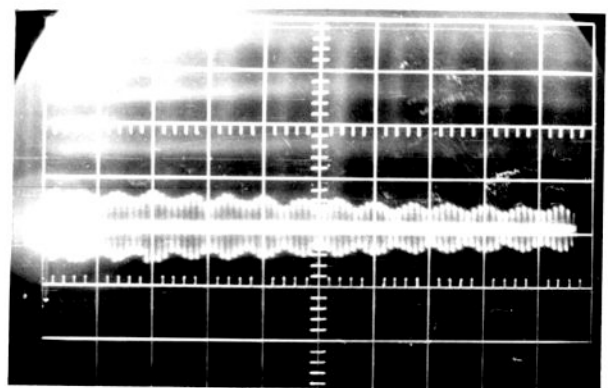
Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 5.1. dla większości rezonatorów, częstotliwości zmierzone zgadzają się z częstotliwościami znamionowymi rezonatorów w granicach błędnie nie przekraczającego 2%. Istotne różnice zaobserwować można natomiast w ich stałych tłumienia, co należy wiązać z różną precyzją zamocowania drgających elementów. Elementy drgające swobodnie, podtrzymane w punktach węzłowych mają znacznie mniejsze stałe tłumienia niż elementy umieszczone między okładkami elektrod. W wyniku pomiarów wielu fabrycznych rezonatorów zaobserwowano, że istnieją rezonatory, których częstotliwość mierzona metodą ITOP różni się znacznie (do 300%) od częstotliwości znamionowych. Efekt taki występuje np. dla rezonatorów typu RS-1001, RS-1005 i RS-1008. Rezonatory te są wykonane w kształcie dysków lub płasko-wypukłych płytek i najprawdopodobniej drgają (po impulsowym pobudzeniu) wykorzystując inny mod niż przy pracy w układzie elektrycznym pobudzającym rezonator do drgań.

Metoda ITOP dostarcza cennych informacji na temat sposobu drgania i stałej tłumienia rezonatorów, a więc parametrów nieobserwowalnych w czysto elektrycznych badaniach rezonatorów. Jak rozmaite mogą być modulacje i sposób tłumienia drgań, pokazują zdjęcia na rys.15 i 16.

Podczas pomiarów częstotliwości rezonatorów zaobserwowano, że sposób w jaki rozpoczynają one drgania po impulsowym pobudzeniu jest różny dla różnych płytek. W niektórych przypadkach tzw. czas inkubacji drgań rezonansowych wynosi kilka μs a w innych - poniżej $0,2 \mu s$ (ilustruje to rys.17).

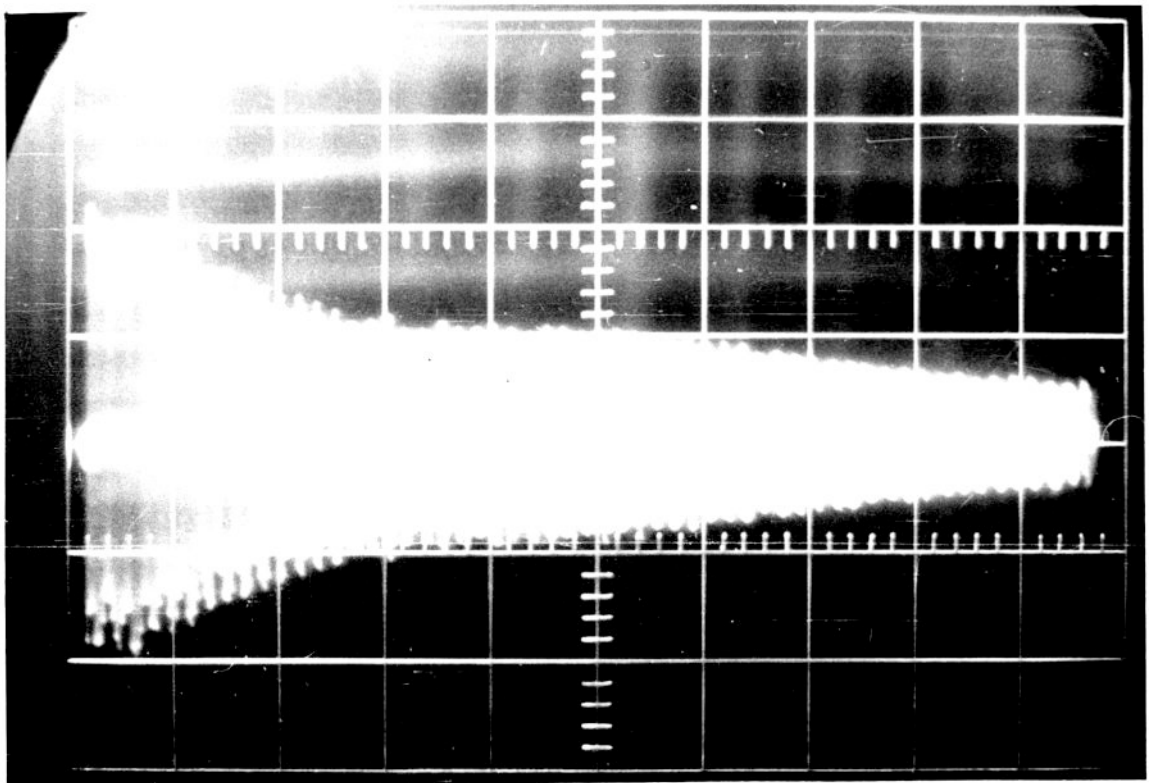


a)

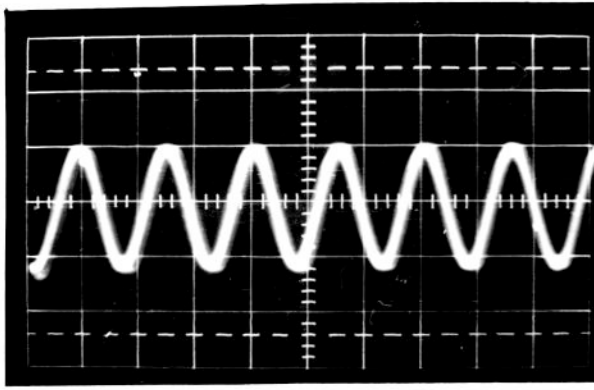


b)

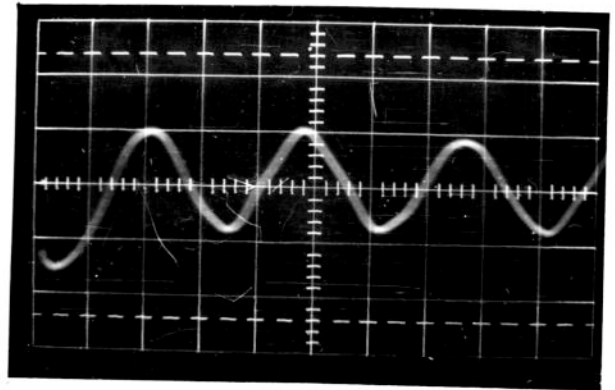
Rys.15. Przykład modulacji amplitudowej w rezonatorach kwarcowych typu a) RS i b) RF .



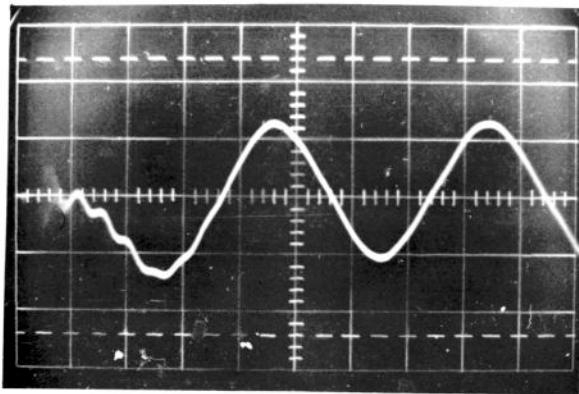
Rys.16. Przykład anormalnego (nie wykładniczego) zaniku drgań rezonatorów kwarcowych.



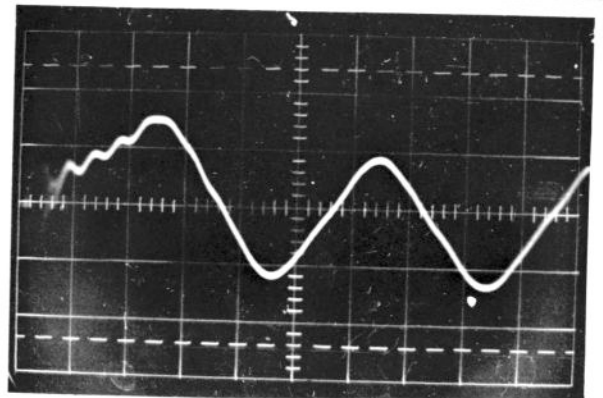
a)



b)



c)



d)

Rys.17. Przykłady różnych sposobów rozpoczynania drgań rezonansowych: a) i b) czas inkubacji krótki c) i d) czas inkubacji większy od czasu trwania impulsu światła.

Widoczne na zdjęciach c) i d) drobne oscylacje nałożone na oscylacje rezonansowe świadczą, że w początkowym okresie impuls ciepła pobudza także inne aktywne piezoelektrycznie drganie, które jednakże dość szybko zanika. Ze sposobów poczynionych w trakcie doświadczeń wynika, że sposób rozpoczynania drgań zależy od orientacji krystalograficznej próbki, gdyż próbki wycięte i zorientowane w określony sposób rozpoczynają drgania podobnie. Wydaje się, że bliższa analiza sposobu wzbudzania może dać odpowiedź na pytanie dlaczego w danej próbce drgania wybudowują się w taki a nie inny sposób.

Godnym uwagi problemem jest identyfikacja kierunku propagacji fali w rezonatorze. W większości rozpatrywanych przypadków badane rezonatory miały kształt wydłużonych prostokątnych płytek, który winien był określać kierunek propagacji fali dominującego modu drgań zgodny z kierunkiem wyznaczonym przez najdłuższe krawędzie. Aby zbadać zasadność tego przypuszczenia, wykonano pomiary prędkości dźwięku w rezonatorze kwarcowym o wymiarach $38,0 \times 3,04 \times 0,76 \text{ mm}^3$, następnie skrócono go do $32,0 \text{ mm}$ a później do $28,0 \text{ mm}$. Wraz ze zmianą wymiarów wzrastała częstotliwość rezonansowa rezonatora. Prędkość dźwięku obliczano za każdym razem ze wzoru (4.8), uzyskując następujące jej wartości: $5,54 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$, $5,56 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ oraz $5,54 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ odpowiednio dla trzech długości. Fakt, że z dokładnością do błędu pomiarowego obliczona prędkość dźwięku nie ulegała zmianie, świadczy, że fala dźwiękowa rozchodzi się wzdłuż długości próbki.

Im dłuższy jeden z boków względem innych tym większa gwarancja, że dominujący mod drgań jest drganiem czystym,

co na ekranie oscyloskopu objawia się czystym sinusoidalnym przebiegiem. W przypadku gdy wymiary rezonatora (np. długość i szerokość) są ze sobą porównywalne, częstotliwość rezonansowa zależy nie od jednego ale od dwóch wymiarów, o czym należy pamiętać przy analizie rodzaju fali rozchodzącej się w próbce.

5.2. Pomiar prędkości dźwięku w monokryształach KDP

Kwaśny fosforan potasu KH_2PO_4 (KDP), jeden z najlepiej zbadanych kryształów ferroelektrycznych, w temperaturze pokojowej krystalizuje w prostym do analizy własności sprężystych i piezoelektrycznych układzie krystalograficznym. KDP wybrany więc został jako materiał pozwalający sprawdzić dokładność metody ITOP. Testowanie metody miało na celu przeprowadzenie pomiaru prędkości dźwięku w określonym kierunku krystalograficznym metodą ITOP a następnie porównanie otrzymanego wyniku z obliczoną teoretycznie prędkością w tym kierunku.

Własności ferroelektryczne kryształu odkryte zostały przez Buscha i Scherrera [144]. Badania strukturalne [145-147] wykazały, że w temperaturach pokojowych KDP należy do układu tetragonalnego i posiada grupę przestrzenną $I\bar{4}2d$ a poniżej temperatury przemiany fazowej ($T_c = 123 \text{ K}$) w fazie ferroelektrycznej - grupę $Fdd2$.

W kryształach o grupie punktowej $\bar{4}2m$ istnieją tylko dwa niezależne moduły piezoelektryczne $d_{14} = d_{25}$ i d_{36} oraz sześć niezależnych współczynników sprężystości.*

*/ Zgodnie z konwencją wybiera się układ współrzędnych XYZ tak by oś Z była równoległa z krystalograficzną osią C , która jest jednocześnie osią Z . Kierunki X,Y prostopadłe do Z są kierunkami równoważnymi ze względu na symetrię.

Według pracy Masona [148] w 293 K wynoszą one: $c_{11} = 8,0$; $c_{12} = 3,4$; $c_{13} = 4,1$; $c_{33} = 8,0$; $c_{44} = 1,28$ oraz $c_{66} = 0,61$ (w jednostkach 10^{10} Nm^{-2}) i słabo zależą od temperatury w przedziale 130 K - 350 K.

Moduł piezoelektryczny d_{36} ma dużą wartość w stosunku do modułów $d_{14} = d_{25}$, dlatego też wybierając orientację płytki tak by była ona prostopadła do osi Z spodziewać się można największego efektu tzn. największej amplitudy oscylacji prądu piezoelektrycznego. Jako kierunek pomiaru prędkości dźwięku wybrano kierunek [110]. Do pomiarów należało więc przygotować rezonatory w kształcie wydłużonych w kierunku [110] płytek o największych powierzchniach prostopadłych do osi Z, czyli zastosować tzw. cięcie typu Z - 45° . Dysponowano blokiem monokryształu KDP o dobrze wykształconych naturalnych ściankach, dzięki czemu nie trzeba było korzystać z orientacji rentgenograficznej. Rezonatory przygotowywano, wycinając z bloku monokrystalicznego za pomocą piły drutowej (IF-07A Unitra) odpowiednie płytki, następnie polerowano je do uzyskania powierzchni o jakości optycznej. Na tak przygotowane próbki nanoszono pod próżnią cienkie (ok. $1 \mu\text{m}$) warstwy srebra. Typowe wymiary rezonatorów otrzymanych w ten sposób wynosiły $7 \times 2 \times 0,7 \text{ mm}^3$. Rezonatory mocowano w uchwycie tak, by druciki mocujące dotykały płytek dokładnie w węzłach ich drgań. Pomiary prowadzono w temperaturze 293 K. Z pomiarów częstotliwości i znajomości wymiarów rezonatorów obliczono prędkość dźwięku.

Zmierzono częstotliwość rezonansową czterech rezonatorów, uzyskując zadowalającą zgodność prędkości dźwięku

dla rezonatorów różniących się długościami. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 5.2..

TABELA 5.2. Pomiary prędkości dźwięku w kierunku [110]
w KDP metodą ITOP.

Nr	Długość rezonatora [mm]	Częstotliwość [kHz]	Prędkość dźwięku w kierunku [110] [10^3 ms^{-1}]	Wartość średnia prędkości v_{sr}
1	5,2	289,4	3,01	$2,99 \pm 0,09 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$
2	5,8	254,3	2,95	
3	6,1	243,4	2,97	
4	6,5	233,0	3,03	

Prędkość dźwięku w kierunku [110] można znaleźć z przytoczonych danych dotyczących stałych sprężystości KDP. W tym celu należy rozwiązać równanie Christoffela (2.15) a następnie określić rodzaj fali z równań (2.16). Wykorzystując postać macierzy współczynników sprężystości, wyznacznik (2.15) można doprowadzić do następującej postaci:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(c_{11} + c_{66}) - \rho v^2 & \frac{1}{2}(c_{12} + c_{66}) & 0 \\ \frac{1}{2}(c_{12} + c_{66}) & \frac{1}{2}(c_{66} + c_{11}) - \rho v^2 & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

Rozwiązanie tego wyznacznika prowadzi do następującego wyniku:.

$$v_1 = \left(\frac{c_{66} + 0,5(c_{11} + c_{12})}{\rho} \right)^{1/2}$$

$$v_2 = \left(\frac{c_{44}}{\rho} \right)^{1/2}$$

$$v_3 = \left(\frac{0,5(c_{11} - c_{12})}{\rho} \right)^{1/2}$$

przy czym z równania (2.16) wynika, że fala o prędkości v_1 jest falą podłużną a fale o prędkościach v_2 i v_3 to fale poprzeczne.

Fala poprzeczna o prędkości v_2 jest falą w której cząstka przemieszcza się wzdłuż kierunku [001] a fala poprzeczna o prędkości v_3 - wzdłuż [$1\bar{1}0$]. Obliczenia tych prędkości na podstawie danych pracy [148] i przy przyjęciu $\rho_{KDP} = 2,338 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$, prowadzą do następujących rezultatów: $v_1 = 5,19 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$, $v_2 = 2,34 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$ i $v_3 = 3,14 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$.

Porównanie otrzymanych wartości z v_{sr} z tabeli 5.2 prowadzi do identyfikacji fali obserwowanej w eksperymencie ITOP jako fali poprzecznej o cząsteczkach drgających wzdłuż kierunku [$1\bar{1}0$].

Różnica wartości $(v_3 - v_{sr})$ jest na tyle mała, iż wynikać może z różnic między wziętymi do obliczeń współczynnikami c_{ij} a realnymi własnościami sprężystymi materiału którym dysponowano podczas pomiarów, tym bardziej, że rozrzut danych literaturowych dotyczących c_{ij} wynosi ok. 10%. Niewielki błąd pochodzić może również z niedokładności w wycięciu i orientacji krystalograficznej rezonatorów. Sądzić można, że 5-procentowy błąd względny pomiaru prędkości mieści się w granicach wyznaczonych przez błędy innych niezależnych metod pomiarowych.

6. OCENA BŁĘDÓW POMIAROWYCH METODY ITOP

6.1. Dokładność wyznaczania prędkości dźwięku oraz modułów sztywności sprężystej

Dokładność wyznaczania prędkości dźwięku w metodzie ITOP zależy od dokładności pomiaru liniowych wymiarów rezonatorów, dokładności pomiarów okresu drgań oraz precyzji wykonania rezonatorów i ich kształtu.

Wymiary liniowe próbek mierzono za pomocą śruby mikrometrycznej z dokładnością $\pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ co w najbardziej niekorzystnym wypadku stanowiło błąd względny $\pm 1,5 \%$. Wraz ze zmianą temperatury zmianom ulegały wymiary próbek. Przyjmując współczynnik rozszerzalności liniowej ok. $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ i przedział temperatur ok. 100 K można oszacować błąd względny wynikający z nieuwzględnienia rozszerzalności termicznej na $\pm 0,5 \%$. Jest on mniejszy od błędu popełnianego przy pomiarze wymiarów rezonatora i może być zanedbany w obliczeniach prędkości dźwięku. W niniejszej pracy przyjęto jako zasadę dokonywanie korekty ze względu na zmiany wymiarów liniowych próbek w funkcji temperatury, jeśli współczynniki liniowej rozszerzalności termicznej były większe od 10^{-4} K^{-1} .

Dokładność pomiarów okresu drgań zależała od precyzji odczytu z ekranu oscyloskopu, oraz od błędu spowodowanego skończoną wartością współczynnika tłumienia. Okres wyzna-

czano z czasu trwania dziesięciu do pięćdziesięciu pełnych cykli fali. Dokładność odczytu czasu ograniczona była dokładnością podziałki ekranu oscyloskopu i grubości linii sygnału, lecz nie zależała od podstawy czasu oscyloskopu. Można założyć, że dokładność ta jest równa wielkości najmniejszej działki ekranu (2 mm) pomnożonej przez podstawę czasu. Błąd względny odczytu okresu wynosi przy powyższych założeniach ok. 0,2%.

Mierzone w doświadczeniu częstotliwości rezonansowe f_e są zwykle niższe niż częstotliwości rezonansowe układu nietłumionego f_o . Różnice między tymi częstotliwościami zależą od wielkości tłumienia w następujący sposób [1]:

$$f_e = f_o \left(1 - \frac{1}{8Q^2} \right). \quad (6.1)$$

Jak wynika z podanego wzoru, częstotliwości te różnią się między sobą w sposób istotny (tzn. o ponad 1%) jedynie gdy dobroć rezonatora jest mniejsza od 4. W omawianych w pracy przypadkach różnice częstotliwości f_o i f_e były do zaniedbania.

Istotną rolę w pomiarach prędkości dźwięku gra precyzja wykonania rezonatora, na którą składa się dokładność orientacji krystalograficznej próbki oraz równoległości ścianek. Można przyjąć, że wszystkie rezonatory wykonane przez autora tej pracy były wycięte z błędem rzędu $2-3^\circ$ kątowych względem osi krystalograficznych a nierównoległość ich płaszczyzn wynosiła od 5 do 10 minut kątowych. Błędy te związane były przede wszystkim z trudnościami technicznymi w mocowaniu kryształu w uchwycie piły drutowej.

Błędy tego typu przejawiają się w rozpraszaniu i silnym tłumieniu fal oraz w propagacji pasożytniczych modów drgań lub istnieniu zdudnień. Przy zychowaniu określonej precyzji wykonania i zamocowania rezonatorów, błędy te sprowadzić można do ok. 2-3%, a w niektórych przypadkach (długie belki krystaliczne) poniżej 1%.

Sumaryczny względny błąd pomiaru prędkości dźwięku metodą ITOP szacować więc można na ok. $\pm 5\%$.

Ze znajomości prędkości dźwięku w kryształach oraz jego gęstości obliczyć można wartości współczynników sprężystości. Gęstość kryształu wyznacza się zwykle z dokładnością $\pm 0,01 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ co przeciętnie (np. dla TGS) daje błąd względny pomiaru gęstości ok. $\pm 0,6\%$. Gęstość jest funkcją temperatury i w przypadku wykonywania pomiarów w szerokim przedziale temperatur należy uwzględnić poprawki dotyczące jej zmian.

Z przeprowadzonej analizy błędów wynika, że całkowity błąd względny popełniany przy wyznaczaniu modułów sztywności metodą ITOP wynosił $\Delta c_{ii}/c_{ii} \approx \pm 6\%$.

6.2. Dokładność wyznaczania wartości względnych modułów piezoelektrycznych

Pomiar względnych wartości modułów piezoelektrycznych w metodzie ITOP opiera się na pomiarze amplitudy prądu piezoelektrycznego. Amplituda ta jest w pierwszym rzędzie funkcją intensywności impulsu światła, pola powierzchni

i grubości elektrody absorbującej światło, naprężeń wywołanych rozszerzalnością termiczną kryształu oraz dokładności wy-
cięcia rezonatora i sposobu odczytu amplitudy.

Powtarzalność mocy impulsów światła wynosi ok. $\pm 5\%$, po-
miar pola powierzchni elektrod jest obarczony błędem także
ok. $\pm 5\%$ a grubości warstw różnią się między sobą nieznacznie
jeśli proces naporowywania ich na próbki badane odbywał się
jednocześnie. Inne wymienione czynniki wpływające na wielkość
błędu są trudne do oszacowania, lecz przypuścić można, że ich
wpływ nie przekracza wartości 20%. Sumaryczny błąd sięgać więc
może nawet 30%, ale jego dokładniejsze oszacowanie wymagałoby
dalszych badań.

6.3. Błąd pomiaru współczynnika tłumienia

Obliczenie błędu względnego ze wzoru (4.14) prowadzi
do następującego wyniku:

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} = \frac{\Delta t_0}{t_0} + \frac{\Delta l}{l} + \frac{\frac{\Delta \tilde{A}_1}{\tilde{A}_1 \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n}}}{\tilde{A}_1 \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n}} + \frac{\frac{\Delta \tilde{A}_n}{\tilde{A}_n \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n}}}{\tilde{A}_n \ln \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_n}} \quad (6.2)$$

Błąd pomiaru podstawy czasu $\frac{\Delta t_0}{t_0}$ jest dla danego oscyloskopu
wartością stałą, w naszym przypadku wynosił 0,5%. Błąd pomiaru
odległości między pierwszą i n-tą amplitudą był w najbardziej
niekorzystnym przypadku ($l = 50$ mm, $\Delta l = 1$ mm) równy 2%.
Błędy wynikające z niedokładności pomiaru amplitud $\tilde{A}_1$ i $\tilde{A}_n$
są funkcją wielkości obu amplitud. Przy pomiarze w którym
spełniony jest warunek $0,3 \tilde{A}_1 < \tilde{A}_n < 0,5 \tilde{A}_1$ błąd ten nie
przekracza 8%. Błąd całkowity względny pomiaru współczynnika
tłumienia wynosi więc ok. 11%.

6.4. Dokładność pomiarów temperatury

Na dokładność pomiaru temperatury ma wpływ przede wszystkim różnica temperatur pomiędzy miejscem w którym umieszczona jest końcówka termopary a miejscem zamocowania próbek, oraz niedokładność odczytu temperatury z wykresu wzorcowego. Wymienione czynniki pozwalają na pomiar temperatury z dokładnością nieco lepszą niż $\pm 0,4$ K.

7. WSTĘPNE POMIARY WŁASNOŚCI PIEZOELEKTRYCZNYCH

I FERROELEKTRYCZNYCH WYBRANYCH ZWIĄZKÓW METODĄ ITOP

7.1. Pomiary modułu piezoelektrycznego d_{36} w KDP */

w funkcji temperatury

Fenomenologiczna teoria ferroelektryczności przewi-
 duje istnienie anomalii własności piezoelektrycznych w pobliżu
 temperatury przemiany fazowej. Anomalie wykazują zwykle te
 wielkości, które związane są z polaryzacją wzdłuż osi ferro-
 elektrycznej. W kryształach KDP osią polarną w fazie ferroelek-
 trycznej jest oś $c \equiv Z$ (porównaj rozdział 5.3), więc prze-
 widzieć można, że anomalnie zachowywać się będzie moduł
 piezoelektryczny d_{36} wiążący naprężenie σ_6 ze składową
 wektora polaryzacji P_3 . Badania temperaturowej zależności
 modułu d_{36} w kryształach KDP przeprowadzili autorzy prac
 [149 i 150]; wynika z nich, że moduł ten w fazie paraelek-
 trycznej spełnia prawo Curie-Weissa:

$$d_{36} = d_{36}^0 + \frac{B}{T - T_C} \quad (7.1)$$

gdzie d_{36}^0 i B są stałymi.

Możliwość śledzenia zmian tego modułu z temperaturą
 za pomocą metody ITOP wymaga przygotowania rezonatorów z KDP
 o cięciu $Z - 45^\circ$. Jak wynika z prostej analizy, efektywny
 moduł mierzony w tym przypadku będzie równy $d_{36}/2$ przy

*/ Autor dziękuje Prof.dr hab. J.W.Rohlederowi i Dr W.Sysło
 za udzielenie kryształów KDP

założeniu drgań typu ściskania - rozciągania wzdłuż kierunku [110].

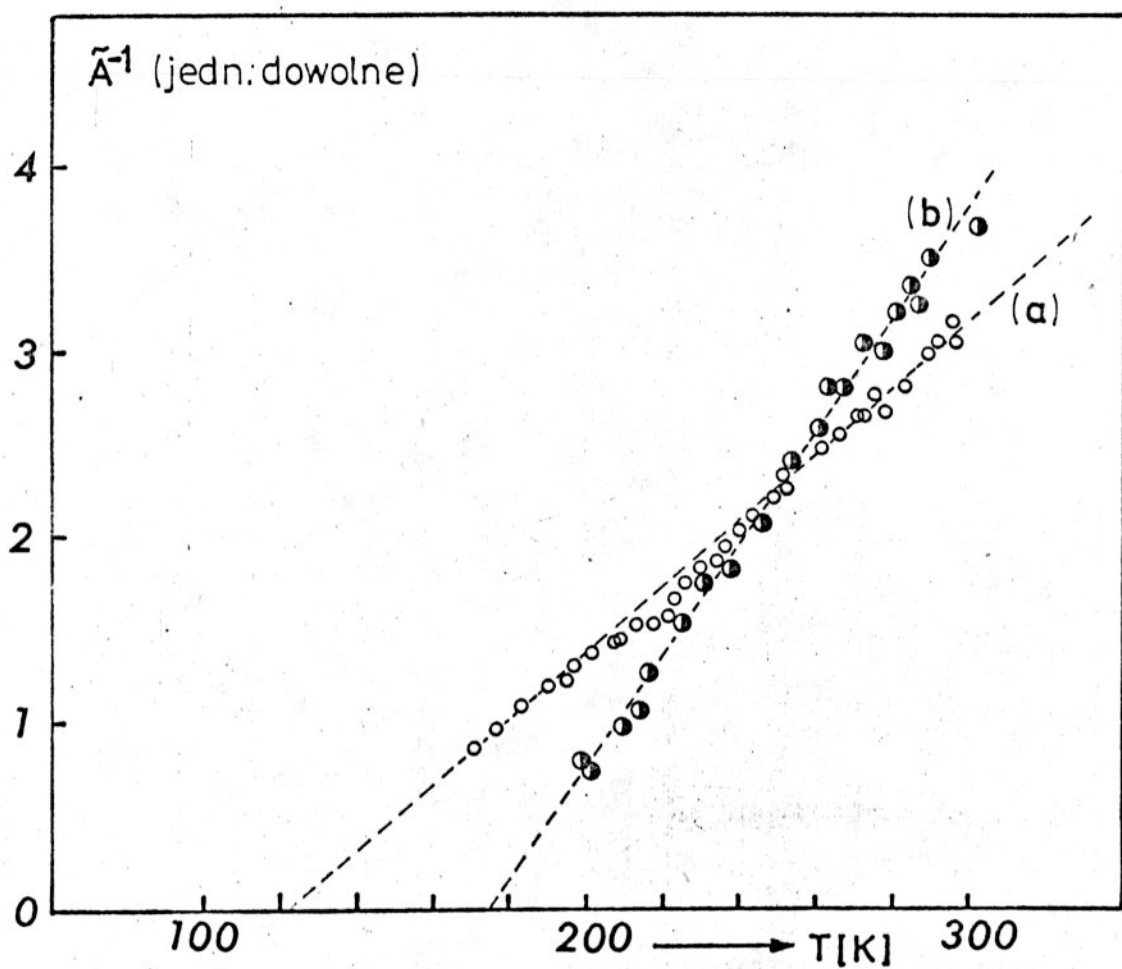
Zależność modułu d_{36} od temperatury zmierzono w zakresie 170-300 K na dwóch rezonatorach wykonanych z KDP oraz na rezonatorze wykonanym z częściowo deuterowanego KDP (o nieokreślonym procencie zdeuterowania).

Pomiary te miały na celu sprawdzenie, czy za pomocą metody ITOP można odtwarzać zmierzone już wcześniej zależności, oraz czy czułość metody jest wystarczająca do ich pomiaru.

Mierząc amplitudę oscylacji pośrednio uzyskuje się informację o module piezoelektrycznym. Aby sprawdzić, czy rzeczywiście amplituda oscylacji jest proporcjonalna do modułu piezoelektrycznego d_{36} , postanowiono sprawdzić zależność (7.1) wykreślając zależność odwrotności amplitudy od temperatury (rys.18).

Jak wynika z przedstawionych na rys.18 rezultatów, punkty pomiarowe układają się w przypadku KDP na prostych przecinających oś temperatur w punkcie T_c a w przypadku częściowo deuterowanego KDP na prostej przecinającej oś temperatur w punkcie ok. 175 K. Efekt przesuwania się punktu T_c wraz ze wzrostem koncentracji deuteru w kryształach KDP jest dobrze znany; w przypadku całkowicie zdeuterowanego kryształu T_c wynosi ok. 220 K [151¹].

Jak więc widać, w swej obecnej postaci metoda ITOP nie pozwala na pomiar bezwzględnych wartości modułów piezoelektrycznych jednak sprawdza się, zadowalająco przy badaniu zmian względnych tych wielkości np. w funkcji temperatury.



Rys.18. Zależność amplitud ITOP od temperatury
dla KDP (a) i częściowo deuterowanego KDP (b)

7.2. Pomiar prędkości dźwięku i współczynnika

sprężystości c_{55}^{off} w TGS w obszarze przejścia
fazowego

Przedstawione w poprzednim rozdziale wyniki pomiarów własności piezoelektrycznych KDP obejmowały zakres temperatur leżący o kilkadziesiąt stopni powyżej temperatury przejścia fazowego. Interesującym byłoby zbadanie samego obszaru przejścia fazowego metodą ITOP. Do tego celu użyto siarczanu trójglicyny ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ - TGS), którego ferroelektryczne własności odkryto w 1956 roku [152].

Z badań strukturalnych przeprowadzonych przez autorów prac [153-155] wynika, że ma on przemianę fazową w łatwo dostępnym eksperymentalnie obszarze temperatur, a punkt Curie wynosi 322 K. TGS krystalizuje w układzie jednoskośnym; powyżej T_c kryształ należy do grupy przestrzennej z centrum symetrii $P2_1/m$ natomiast poniżej do polarnej grupy $P2_1$ (osią polarną jest krystalograficzna oś b). Przejście fazowe w TGS jest przejściem drugiego rodzaju [156]. W fazie ferroelektrycznej kryształ podzielony jest na antyrównoległe domeny [157-159]. Badania zależności własności piezoelektrycznych od temperatury przeprowadzone zostały przez Ikedę i współpracowników [160]; stwierdzili oni, że moduły piezoelektryczne d_{21} , d_{22} , d_{33} i d_{25} wykazują osobliwość w temperaturze przemiany natomiast pozostałe moduły (d_{14} , d_{36} , d_{34} i d_{16}) takiej osobliwości nie wykazują.

Badania sprężystych własności kryształu TGS przeprowadzili m.in. autorzy prac [161-164]. Konstantinowa i współpracownicy [161] wyznaczyli współczynniki C_{ij}^E , mierząc prędkości rozchodzenia się ultradźwięków w TGS metodą impulsową, a Luspín i Hauret [162] wyznaczyli te współczynniki metodą brillouinowskiego rozpraszania fal sprężystych. Wyniki ich pomiarów w temperaturze 300 K zamieszczono w tabeli 7.1.

TABELA 7.1. Moduły sztywności sprężystej kryształu TGS w 300 K w jednostkach 10^{10} Nm^{-2}

	P r a c a	
	[161]	[162]
c_{11}	4,71	4,55
c_{22}	3,35	3,21
c_{33}	2,75	2,63
c_{44}	1,02	0,95
c_{55}	1,03	1,11
c_{66}	0,61	0,62
c_{12}	1,5	1,72
c_{13}	2,1	1,94
c_{23}	1,85	2,08
c_{15}	0,18	0,3
c_{25}	0,2	0,036
c_{35}	-0,05	0,5
c_{46}	0,02	0,02

Stwierdzono eksperymentalnie [162], że niektóre ze współczynników c_{ij}^E wykazują osobliwość w obszarze temperatur bliskich T_c , osobliwości te przewidywane są też na drodze teoretycznej z teorii Landaua-Devonshire'a (porównaj rozdział 2.4.2):

$$c^E = c^D - \frac{4\pi d^2}{\xi(T - T_0)} \quad (7.2)$$

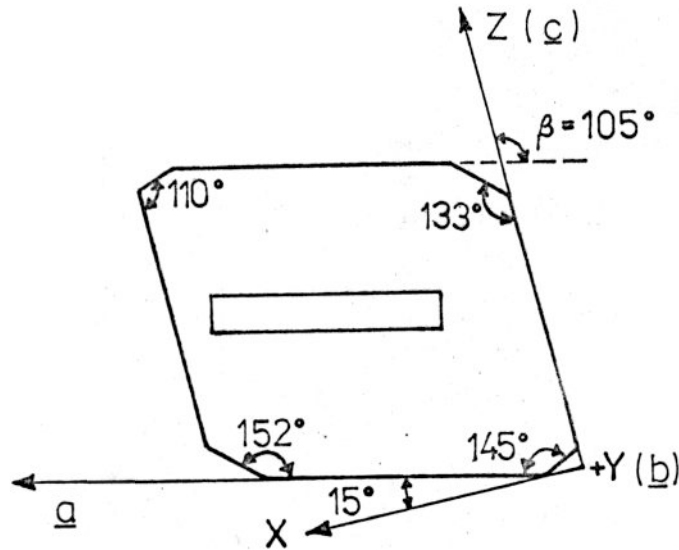
we wzorze tym T_0 jest temperaturą przemiany fazowej, ξ - stałą a d - modułem piezoelektrycznym. Ze związków tych, znając postać zależności modułów piezoelektrycznych od temperatury i wiedząc, że współczynnik c^D nie wykazuje osobliwości, stwierdzić można, które ze współczynników c^E zachowują się anomalnie.

Przedstawione niżej wyniki jednoczesnego pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej i wielkości efektywnego modułu piezoelektrycznego w funkcji temperatury przeprowadzone były na płytkach wyciętych z monokryształu TGS hodowanego w fazie paraelektrycznej.*

W literaturze spotyka się dwa sposoby wyboru komórki elementarnej, celowym jest więc podkreślenie, że w pracy niniejszej stosowany jest tzw. układ W-H (Wooda-Holdena) [154], w którym stałe sieciowe w temperaturze pokojowej wynoszą:
 $a = 0,915 \text{ nm}$, $b = 1,269 \text{ nm}$, $c = 0,573 \text{ nm}$,
 a kąt $\beta = 105^\circ 40'$.

*/ Autor dziękuje Dr J. Mrózowi i Dr R. Poprawskiemu za udostępnienie monokryształu TGS

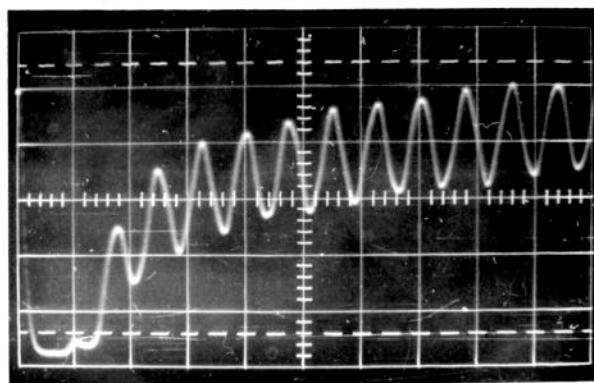
Układ współrzędnych prostokątnych XYZ związany jest z osiami krystalograficznymi $\underline{a}$, $\underline{b}$ i $\underline{c}$ w sposób przedstawiony na rys.19. Oś polarna $\underline{b}$ jest równoległa do osi Y a oś $\underline{c}$ do osi Z.



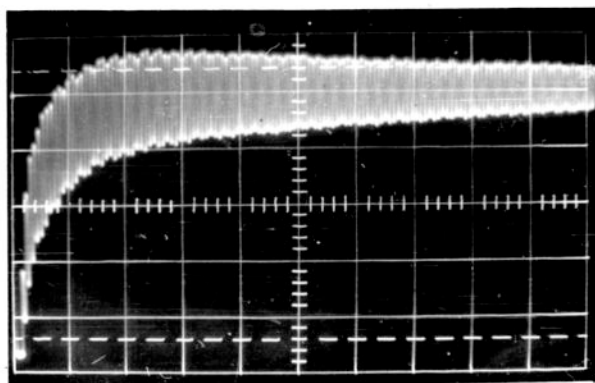
Rys.19. Orientacja krystalograficzna wybranych do pomiaru rezonatorów względem układu współrzędnych XYZ w kryształach TGS.

Rezonatory (płytki o jednym wymiarze dużo większym od pozostałych) wycinano tak, by ich długa krawędź była równoległa do krystalograficznej osi $\underline{a}$ (porównaj rys.19). Na największe płaszczyzny rezonatorów (zwykle o wymiarach ok. $21 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$) наносzono metodą naparowania próżniowego warstwę srebra o grubości ok. $1 \mu\text{m}$. Rezonatory mocowano w uchwycie drucikowym w centrum elektrod.

Drgania swobodne rezonatorów z TGS rejestrowane na oscyloskopie były w pełni odtwarzalne z dokładnością do błędu metody. Dwa przykładowe zapisy oscylacji piezoelektrycznych pokazano na rys.20.



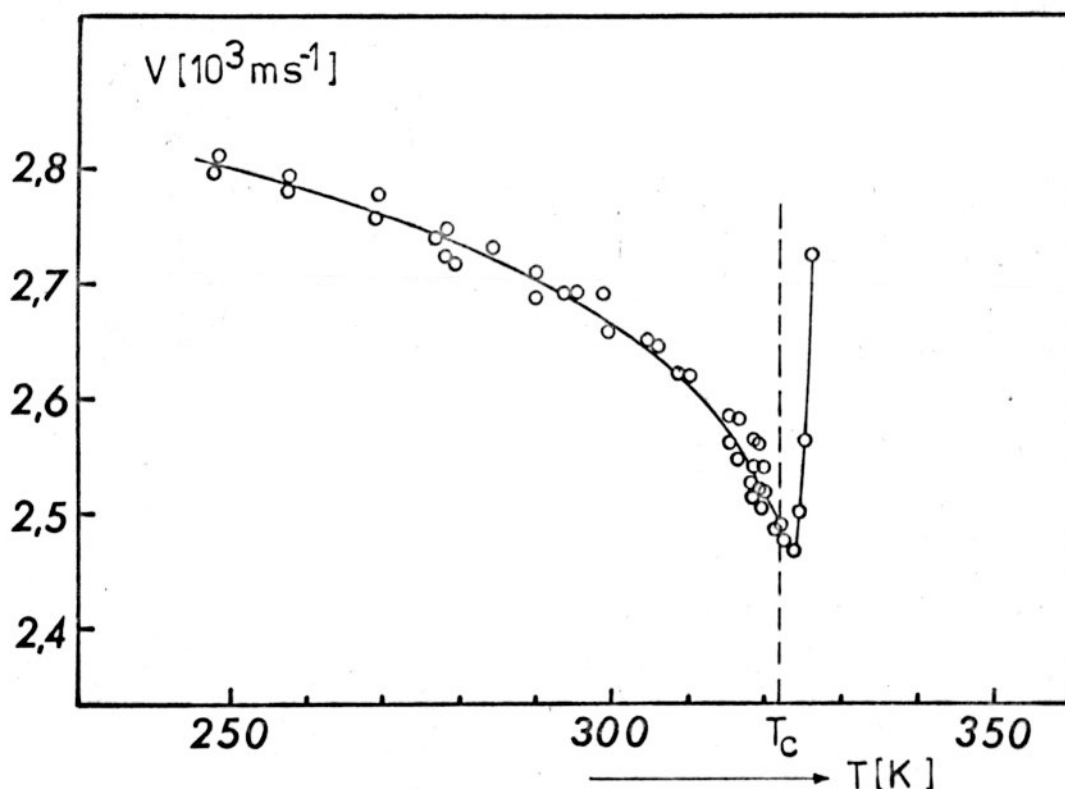
a)



b)

Rys.20. Przykłady oscylacji prądu piezoelektrycznego rezonatora z TGS ($T = 318$ K). Podstawa czasu wynosi 10 μ s/działkę (a) i 500 μ s/działkę (b), a skala pionowa w obu przypadkach: $1,1 \cdot 10^{-8}$ A/działkę.

Wstępne wyniki pomiarów prędkości dźwięku wzdłuż osi a w TGS w zakresie temperatur 250 – 324 K przedstawiono na rys.21. Górna granica pomiarów (ok. 324 K) wynika tu z faktu, że TGS w fazie paraelektrycznej nie jest piezoelektrykiem a więc pomiary oparte na efekcie piezoelektrycznym nie mogą być przeprowadzone. Z rysunku 21 wynika, że prędkość fali sprężystej silnie maleje w pobliżu punktu Curie a następnie gwałtownie rośnie. Takie zachowanie świadczy o osobliwości



Rys.21. Zależność prędkości fali dźwiękowej w TGS od temperatury w kierunku krystalograficznym a .

przynajmniej jednego ze współczynników sprężystości, które określają prędkość fali sprężystej rozchodzącej się w kierunku a.

Rodzaj rozchodzącej się fali może być określony na drodze następującego rozumowania. Kierunek osi krystalograficznej a odchylony jest o $15^{\circ}40'$ od kierunku $[100]$. Z rozwiązania układu równań Christoffela (2.15) dla kierunku $[100]$ wynika, że w kierunku tym rozchodzić się mogą trzy fale.

- podłużna o prędkości $v_{1,1} = \left(\frac{c_{11}}{\rho}\right)^{1/2}$,
- poprzeczna o prędkości $v_{1,12} = \left(\frac{c_{66}}{\rho}\right)^{1/2}$ (7.3)
- poprzeczna o prędkości $v_{1,13} = \left(\frac{c_{55}}{\rho}\right)^{1/2}$

przy czym pierwszy wskaźnik przy v oznacza kierunek wektora falowego $\underline{k}$, a drugi - kierunek przemieszczania cząstek.

Jeżeli dokonać transformacji układu współrzędnych XYZ do $X'Y'Z'$, odpowiadającej obrotowi wokół osi Y o $15^{\circ}40'$, to prędkości fal rozchodzących się w kierunku $[100]$ w nowym układzie wyrażą się wzorami analogicznymi do (7.3), jednakże wartości współczynników sprężystości będą inne; oznaczmy je c_{11}^{eff} , c_{66}^{eff} i c_{55}^{eff} . Współczynniki te, jak można pokazać korzystając z ogólnych wzorów transformacyjnych, będą wyrażały się poprzez współczynniki c_{ij} układu XYZ w sposób następujący:

$$\begin{aligned} c_{11}^{eff} &= \cos^4 \theta \cdot c_{11} + \sin^4 \theta c_{33} + 2[\sin^2 \theta \cos^2 \theta (c_{31} + 2c_{55})] + \\ &\quad + 4[-\cos^3 \theta \sin \theta c_{15} - \sin^3 \theta \cos \theta c_{35}] \\ c_{55}^{eff} &= \cos^2 \theta \sin^2 \theta (c_{11} + c_{33} - 2c_{31}) + (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)^2 c_{55} + \\ &\quad + 2\sin \theta \cos \theta (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (c_{15} - c_{35}) \\ c_{66}^{eff} &= \sin^2 \theta c_{44} + \cos^2 \theta c_{66} - 2\sin \theta \cos \theta c_{64} \end{aligned} \quad (7.4)$$

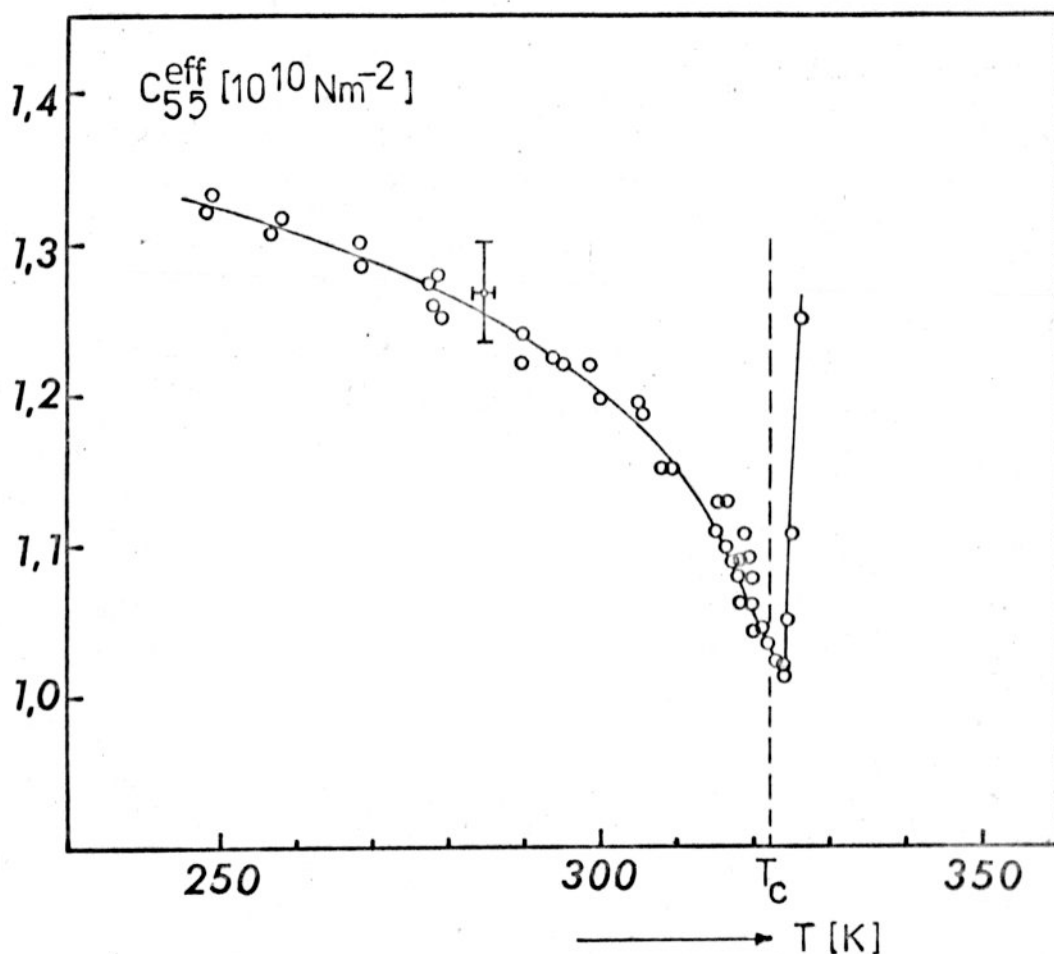
Obliczając prędkości trzech fal w kierunku $\underline{a}$ przy wykorzystaniu wzorów (7.4) i (7.3) oraz danych z tabeli 7.1 można zidentyfikować rodzaj rozchodzącej się fali widzianej w doświadczeniu poprzez porównanie otrzymanego wyniku z eksperymentalną wartością prędkości dźwięku w 300 K. Podobnym sposobem posłużono się wcześniej w przypadku KDP (por. rozdz. 5.3). Wyniki obliczeń zamieszczono w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Wyniki obliczeń efektywnych współczynników sprężystości (w jednostkach 10^{10}Nm^{-2}) w kierunku a w kryształach TGS z wykorzystaniem danych z prac [161 i 162].

Praca	c_{11}^{eff}	c_{55}^{eff}	c_{66}^{eff}
161	4,45	1,16	0,63
162	4,16	0,94	0,63

Korzystając z wykresu zamieszczonego na rys.21 i gęstości kryształu TGS równej $1,69 \cdot 10^3 \text{kgm}^{-3}$ [154] obliczyć można efektywny współczynnik sprężystości c_{11}^{eff} związany z propagacją obserwowanej fali wzdłuż osi a w 300 K; wynosi on $1,20 \cdot 10^{10} \text{Nm}^{-2}$. Jak widać wartość otrzymana jest najbliższa wartości c_{55}^{eff} , co pozwala na identyfikację fali akustycznej mierzonej w tym kierunku jako quasi-poprzecznej o prędkości $v_{1,13}$, czyli fali w której cząstki przemieszczają się na płaszczyźnie (110).

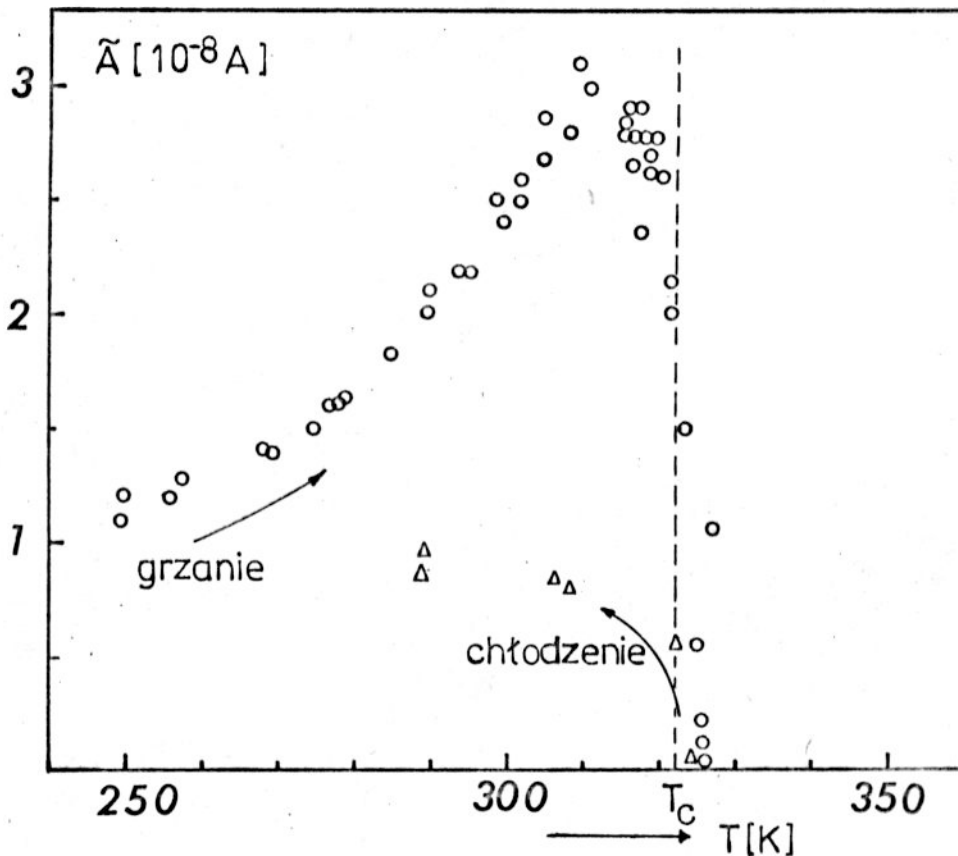
Na rys.22 przedstawiono zależność zidentyfikowanego już współczynnika sprężystości c_{55}^{eff} od temperatury. Forma tej zależności jest typowa dla przejścia z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej w przypadku gdy w fazie paraelektrycznej kryształ nie jest piezoelektrykiem. Ze wzorów (7.4) wynika, że największy udział w c_{55}^{eff} (ok. 70%) pochodzi od współczynnika sprężystości c_{55} , który - jak wynika z badań opisanych w [164] - zachowuje się w tym obszarze temperatur podobnie.



Rys.22. Zależność współczynnika sprężystości c_{55}^{eff} od temperatury w monokryształe TGS. Indeks 'eff' oznacza, że jest to efektywna wartość mierzona w kierunku równoległym do krystalograficznej osi a.

Jednocześnie z pomiarami prędkości dźwięku w omawianych rezonatorach badano względne zmiany amplitudy oscylacji prądu piezoelektrycznego. Na rysunku 23 przedstawiono zależność amplitudy oscylacji piezoelektrycznych $\tilde{A}$ od temperatury dla kryształu TGS. Należy przypomnieć, że rezonatory użyte w tym doświadczeniu były wycięte w taki sposób, by elektrody były naniesione na powierzchniach prostopadłych do osi polarnej b. Podczas pomiarów tu opisywanych próbki były ogrzewane do 330 K

a następnie chłodzone po zaledwie kilkunastu minutach przebywania kryształu TGS w fazie paralelektrycznej.



Rys.23. Zależność amplitudy oscylacji piezoelektrycznych $\tilde{A}$ od temperatury dla rezonatora wykonanego z TGS. Objaśnienia podane są w tekście.

Z rysunku 23 wynika, że w dość szerokim zakresie temperatur 250-300 K amplituda $\tilde{A}$ silnie rośnie z temperaturą i dopiero w pobliżu temperatury przejścia fazowego w TGS ma maksimum a następnie szybko maleje aż do zera tuż za punktem Curie. Powyżej T_C amplituda oscylacji musi być równa zero ponieważ w tym obszarze TGS posiada centrum symetrii a więc nie,wy-

kazuje własności piezoelektrycznych.

Wydaje się, że zaobserwowana zależność jest wynikiem złożenia dwóch procesów. Jeden z nich, powodujący wzrost amplitudy $\tilde{A}$ w miarę wzrostu temperatury, mógłby być opisany zależnością, której postać podobna jest do prawa Curie-Weissa spełnionego jednakże zwykle w fazie paraelektrycznej:

$$\tilde{A} = \tilde{A}_0 + \frac{C}{T_c - T} \quad , \quad (7.5)$$

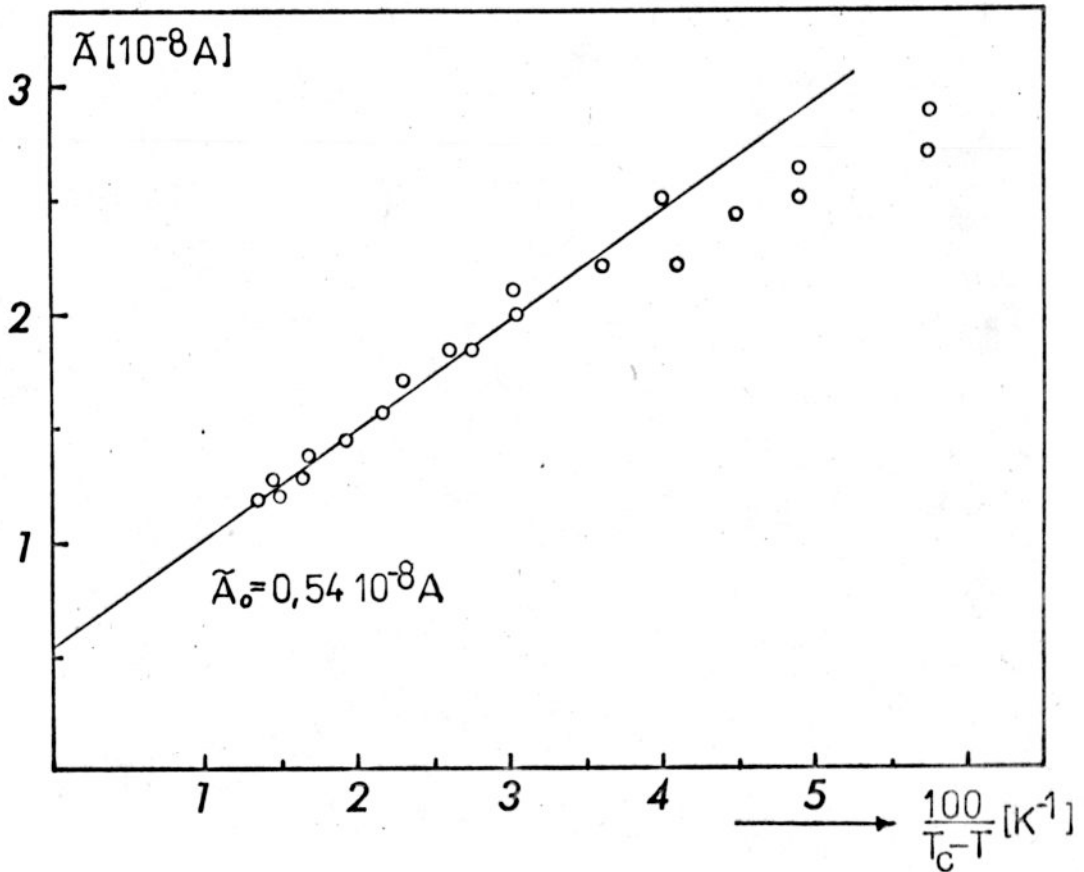
we wzorze tym C i $\tilde{A}_0$ są stałymi a $T_c = 322,5$ K.

Założmy, że tak jest rzeczywiście i przerysujmy wykres z rys.23 we współrzędnych $(\tilde{A} - \tilde{A}_0)^{-1} - T$. Wymaga to jednak określenia wartości stałej $\tilde{A}_0$. Znaleźć ją można w łatwy sposób z punktu przecięcia prostej o wzorze $\tilde{A} = f(\frac{1}{T_c - T})$ z osią rzędnych $\tilde{A}$ (rys.24).

Znaleziona z rys.24 wartość $\tilde{A}_0$ wynosi $0,54 \cdot 10^{-8}$ A. Wykres zależności $(\tilde{A} - \tilde{A}_0)^{-1}$ od temperatury (rys.25) wykazuje, że założona postać prawa Curie-Weissa spełniona jest w dość szerokim zakresie temperatur.

Spełnienie zależności określonej równaniem (7.5) w dość szerokim przedziale temperatur (ok. 40 K), potwierdza, że jeden z procesów jest rzeczywiście charakteryzowany taką zależnością.

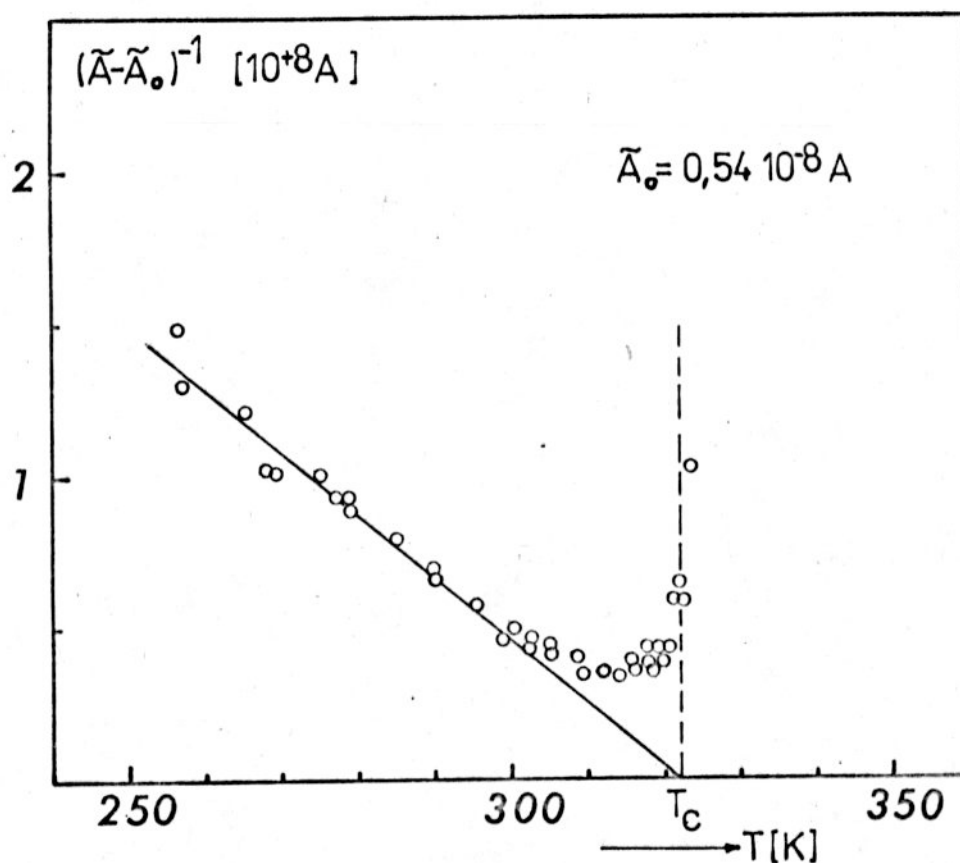
Drugi z procesów, powodujący gwałtowny spadek wielkości amplitudy $\tilde{A}$ gra decydującą rolę dopiero w kilkunastostopniowym obszarze w pobliżu T_c . Wytlumaczenia tego efektu należy szukać na drodze rozważań udziału wszystkich czynników, które odgrywają istotną rolę przy generacji i detekcji drgań.



Rys.24. Wyznaczanie stałej $\tilde{A}_0$ występującej we wzorze (7.5)

W generacji decydujące znaczenie mają ciepło właściwe kryształu i tensor rozszerzalności termicznej, zachowujące się anomalnie w pobliżu temperatury przejścia fazowego [165-167]. Sposób ich zmian jest jednak taki, iż efekty związane z nimi działają w sposób przeciwny względem siebie, tzn. można przyjąć, iż to nie one mają decydujące znaczenie dla obserwowanego spadku wartości amplitudy.

Możliwe do przyjęcia wytłumaczenie obserwowanego procesu związać można ze strukturą domenową ferroelektryka i jej zmianami w pobliżu przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk.



Rys.25. Wykres zależności $(\tilde{A} - \tilde{A}_0)^{-1}$ od temperatury.
Punkty pomiarowe wzięto z rys.23.

Wiadomo, że moduł piezoelektryczny zdefiniowany jest dla monodomenowego kryształu a jego znak zależy od zwrotu osi polarnej. Jeśli w kryształcie wielodomenowym ogólna objętość domen jednego ze znaków jest różna od objętości domen drugiego znaku, wypadkowy moduł piezoelektryczny dla całego kryształu będzie w pierwszym przybliżeniu proporcjonalny do różnicy tych objętości. W granicznym przypadku oscylacji piezoelektrycznych nie powinno się obserwować. Wzrost temperatury

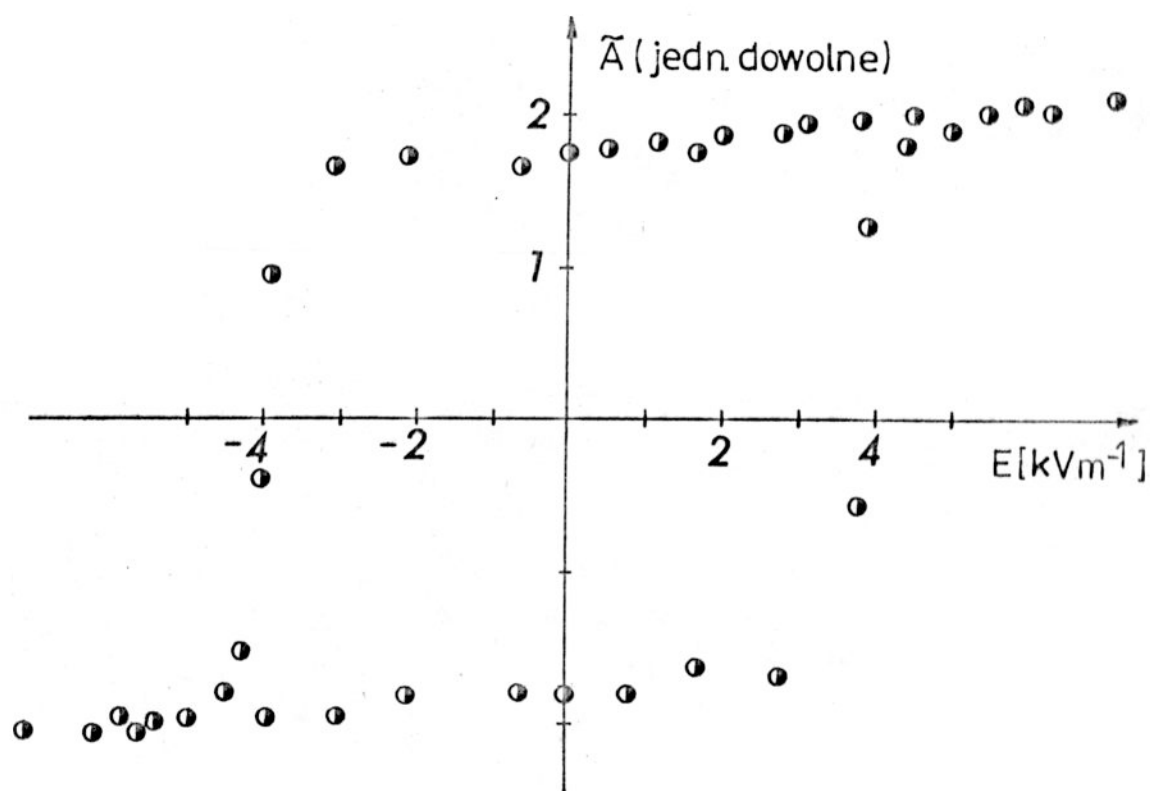
kryształu w pobliżu T_c powoduje powolną generację pseudo-ośrodka symetrii związanego z nieporządkiem. Wzrost fluktuacji dipoli doprowadza w punkcie Curie do statystycznego ich nieuporządkowania w każdej elementarnej objętości kryształu, co makroskopowo równoważne jest wygenerowaniu centrum inwersji w kryształ. Warunkiem koniecznym istnienia własności piezoelektrycznych jest brak centrum inwersji, wobec tego w fazie paraelektrycznej oscylacje piezoelektryczne muszą zniknąć. Jeśli założy się, że środek symetrii generowany jest stopniowo (coraz większy procent statystycznego nieuporządkowania dipoli) wówczas jasnym stanie się, że będzie to przyczyną malenia efektywnego (całkowitego) modułu piezoelektrycznego odpowiedzialnego za indukowanie oscylacji piezoelektrycznych w kryształ.

Jak pokazano na rysunku 23, oscylacje piezoelektryczne pojawiają się jeśli po przejściu do fazy paraelektrycznej temperaturę obniży się ponownie poniżej T_c . Są one mniejsze, ale obecność ich sugeruje, że kryształ 'pamięta' swój poprzedni stan z fazy ferroelektrycznej, gdyż objętości domen typu (+) i typu (-) są znów różne. Proces odmładzania prowadzony dostatecznie długo w temperaturze 340 K prowadzi do takiego stanu kryształu, że po jego ochłodzeniu poniżej T_c oscylacje piezoelektryczne nie występują. Najprawdopodobniej po takim procesie kryształ TGS podzielony jest na dużą liczbę małych domen antyrównoległych rozmieszczonych jednorodnie w objętości, tak że globalny moduł piezoelektryczny jest równy zeru. Jeśli do takiego kryształu przyłoży się pole elektryczne, które sprawi, że równowaga domen przeciwnych znaków zostanie zachwiana, wtedy oscylacje piezoelektryczne pojawią się z pow-

rotem. Występowanie bądź brak oscylacji piezoelektrycznych w kryształach ferroelektrycznych jednoosiowych może być więc testem określającym stan domenowy kryształu.

7.3. Obserwacja pętli histerezy dielektrycznej w TGS oraz efektów kinetycznych związanych z przepola- ryzowaniem próbek

Dyskusja przeprowadzona w zakończeniu poprzedniego rozdziału sugeruje możliwość badania stanu polaryzacji kryształu ferroelektrycznego oraz jej zmian pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Badając wielkość amplitudy oscylacji piezoelektrycznych w funkcji pola elektrycznego, odtworzyć można statyczną pętlę histerezy dielektrycznej jednopolarnego ferroelektryka pod warunkiem, że amplituda ta związana jest z modułem piezoelektrycznym, którego wielkość wyznaczona jest uporządkowanym ustawieniem dipoli. Pomiary tego typu przeprowadzono w 295 K na rezonatorach wykonanych i wyciętych prostopadle do osi polarnej kryształu. Otrzymane rezultaty przedstawia rysunek 26, z którego wynika, że pole koercji E_c w warunkach statycznych wynosi ok. $3,9 \cdot 10^3 \text{ Vm}^{-1}$. Informacji o zwrocie wektora polaryzacji spontanicznej dostarczał widoczny równocześnie z oscylacjami piezoelektrycznymi sygnał piroelektryczny, którego znak zmieniał się wraz ze zmianą zwrotu P_s . Pole koercji określano na podstawie pomiarów zależności amplitudy oscylacji od natężenia pola elektrycznego (por. rys.27).

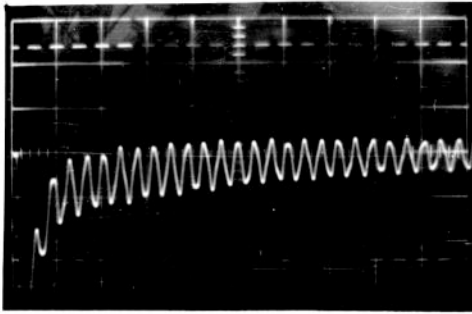


Rys.26. Pomiar statycznej pętli histerezy dielektrycznej metodą ITOP w kryształach TGS. Objasnienia w tekście.

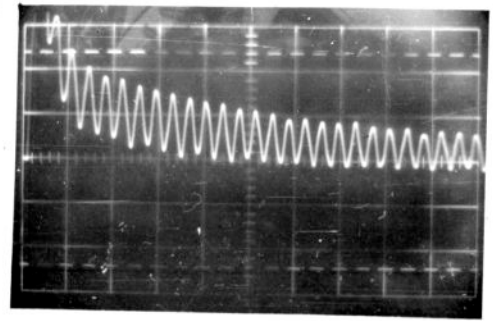
Należy zwrócić uwagę, że zdjęcia 27 (a) i 27 (c) są praktycznie swoim zwierciadlanym odbiciem względem poziomej linii wyznaczającej prąd równy zeru.

Częstotliwość oscylacji w obu przypadkach jest taka sama.

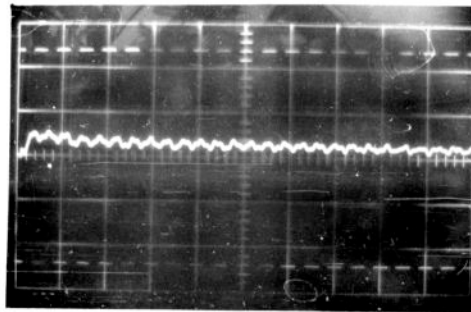
Każdy proces przepolaryzowania ferroelektryka związany jest w sposób istotny z kinetyką ruchu ścianek domenowych bądź z kinetyką generacji nowych domen ferroelektrycznych. Kinetykę tę można w sposób pośredni badać wykorzystując ITOP. Niżej przedstawiony zostanie opis doświadczenia umożliwiające śledzenie tych zjawisk.



a)



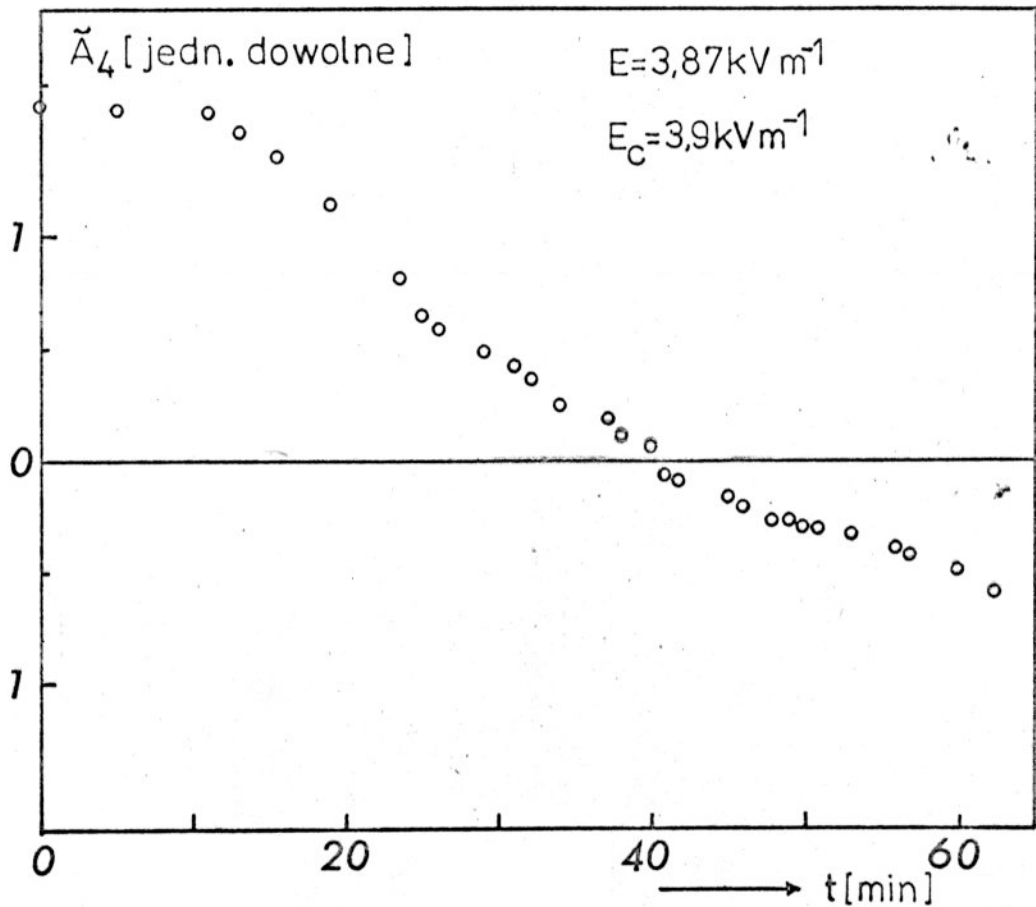
c)



b)

Rys.27. Oscylacje piezoelektryczne dla monodomenowej próbki TGS (a), dla stanu polaryzacji próbki równego zero (b) oraz dla monodomenowej próbki o odwróconej polaryzacji (c).

Kryształ TGS wycięty w kształcie prostopadłościenną płytki, spolaryzowano wstępnie silnym polem elektrycznym w celu uzyskania próbki monodomenowej, po czym zmieniono znak pola elektrycznego na przeciwny ustawiając jego wartość tak, by była o ok. 5% mniejsza od uprzednio zmierzonej wartości pola koercji. Obserwowano wielkość wybranej (czwartej - licząc od początku sygnału) amplitudy oscylacji piezoelektrycznych w funkcji czasu jaki upłynął od momentu przyłożenia pola elektrycznego $E = 3,86 \text{ kVm}^{-1}$ w temperaturze 295 K. Otrzymane rezultaty przedstawiono na rys.28.



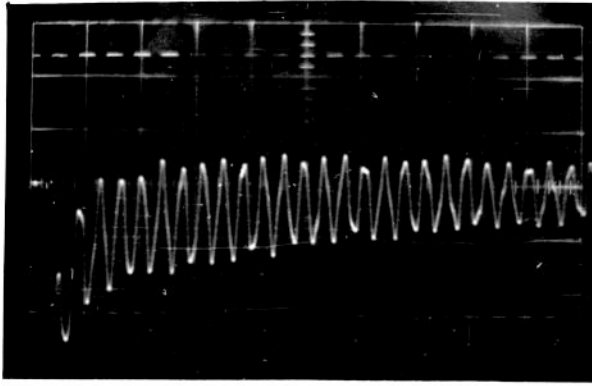
Rys.28. Kinetyka procesu przepolaryzowania próbki TGS.

Procesy przepolaryzowania w kryształach TGS w tak słabych polach badane były między innymi przez Chynowetha i Abela [168], którzy uważają, że dominującą rolę odgrywa tu proces bocznego ruchu ścianek domenowych. Do wyciągnięcia ilościowych wniosków z tego typu pomiarów potrzebny jest model opisujący zachodzące w tym przypadku zjawiska. Jeśli założyć, że w kryształach powstaje jedna tylko domena i w miarę upływu czasu powiększa swoją objętość na skutek ruchu bocznego jej ścianek, to ruchliwość ścianki domenowej oszacować można na około

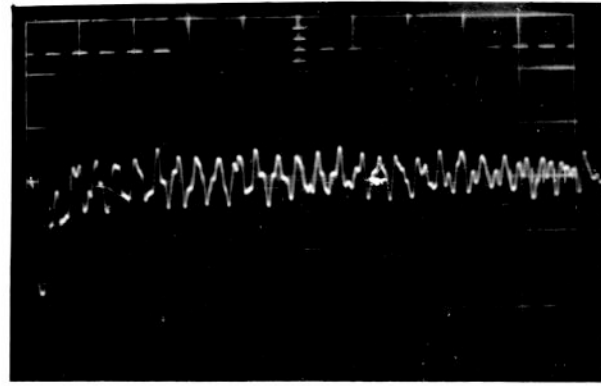
$10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$. Wielkość ta jest około pięciu rzędów wielkości mniejsza od ruchliwości ścianek domenowych w polach rzędu 10^6 Vm^{-1} [169] w 303 K.

Interesujące efekty obserwuje się w momencie zbliżania się polaryzacji kryształu do stanu w którym objętości domen (+) i (-) są porównywalne. Sygnał oscylacji piezoelektrycznych jest wielokrotnie mniejszy od sygnału dla monodomenowego kryształu, ale obserwacja na większych wzmocnieniach pozwala stwierdzić, że nie jest on nigdy całkowicie skompensowany. Zaobserwowano zmianę częstości oscylacji, ich kształtu oraz dużo większe tłumienie fali akustycznej. Przykłady obserwowanych przebiegów ilustruje rys.29. Dokładne wytłumaczenie tych zjawisk wymagałoby wielu dodatkowych doświadczeń i pomiarów, jednakże wstępne wytłumaczenie może być następujące.

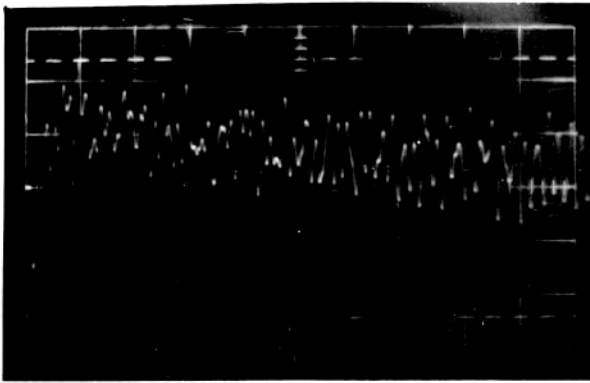
Dokładna kompensacja modułu piezoelektrycznego kryształu jako całości może mieć miejsce jedynie w przypadku gdy rozmiary domen są bardzo małe oraz domeny (+) i (-) rozmieszczone są jednorodnie w objętości kryształu. Jeśli domeny mają rozmiary makroskopowe kompensacja taka nie będzie miała miejsca. Stojąca w rezonatorze fala akustyczna będzie przez różne domeny zamieniana we właściwy dla nich sposób (zależny od wielkości i zwrotu polaryzacji spontanicznej) na sygnał elektryczny. Domeny różnych znaków te same naprężenia będą zamieniały na sygnały prądowe o przeciwnych znakach. Złożenie dwóch przebiegów sinusoidalnych o fazie przesuniętej o $\pi + \delta$ i nieco różnych amplitudach daje w efekcie wzrost częstotliwości i pojawienie się charakterystycznego rysunku (patrz zdjęcia na rys.29).



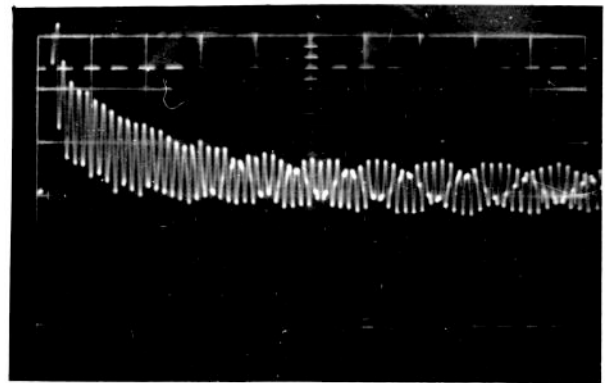
a)



b)



c)



d)

Rys.29. Przykłady oscylacji obserwowanych przy zbliżaniu się do punktu równowagi domen i po jego przekroczeniu. Podstawy czasu na zdjęciach są następujące:
a) $20 \mu s$, b) $20 \mu s$, c) $20 \mu s$ i d) $50 \mu s$.

Pełna analiza omawianych efektów nastrocza jednak wiele trudności i mogłaby być dokonana w wyniku obserwacji wielu różnych rezonatorów w różnych warunkach pomiarowych.

7.4. Indukowany polem elektrycznym efekt

piezoelektryczny w PVF_2

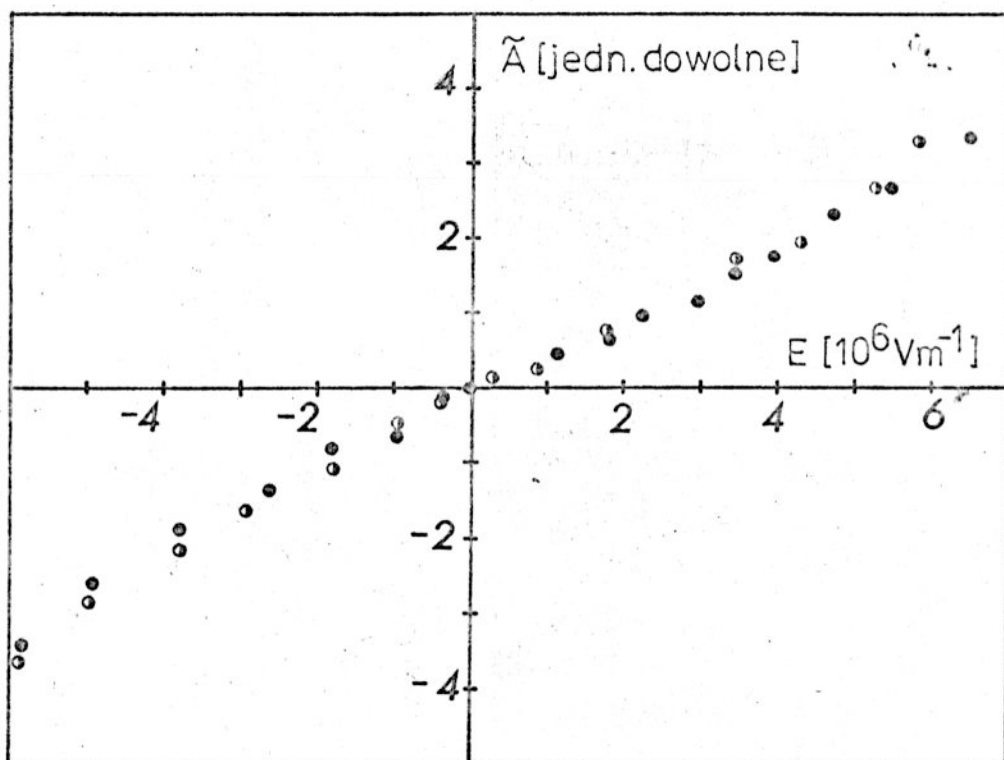
W niniejszym rozdziale opisano wstępne pomiary efektów wywołanych przyłożeniem pola elektrycznego do folii polimerowej - polifluorku winylidenu oznaczanego zwykle symbolem PVF_2 lub PVDF. Polifluorek winylidenu jest obecnie jednym z najintensywniej badanych polimerów ze względu na fakt, że po specjalnej procedurze rozciągania i polaryzowania wykazuje on stosunkowo silne własności piezo-, piro- i ferroelektryczne [111-118].

Zewnętrzne pole elektryczne, przyłożone do próbki zawierającej trwałe dipole elektryczne, oddziałuje z dipolami w ten sposób, że powoduje ich uporządkowany obrót dążąc do ustawienia ich w kierunku linii sił pola. W większości przypadków pole elektryczne tylko nieznacznie może zmodyfikować ustawienie dipoli, gdyż powiązane są one w sieci krystalicznej siłami oddziaływań międzycząsteczkowych, a z reguły istniejące przeszkody steryczne uniemożliwiają obrót. Istnieją jednakże związki, w których opisane efekty dają się zauważyć, a nawet ze względu na specyficzną budowę i rodzaj oddziaływań - są tak wyraźne, że określają własności materiału, jak jest to w przypadku ferroelektryków. Możliwość śledzenia efektów obrotu dipoli w ciele stałym pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego jest problemem przyciągającym uwagę wielu badaczy.

Wszystkie przedstawione pomiary prowadzono na nie polaryzowanej wcześniej folii PVF_2 . Paski folii PVF_2 o grubości $30\ \mu\text{m}$ umieszczano między dwiema elektrodami (z których jedna była przepuszczalna dla światła); impulsy światła absorbowane były wprost w folii gdyż nie stosowano żadnych elektrod na nią naparowanych. W przypadku gdy na folię nie było przyłożone napięcie, nie obserwowano oscylacji piezoelektrycznych, natomiast przyłożenie napięcia powodowało pojawienie się oscylacji piezoelektrycznych, dobrze widocznych powyżej ok. 50V. Wykonano cykl pomiarów amplitudy indukowanych polem elektrycznym oscylacji piezoelektrycznych w 295 K na folii PVF_2 . Badania, przeprowadzone w zakresie $-6 \cdot 10^6\ \text{Vm}^{-1}$ do $+6 \cdot 10^6\ \text{Vm}^{-1}$ pokazano na rys.30.

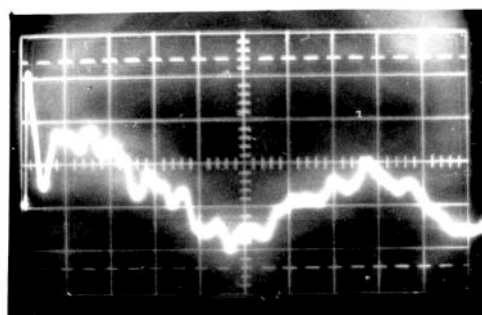
Pokazana na wykresie zależność amplitudy oscylacji od natężenia pola elektrycznego przykładanego na próbkę wykazuje, że efekt indukowanych polem oscylacji ma w przybliżeniu charakter liniowy. Po zdjęciu pola oscylacje piezoelektryczne znikają, co świadczyło, że polaryzowanie próbki w wymienionym wyżej zakresie napięć nie pozostawia widocznej polaryzacji spontanicznej w badanej folii.

Obserwowane przebiegi prądowe uzyskane na folii PVF_2 pokazano na rys.31. Ponieważ zauważyć można tu oscylacje o wysokiej częstotliwości nałożone na oscylacje o niskiej częstotliwości, należy dodać, iż na wykresie z rys.30 nanoszono pierwszą amplitudę oscylacji o niskiej częstotliwości.

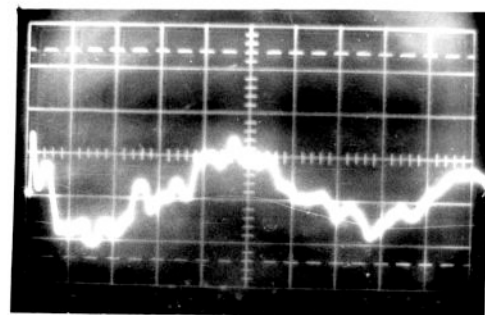


Rys.30. Indukowany polem efekt piezoelektryczny w PVF_2 .

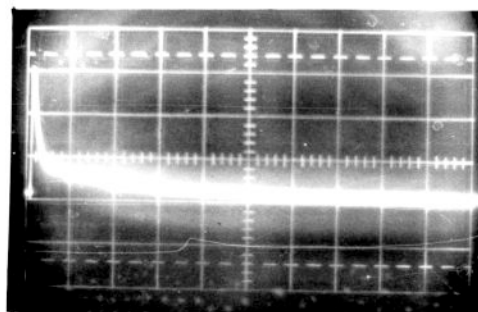
Porównanie kształtu sygnału z rys.31(a) i 31(c) pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że zmiana kierunku pola elektrycznego powoduje odwrócenie znaku efektu piezoelektrycznego. Efekt taki może mieć miejsce jedynie w substancjach ferroelektrycznych, gdyż związany jest ze zmianą znaku osi polarnej.



a)



c)

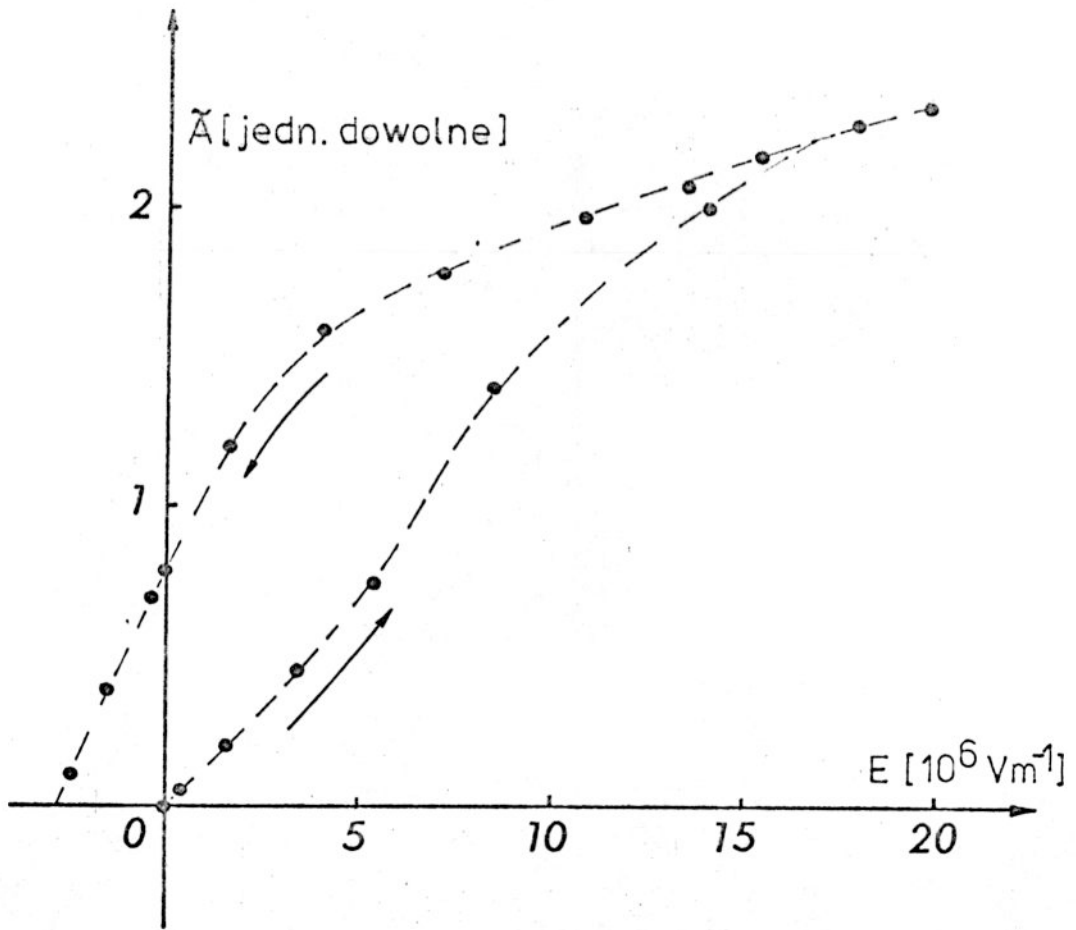


b)

Rys.31. Sygnały oscylacji piezoelektrycznych w spolaryzowanej polami a) - $3 \cdot 10^6$ V/m b) 0 V/m i c) $+3 \cdot 10^6$ V/m folii PVF₂. Podstawa czasu oscyloskopu wynosi 50 μ s/cm.

Nasuwa się więc wniosek, że liniowa zależność amplitudy oscylacji od pola elektrycznego (por.rys.30) spowodowana mogła być stosowaniem zbyt niskich pól by zauważyć nieliniowość efektu, wykonano przeto cykl pomiarów w wyższych polach, aż do ok. $20 \cdot 10^6$ Vm⁻¹. Wyniki przedstawia rys.32.

Otrzymany rezultat (rys.32) świadczy, że w folii PVF₂ zaobserwować można statyczną pętlę histerezy dielektrycznej. Ten oryginalny rezultat jest potwierdzeniem faktu, że piezoelektryczność w folii PVF₂ jest wynikiem uporządkowanego



Rys.32. Pętla histerezy dielektrycznej zaobserwowana w folii PVF_2 . ($\tilde{A}$ - amplituda oscylacji, $T = 295 \text{ K}$)

ustawienia się dipoli w łańcuchu polimeru a nie np. niejednorodnego rozkładu nośników ładunku [171] oraz dowodem na istnienie ferroelektryczności w PVF_2 , co było w ciągu ostatnich kilku lat przedmiotem badań z użyciem skomplikowanych i zaawansowanych metod pomiarowych. Łatwość uzyskania takiego wyniku jest dowodem dużej przydatności metody ITOP w innych badaniach zjawisk tego typu.

Nałożona na podstawową oscylację prądu piezoelektrycznego oscylacja o wysokiej częstotliwości odpowiada propagacji fali ultradźwiękowej w kierunku najdłuższej krawędzi paska sprawdzono to w osobnym eksperymencie o prędkości $v = 2,36 \cdot 10^3$ m/s. Wartość ta odpowiada w przybliżeniu prędkości podłużnej fali ultradźwiękowej zmierzonej w podobnym eksperymencie przez Keplera i Andersona [118] $2,26 \cdot 10^3$ m/s. Wartość prędkości może się znacznie zmieniać w zależności od krystaliczności polimeru oraz warunków pomiaru, co może tłumaczyć niewielką różnicę w wartościach prędkości fal akustycznych. Okres podstawowej oscylacji wynosi ok. 290 us, zakładając, że związany jest on z propagacją fali akustycznej wzdłuż długości paska otrzymuje się prędkość dźwięku ok. 150 ms^{-1} , tj. dużo poniżej wartości mierzonych na foliach PVF_2 [170]. Dalsze badania własności folii PVF_2 będą kontynuowane.

8. BADANIA WŁASNOŚCI KOMPLEKSU CT

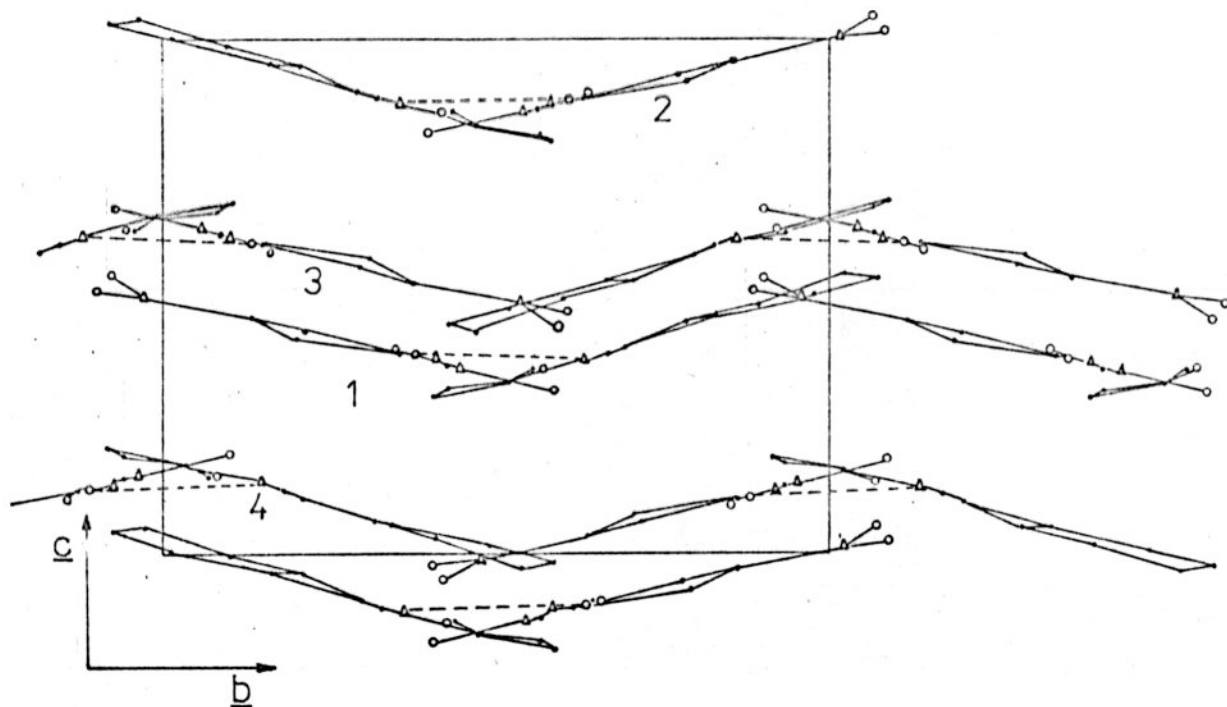
KARBAZOL - TRÓJNITROBENZEN ZA POMOCĄ METODY ITOP

8.1. Struktura krystalograficzna

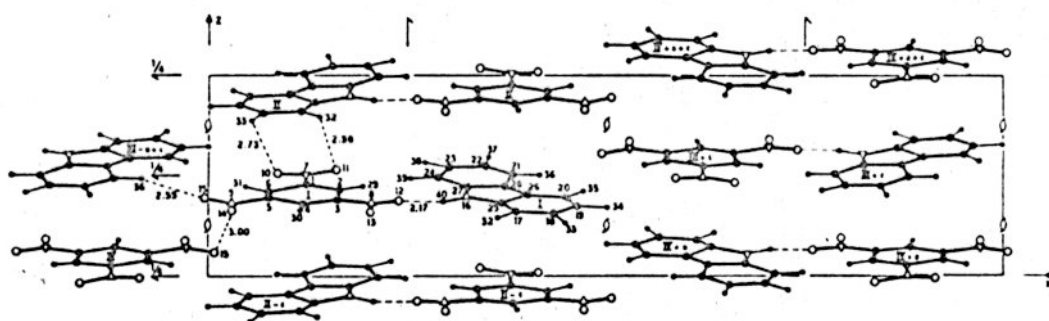
Karbazol (K) tworzy z 1,3,5-trójnitrobenzenem (TNB) kompleks molekularny z przeniesieniem ładunku o stechiometrii 1:1. W temperaturze pokojowej monokryształy kompleksu K-TNB należą do układu ortorombowego i krystalizują w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ [172]. Według autorów pracy [172] komórka elementarna zawiera cztery jednostki kompleksu, a stałe sieciowe wynoszą: $a = 2,8059(6)$ nm, $b = 0,8731(3)$ nm i $c = 0,6935(3)$ nm. Obliczona gęstość kryształu kompleksu wynosi $\rho = 1,49 \cdot 10^3$ kg m⁻³.

Rzuty struktury krystalograficznej wzdłuż trzech krystalograficznych osi a , b i c pokazano na rysunkach 33-35.

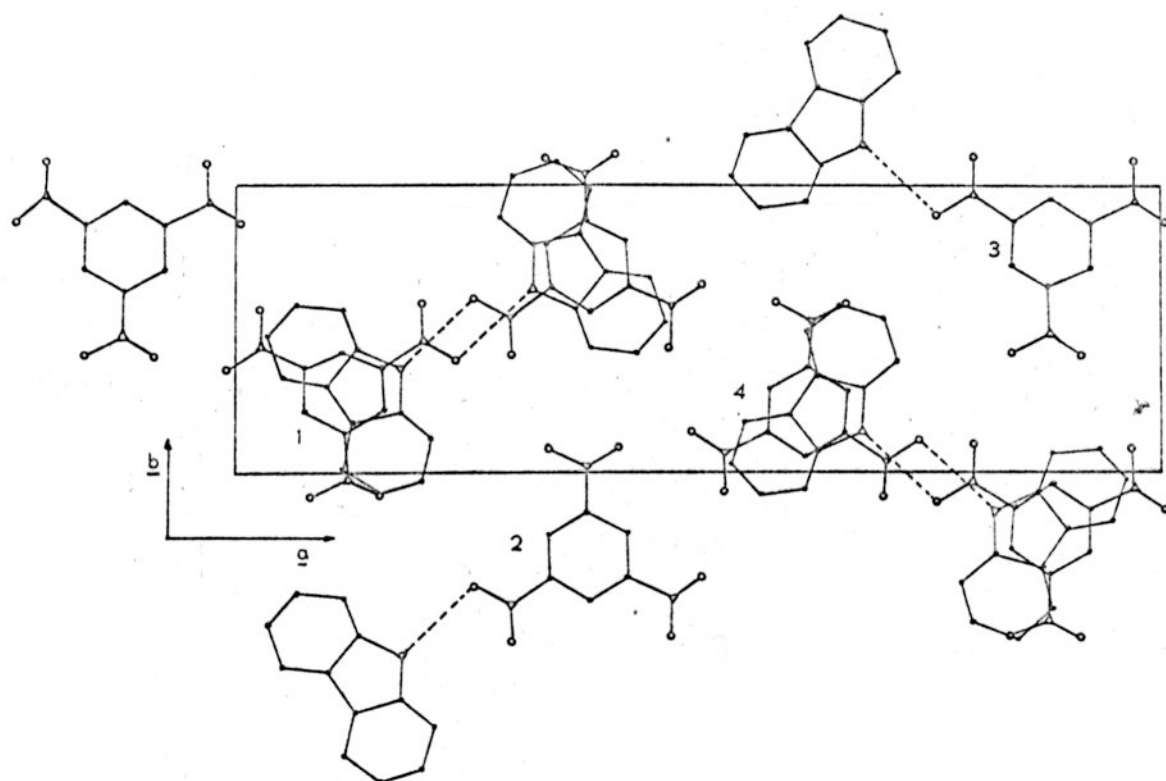
Jak można się zorientować z przedstawionych rysunków struktury K-TNB, zawiera ona równoległe do osi c kolumny donorowo-akceptorowe naprzemiennie leżących nad sobą cząsteczek karbazolu i TNB. Sąsiednie kolumny D-A połączone są między sobą wiązaniem wodorowym O...H-N o długości 0,217 nm, które leży praktycznie w płaszczyźnie a b (na rysunkach 33-35 zaznaczono je linią przerywaną).



Rys.33. Projekcja struktury krystalograficznej K-TNB wzdłuż osi a w 295 K



Rys.34. Projekcja struktury krystalograficznej K-TNB wzdłuż osi b w 295 K



Rys.35. Projekcja struktury krystalograficznej K-TNB
wzdłuż osi c w 295 K.

8.2. Metoda oczyszczania i hodowla kryształów K-TNB

Przygotowanie materiału wyjściowego do hodowli kryształów kompleksu K-TNB wymaga wcześniejszego oczyszczenia obu składników. TNB (BDH Chemicals Ltd., Poole, England) oczyszczany był w kilku etapach, które obejmowały podwójną krystalizację z czterochlorku węgla, sublimację próżniową oraz topienie strefowe w atmosferze azotu (ok. 500 stref). Karbazol oczyszczany był metodą trójkrotnej sublimacji próżniowej a następ-

nie metodą topienia strefowego (ok. 400 stref).

Tak przygotowane związki mieszano ze sobą w stosunku 1:1 a następnie poddawano procesowi dalszego oczyszczania metodą topienia strefowego (ok. 400 stref). Materiał ze środkowej części rury do topienia strefowego był produktem wyjściowym do hodowli monokryształów.

Podjęto próbę hodowli za pomocą metody Bridgmana (ze stopu), jednak otrzymany produkt był polikrystaliczny. Użyte w opisanych niżej pomiarach monokryształy kompleksu K-TNB wyhodowane zostały za pomocą zmodyfikowanej metody sublimacyjnej [173]. Bloki monokryształów miały zwykle średnicę ok. 1,2 cm i długość ok. 2 cm.

§.3. Przygotowanie próbek pomiarowych

Monokryształy kompleksu K-TNB orientowane były metodą rentgenograficzną w pracowni fizykochemicznej Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej^{*/}. Ze zorientowanego bloku monokryształu wycinano piłą drutową płaskorównoległe płytki prostopadle do kierunków krystalograficznych a, b i c, a następnie z tak przygotowanych płytek wycinano rezonatory o jednym z wymiarów znacznie większym od pozostałych. Przygotowano szereg rezonatorów których najdłuższe krawędzie były równoległe do kierunku [100], [010] i [001] oraz rezonatory o cięciach typu $X - 45^\circ$, $Y - 45^\circ$ i $Z - 45^\circ$ (kierunki osi układu współrzędnych XYZ pokrywają się z kierunkami osi krystalograficznych).

^{*/} Autor pragnie podziękować Dr J.Świątkiewiczowi, Dr A.Mierzejewskiemu i Mgr R.Burzyńskiemu za wykonanie orientacji kryształów K-TNB.

Wycięte płytki przemywano w metanolu i polerowano w celu otrzymania gładkich powierzchni pozbawionych makroskopowych rys i innych uszkodzeń powstałych w procesie cięcia. Na największe powierzchnie płytek nanoszono srebrne elektrody metodą naparowania w próżni; zajmowały one ok. 90% powierzchni bocznych rezonatora. Grubość warstwy srebra nanoszonej na kryształ wahała się w granicach 1-2 μm . Przeciętne wymiary rezonatorów wynosiły ok. $5 \times 1,5 \times 1 \text{ mm}^3$ do $9 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$. W niektórych pomiarach używano też rezonatorów o innych proporcjach wymiarów, np. $4,5 \times 3,5 \times 1 \text{ mm}^3$.

8.4. Pomiary prędkości dźwięku i względnych wartości modułów piezoelektrycznych metodą ITOP w K-TNB

Własności sprężyste kryształów kompleksu K-TNB należących do grupy punktowej 222 układu ortorombowego opisane są tensorem współczynników sprężystości, który w zapisie macierzowym ma postać:

$$\begin{array}{cccccc}
 c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & c_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & c_{55} & 0 \\
 & & & & & c_{66}
 \end{array} \quad (8.1)$$

Własności piezoelektryczne kryształów K-TNB opisane są tensorem modułów piezoelektrycznych mającym w notacji macierzowej następującą postać:

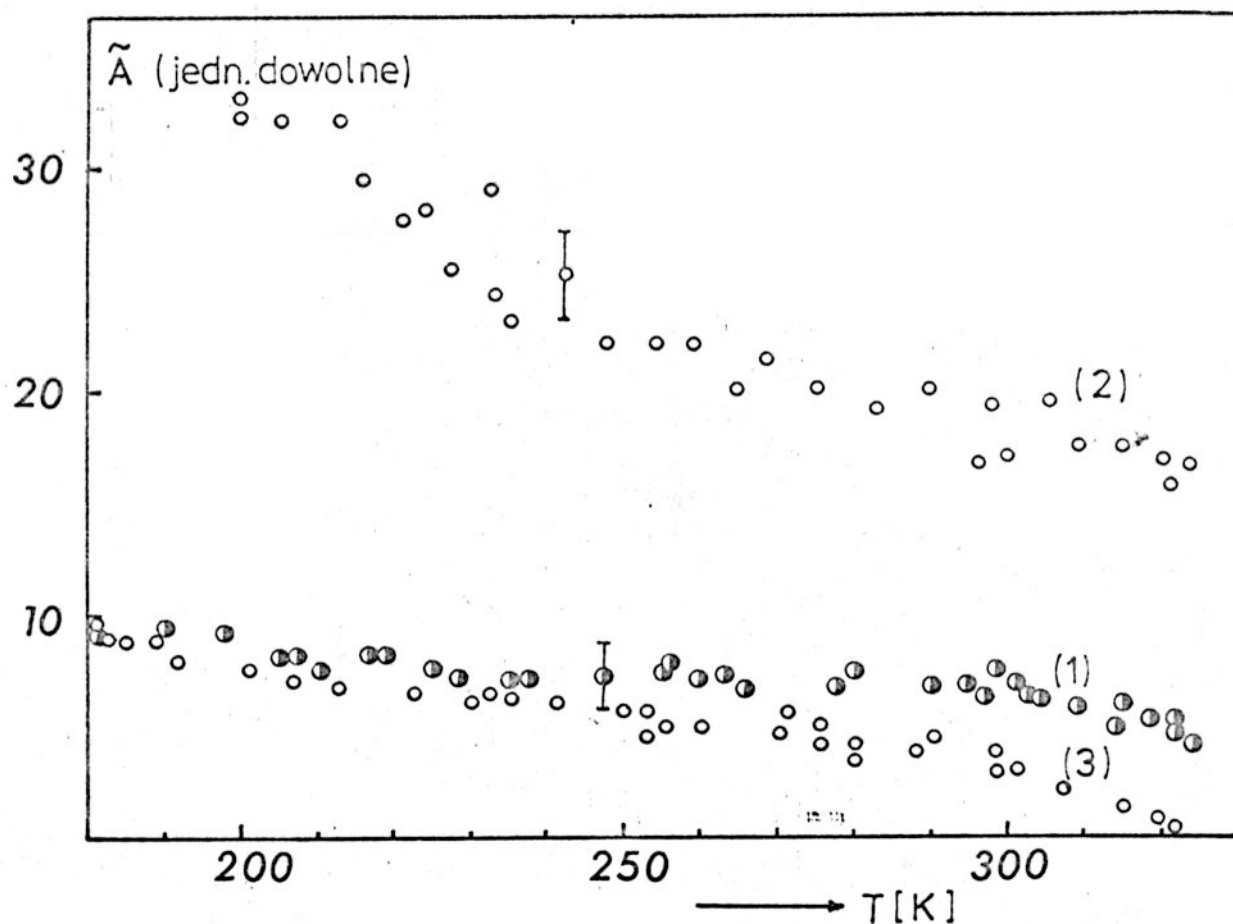
$$\begin{array}{cccccc}
 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36}
 \end{array} \quad (8.2)$$

Jak wynika z postaci tensora modułów piezoelektrycznych jedynie naprężenia ścinające σ_4 , σ_5 i σ_6 odpowiedzialne są za indukowanie ładunków elektrycznych na powierzchniach kryształu prostopadłych do osi X, Y i Z. Aby zmierzyć wartości tych modułów stosuje się cięcia $X - 45^\circ$, $Y - 45^\circ$ i $Z - 45^\circ$, w których dzięki obrotowi o kąt 45° wokół odpowiednich osi naprężenia ścinające σ_4 , σ_5 i σ_6 można zastąpić naprężeniami normalnymi σ'_1 , σ'_2 i σ'_3 . Pomiędzy modułami piezoelektrycznymi w układach współrzędnych starym (XYZ) i nowym (X' , Y' , Z') zachodzą następujące związki:

$$\begin{aligned}
 d_{14} &= 2d'_{12} \\
 d_{25} &= 2d'_{23} \\
 d_{36} &= 2d'_{31}
 \end{aligned} \quad (8.3)$$

gdzie d'_{12} , d'_{23} i d'_{31} oznaczają efektywne moduły piezoelektryczne mierzone na płytkach o cięciach odpowiednio $X - 45^\circ$, $Y - 45^\circ$ i $Z - 45^\circ$ przy założeniu, że podlegają one drganiom rozciągania - ściskania wzdłuż kierunku długości.

Za pomocą metody ITOP stwierdzono występowanie w kompleksie K-TNB dość silnego efektu piezoelektrycznego. Celem przedstawionych niżej pomiarów było określenie wielkości anizotropii tego efektu, a więc pomiaru stosunku $d_{14}:d_{25}:d_{36}$, oraz pomiar zależności wyżej wymienionych modułów od temperatury. Rezultaty pomiarów przedstawiono na rys.36.



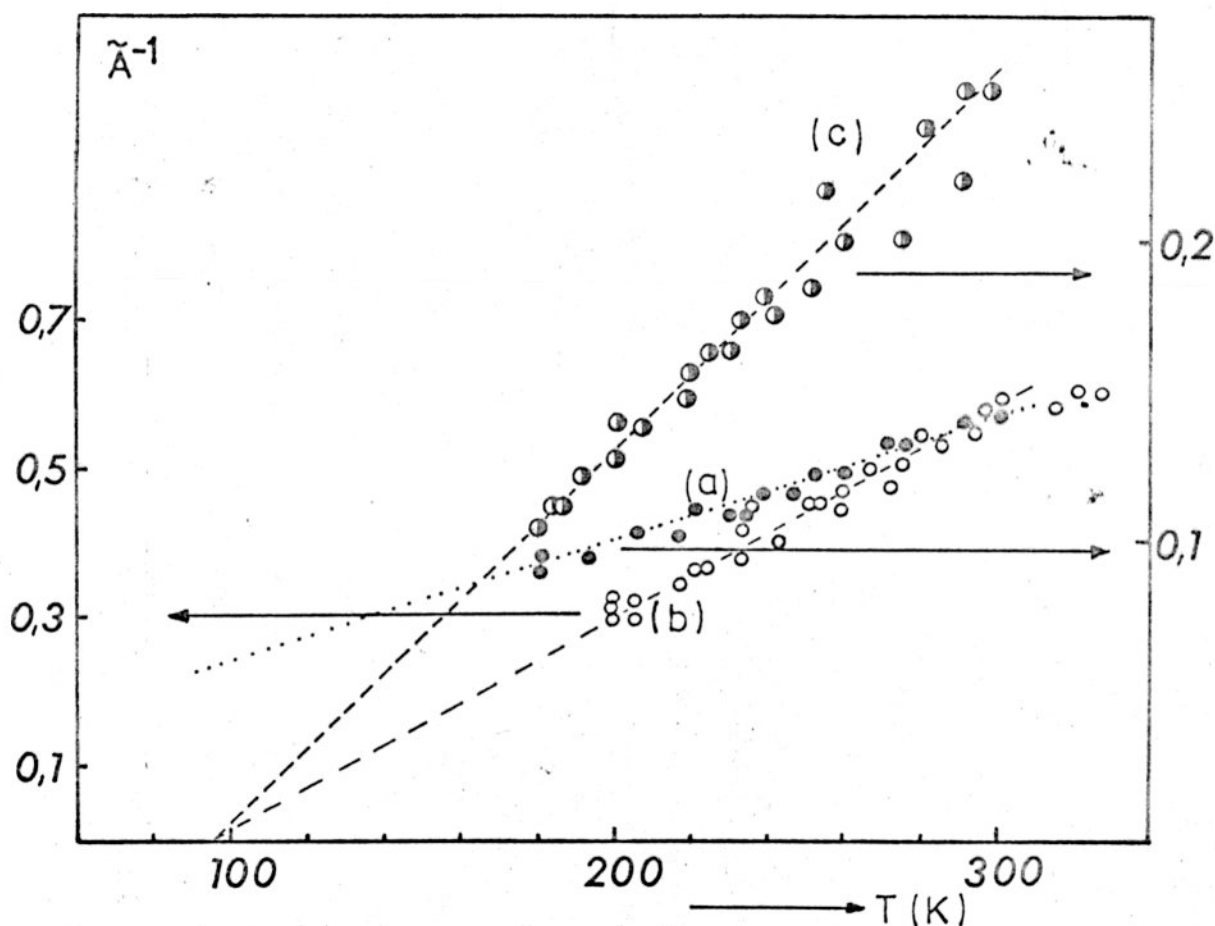
Rys.36. Wykres zależności amplitud oscylacji piezoelektrycznych od temperatury w płytkach K-TNB o cięciu X - 45°(1), Y - 45°(2) i Z - 45°(3).

Wstępna analiza otrzymanych rezultatów pozwala na dokonanie dwóch spostrzeżeń:

- w obszarze temperatur 295-300 K widać zmianę charakteru krzywych pomiarowych (zagięcie),
- w miarę obniżania temperatury amplitudy oscylacji piezoelektrycznych rosną nadliniowo.

Pierwsze spostrzeżenie może sugerować istnienie przemiany strukturalnej w punkcie bliskim 295 K. Drugie spostrzeżenie sugeruje, że wartości modułów piezoelektrycznych rosną wraz z obniżeniem temperatury i stąd pochodzi obserwowany doświadczalnie efekt.

Należy przypomnieć, że podczas pomiarów amplitud oscylacji piezoelektrycznych w KDP zaobserwowano analogiczne zjawisko. W kryształach tym taka zależność dla modułu piezoelektrycznego, d_{36} była zbadana wcześniej niezależnymi metodami pomiarowymi [149,150] i jak stwierdzono - związana jest ona z istnieniem w niskich temperaturach przemiany fazowej typu paraelektryk - ferroelektryk. Moduł d_{36} w kryształach KDP spełnia prawo Curie-Weissa, wydaje się więc celowym sprawdzenie, czy zależność tego typu nie jest spełniona w przypadku któregoś z modułów piezoelektrycznych w K-TNB. W tym celu wykreślono zależność $\tilde{A}^{-1}$ w funkcji temperatury dla wszystkich badanych próbek (patrz rys.37). W dwóch przypadkach punkty pomiarowe układają się dość dobrze na prostych przecinających oś temperatur w punkcie 95 ± 2 K, w trzecim zaś obserwuje się inne zachowanie. Nie można wykluczyć faktu, iż otrzymane zależności sugerujące spełnienie przez moduły piezoelektryczne d_{25} i d_{36} zależności typu Curie-Weissa są dziełem przypadku, zachowanie takie może jednak sugerować istnienie przemiany fazowej typu paraelektryk - ferroelektryk w temperaturze ok. 95 K. Byłoby to bardzo interesujące ze względu na znikomą liczbę znanych kryształów molekularnych, które wykazują własności ferroelektryczne. Stwierdzenia powyższe są prawdopodobnie zbyt opty-



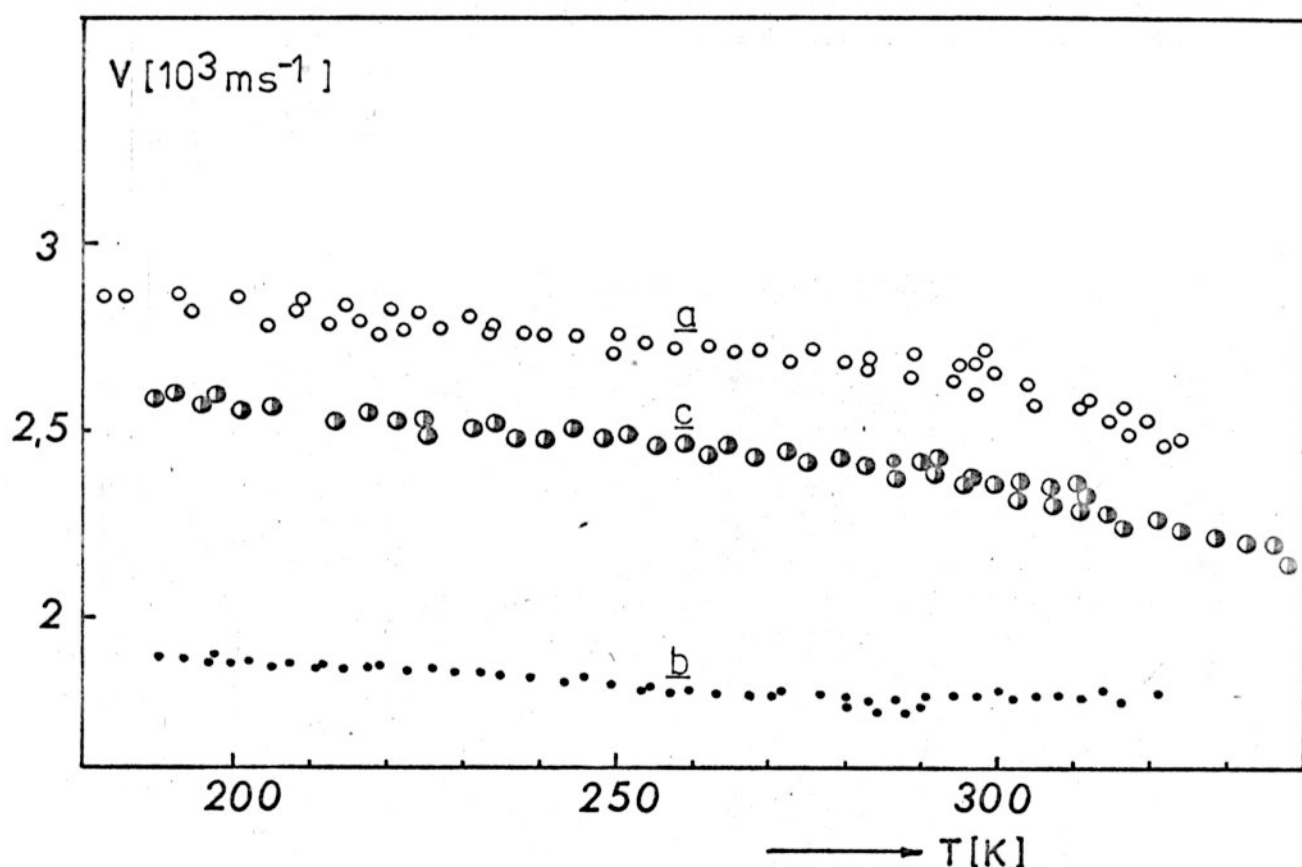
Rys.37. Zależność $\tilde{\alpha}^{-1}$ w funkcji temperatury dla trzech rezonatorów z K-TNB o cięciach $X - 45^\circ$ (a), $Y - 45^\circ$ (b) i $Z - 45^\circ$ (c).

mistyczne z uwagi na fakt, że o istnieniu takiej przemiany wnosi się na podstawie pomiarów prowadzonych o ok. 100-200 K powyżej punktu przemiany; nie byłby to jednak jedyny fenomen tego typu, gdyż zupełnie podobną sytuację spotyka się choćby w KDP.

Jak wynika z danych przedstawionych na rysunku 37, moduły piezoelektryczne różnią się istotnie między sobą, ich względne stosunki w 295 K można oszacować następująco:

$d_{14} : d_{25} : d_{36} \approx 2:5:1$. Efekt piezoelektryczny w K-TNB jest prawdopodobnie związany z występowaniem w kryształach wiązań wodorowych i/lub z możliwą niewielką reorientacją cząsteczek karbazolu obdarzonego dużym momentem dipolowym (policzony metodą INDO [174] wynosi ponad 1,5 D).

Wykonano także pomiary także pomiary prędkości fal akustycznych w trzech głównych kierunkach krystalograficznych kryształu K-TNB. Zgodnie z teorią, w kierunkach tych rozchodzić się mogą czyste podłużne i poprzeczne fale akustyczne. Wyniki pomiarów zamieszczono na rysunku 38.



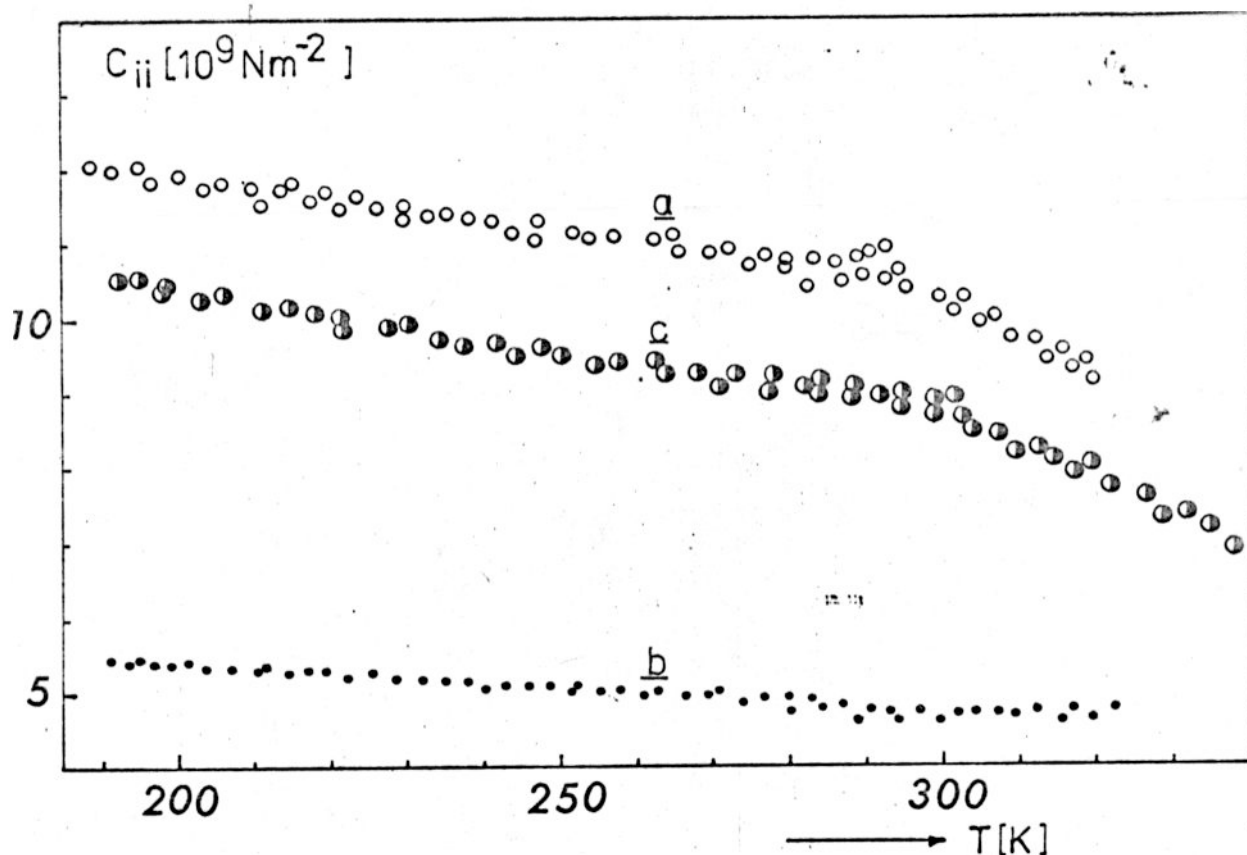
Rys.38. Zależność prędkości propagacji fal akustycznych od temperatury w K-TNB w kierunkach a, b i c.

Prędkości fal dźwiękowych zmieniają się nieznacznie ze zmianą temperatury, wykazując wyraźnie w punkcie ok. 295 K zmianę charakteru zależności od temperatury.

Z pomiarów prędkości rozchodzenia się fal akustycznych wyznaczyć można współczynniki sprężystości kryształu. W tym celu należy rozwiązać równanie Christoffela (2.15), z którego otrzymać można wzory wiążące prędkość fali ze współczynnikami sprężystości i gęstością. W omawianym przypadku rozwiązania równania (2.15) dla kierunków [100], [010] i [001] mają prostą postać dającą się zapisać ogólnie jako:

$$v = \left(\frac{c_{ii}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (8.4)$$

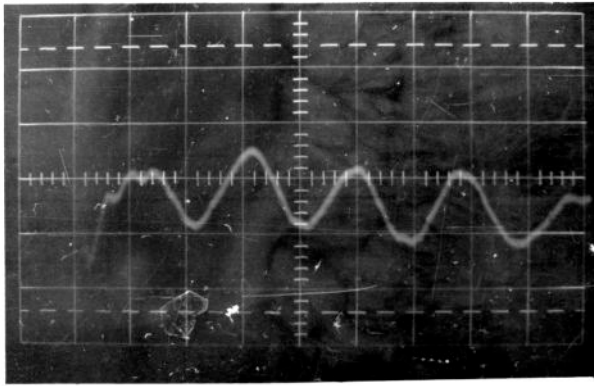
Z równania (8.4) wynika, że w głównych kierunkach krystalograficznych rozchodzą się fale czyste określone jednym z leżących na diagonalu macierzy sprężystości, współczynników sztywności sprężystej c_{ii} oraz gęstością kryształu. Niestety, metoda ITOP nie pozwala na rozstrzygnięcie, która z trzech możliwych dla danego kierunku fal jest obserwowana w eksperymencie jeżeli nie dysponujemy dodatkowymi informacjami. Uniemożliwia to przypisanie obliczonym z równania (8.4) współczynnikom sprężystości odpowiednich indeksów. Mimo tej niedogodności, na rysunku 39 przedstawiono wyniki obliczeń diagonalnych współczynników sprężystości w funkcji temperatury, przy czym należy dodać, że w obliczeniach uwzględniono zmiany gęstości kryształu z temperaturą. W momencie, gdy uda się za pomocą niezależnych metod pomiarowych ustalić jakiej fali odpowiadają obserwowane doświadczalnie prędkości, wykresom z rysunku 39 przypisać będzie można konkretne współczynniki sprężystości.



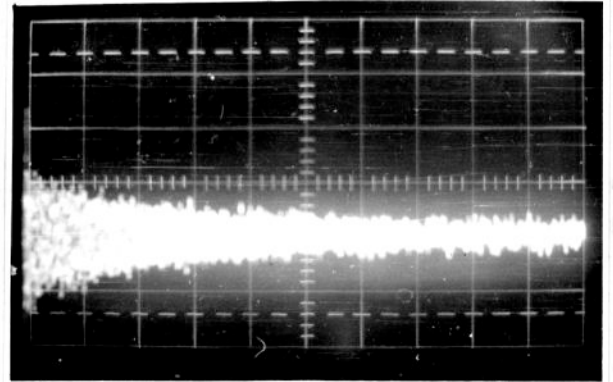
Rys.39. Zależność współczynników sprężystości c_{ii} od temperatury w K-TNB. Oznaczenia a, b i c informują o kierunku propagacji fali z której prędkości dany współczynnik obliczano.

Przykłady oscylogramów uzyskanych przy pomiarze oscylacji piezoelektrycznych w K-TNB przedstawiono na rys.40.

Stałe tłumienia rezonatorów wykonanych z kompleksu K-TNB wynosiły przeciętnie od $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ do $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ w temperaturach pokojowych. W miarę obniżania temperatury stałe tłumienia malały osiągając niekiedy wartość $5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Są to raczej niskie stałe tłumienia; w typowych kryształach molekularnych



a)



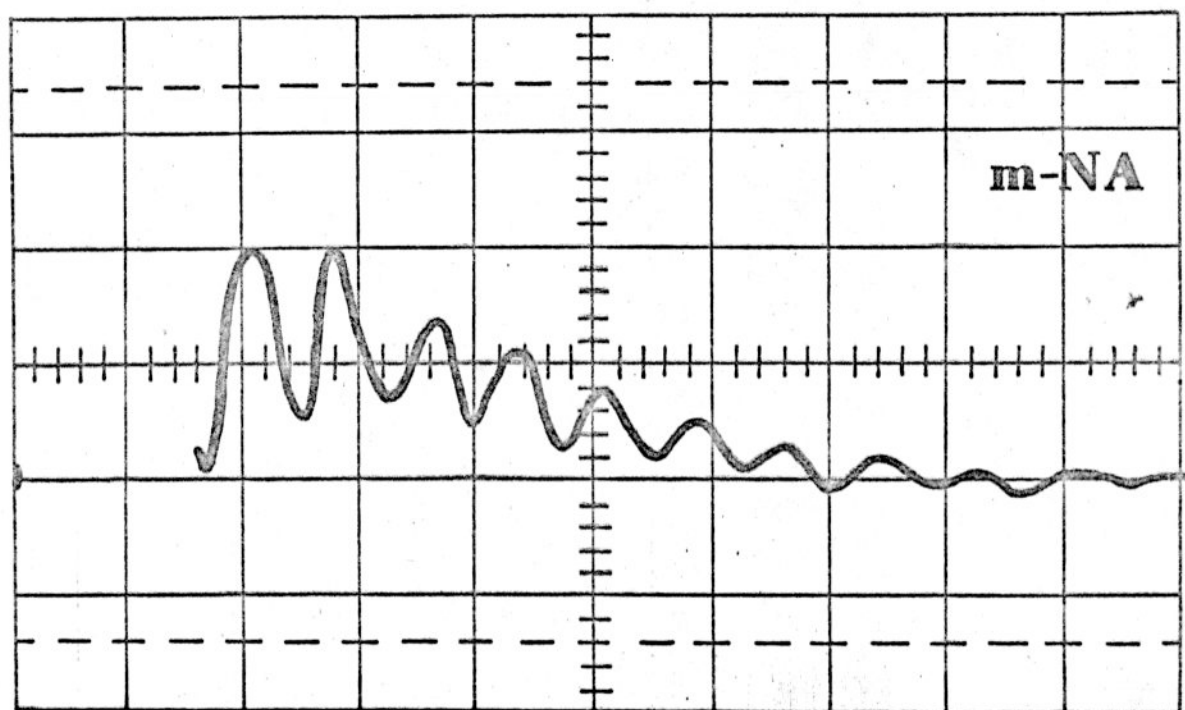
b)

Rys.40. Oscylogramy uzyskane w próbkach K-TNB wyciętych prostopadle do osi b. Podstawa czasu wynosi
a) $5 \mu s$, b) $100 \mu s$. $T = 295 K$.

są one zwykle wyższe. Można to zilustrować wynikami pomiarów ITOP w innym kryształcie molekularnym - m-nitroanilinie (grupa przestrzenna $Pbc2_1$ [91] wskazującymi na istnienie znacznie silniejszego tłumienia drgań (patrz rys.41) ^{x/}

Współczynnik tłumienia w tym przypadku (rys.41) wynosi $1,7 \cdot 10^5 s^{-1}$. Zjawisko anomalnie silnego tłumienia fal akustycznych podłużnych, nazywane także zjawiskiem tłumienia rezonansowego odkryte zostało w kryształach benzenu przez Liebermanna [175,176] i tłumaczone jest istnieniem sprzężenia między drganiami sieci krystalicznej i drganiami wewnątrzmolekularnymi. Według Liebermanna [175] efekt ten

^{x/} Autor pragnie podziękować Dr M.Szostak za udostępnienie kryształu m-nitroaniliny.

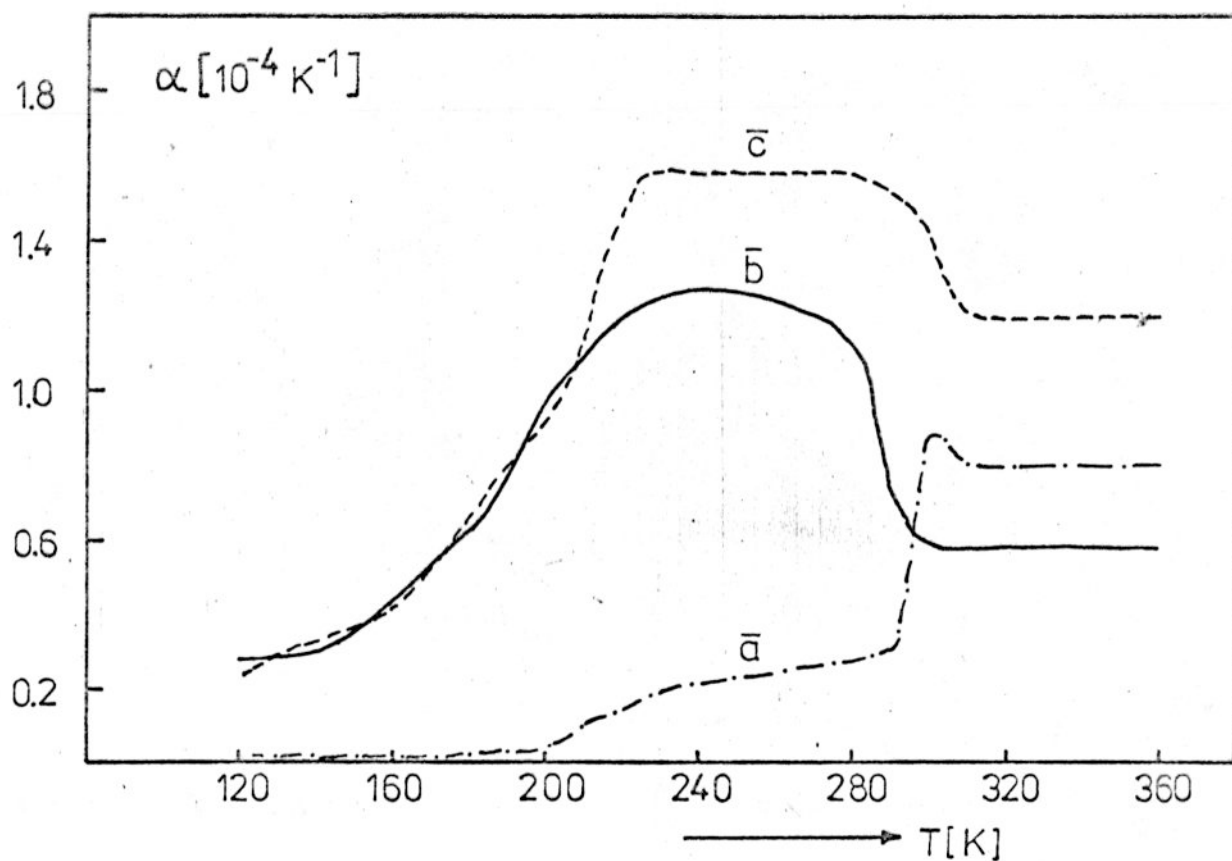


Rys.41. Oscylacje piezoelektryczne uzyskane w badaniach rezonatora wykonanego z m-nitroaniliny. Płytką wycięta jest prostopadle do krystalograficznej osi $\underline{b}$; podstawa czasu wynosi $2 \cdot 10^{-6}$ s/działkę. $T = 297$ K.

powinien pojawiać się w ciałach o względnie dużej masie cząsteczkowej, dużej maksymalnej częstotliwości drgań sieci, oraz dużej podstawowej częstotliwości drgań atomów w cząsteczce. Główną przyczyną występowania tego zjawiska jest słabość sił wiążących cząsteczki w kryształach. Anomalnie silne tłumienie fal dźwiękowych w m-nitroanilinie jest prawdopodobnie wynikiem omawianego tłumienia rezonansowego. Znaczna różnica między m-nitroaniliną a kompleksem K-TNB może wynikać z faktu, że w kompleksie istnieją wiązania wodorowe wpływające na zwiększenie sił oddziaływania międzycząsteczkowego a więc także i na zmniejszenie tłumienia.

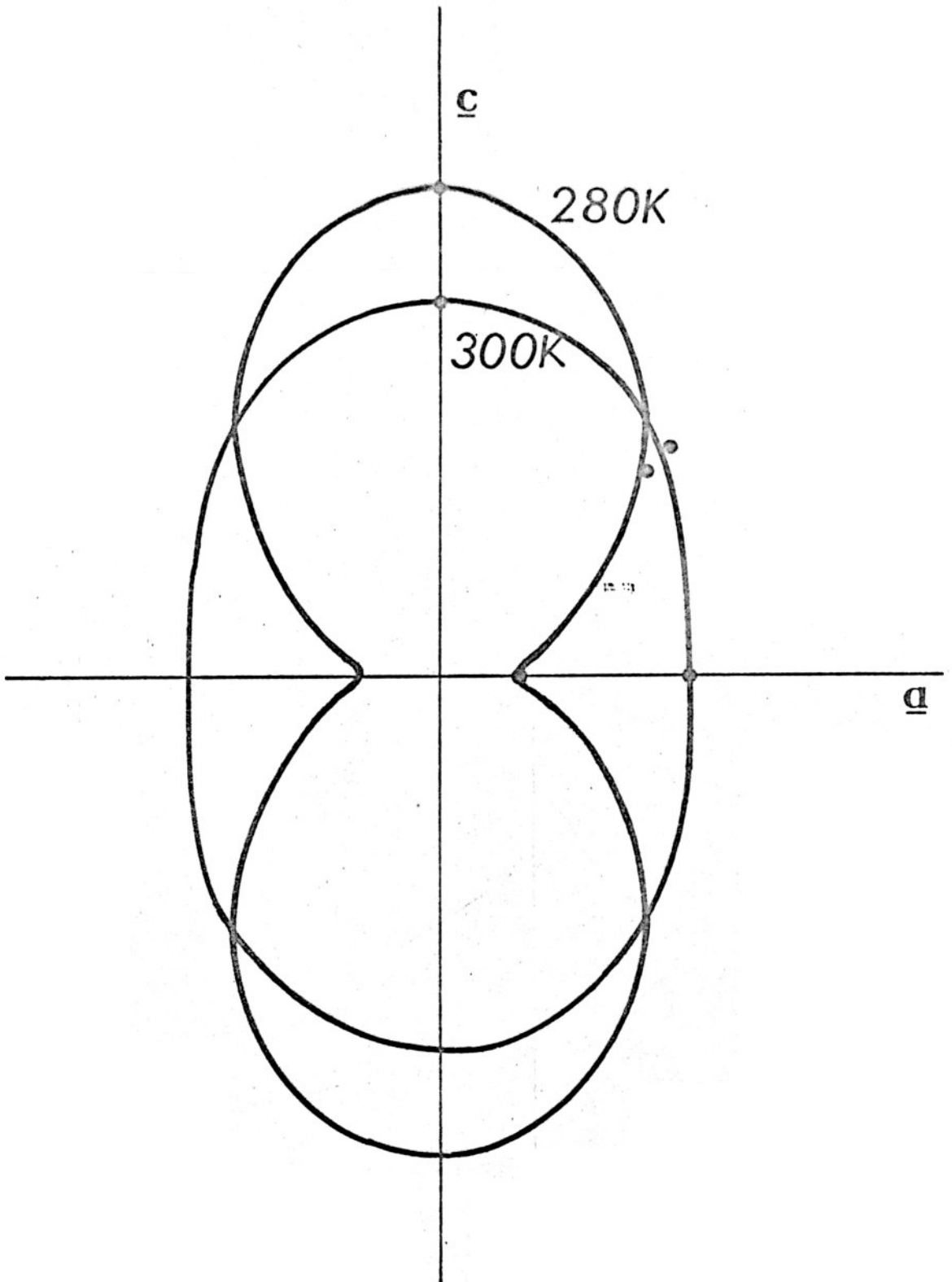
8.5. Badania dylatometryczne kompleksu K-TNB

Przedstawione w poprzednim rozdziale wyniki pomiarów własności sprężystych i piezoelektrycznych K-TNB sugerowały istnienie przemian fazowych w ok. 95 K i 295 K, wydawało się więc celowym potwierdzenie istnienia tych przemian niezależnymi pomiarami. Pomiary tensora rozszerzalności termicznej kryształu metodą dylatometryczną wykonane zostały w Instytucie Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej przez Dr B. Jakubowskiego w zakresie temperatur 120-350 K. Rezultaty pomiarów głównych składowych tensora rozszerzalności termicznej w K-TNB w funkcji temperatury przedstawiono na rys.42. Jak widać, w temperaturze nieco poniżej 300 K następuje przeorientowanie tensora rozszerzalności termicznej, co jest dowodem istnienia przemiany fazowej i co potwierdza wcześniejsze przypuszczenia.

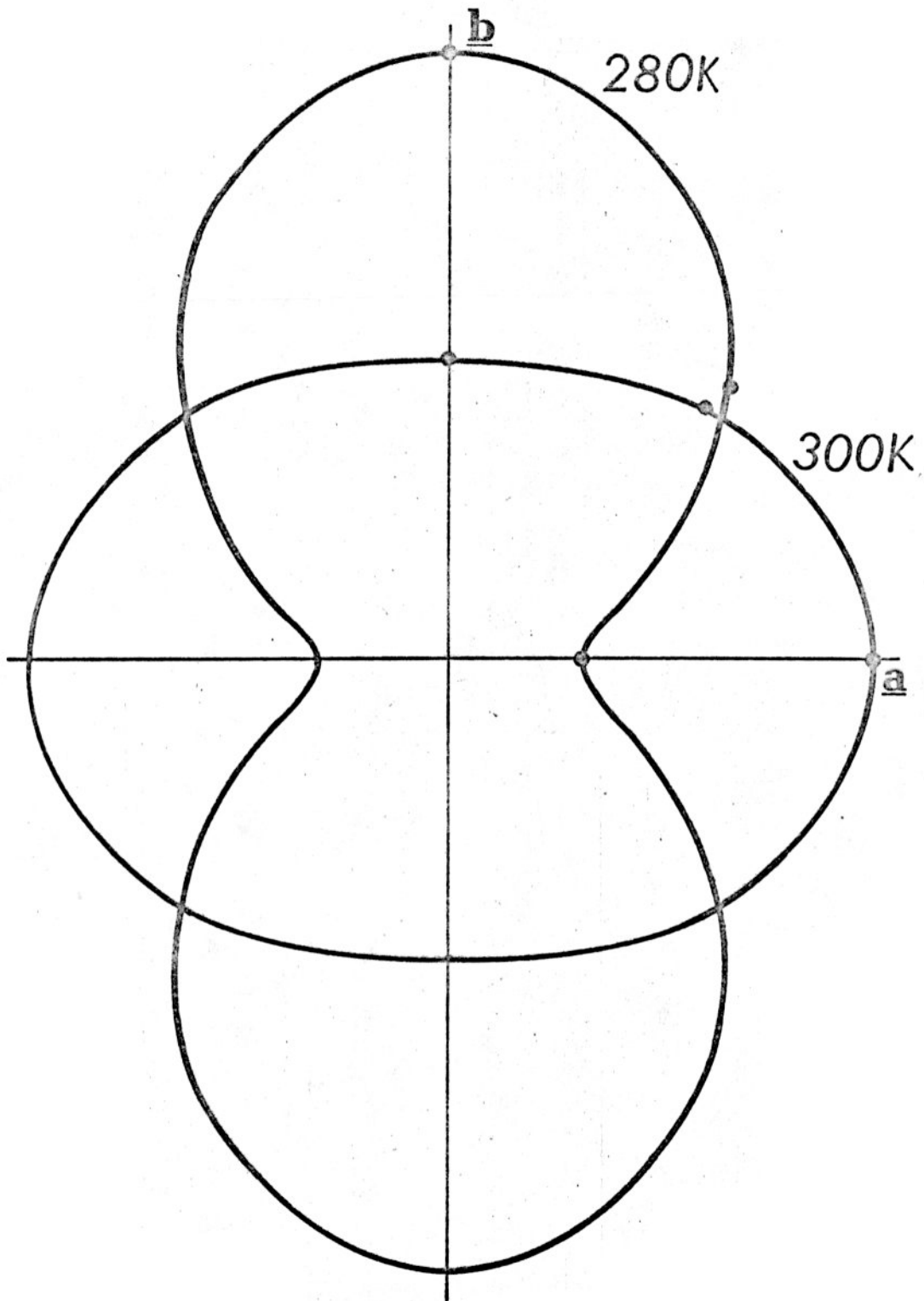


Rys.42. Zależność głównych składowych tensora rozszerzalności termicznej K-TNB od temperatury.

Na rysunku 43 przedstawiono policzone wielkości współczynników liniowej rozszerzalności termicznej na płaszczyznach a c oraz a b w temperaturach 280 K i 300 K.



Rys.43. Przekroje tensorów rozszerzalności termicznej K-TNB w płaszczyźnie $\underline{a} \underline{c}$ (rys.43(a)) i $\underline{a} \underline{b}$ (rys.43(b)). Punkty oznaczone kółkami oznaczają wartości α wyznaczone doświadczalnie, a ciągła linia przedstawia wartości α obliczone z głównych składowych tensora.



Rys.43 (b)

Jak więc wynika z przedstawionych rezultatów, badania dylatometryczne ściśle korespondują z obserwowanymi zmianami zależności od temperatury prędkości dźwięku i modułów piezoelektrycznych w okolicy wysokotemperaturowej przemiany fazowej, tj. w ok. 295 K. Jak do tej pory nie wiadomo na temat charakteru tej przemiany, niezbędne są badania strukturalne lub badania np. metodami spektroskopii w podczerwieni, gdyż przemiana ta jest najprawdopodobniej związana ze zrywaniem wiązań wodorowych.

Pomiary dylatometryczne nie potwierdziły istnienia sugerowanej przemiany niskotemperaturowej, gdyż ze względów aparaturowych nie obejmowały tego zakresu temperatur.

9. WNIOSKI KOŃCOWE

Niniejsza praca powstała w wyniku zaobserwowanego przypadkowo efektu indukowania termicznego oscylacji piezoelektrycznych w organicznym kryształ molekularnym K-TNB. Badanie i rozwiązywanie problemów związanych z obserwowanym zjawiskiem doprowadziło w efekcie do powstania nowej, oryginalnej metody pomiarowej zwanej w niniejszej pracy metodą ITOP.

Najważniejszym wnioskiem wynikającym z przedstawionych wyników badań jest stwierdzenie, iż metoda ITOP, choć bardzo prosta, w sposób poprawny odtwarza cały szereg efektów obserwowanych rozmaitymi (często skomplikowanymi) metodami pomiarowymi w materiałach o własnościach piezoelektrycznych. Cecha ta, oraz wysoka czułość metody, predystynują jej użycie do badania efektów słabych lub do badania zmian niektórych parametrów w funkcji temperatury lub pola elektrycznego.

Jak wykazano na przykładach podanych w pracy metodą ITOP można mierzyć prędkości dźwięku i współczynniki sprężystości piezoelektryków, względne wartości modułów piezoelektrycznych, tarcie wewnętrzne poprzez pomiar współczynników tłumienia, można obserwować przejścia fazowe w ferroelektrykach i piezoelektrykach, efekt piroelektryczny oraz efekty kinetyczne ścianek domenowych w ferroelektrykach i wiele innych.

Metodą ITOP odkryto i wstępnie zbadano własności piezoelektryczne kompleksu CT karbazol - trójnitrobenzen wykrywając w tym związku przemianę strukturalną typu monokryształ - monokryształ w ok. 295 K i sugerując istnienie innej przemiany fazowej w ok. 95 K.

Istotnym osiągnięciem niniejszej pracy może być obserwacja opisanego w rozdziale 7.4. zjawiska indukowanej polem elektrycznym piezoelektryczności w nie polaryzowanej folii PVF_2 oraz obserwacja ferroelektryczności w PVF_2 . Łatwość obserwacji tych efektów metodą ITOP oraz łatwość ich interpretacji sugeruje możliwość poszukiwania podobnych efektów w innych materiałach np. organicznych kryształach molekularnych.

Specyfika wzbudzania elementów piezoelektrycznych do drgań oraz sposób ich rejestracji sprawiają, że metoda ITOP jest bardzo wygodna do badania własności piezoelektrycznych oraz mechanicznych rezonatorów piezoelektrycznych i ma szansę stać się metodą kontroli jakości wykonywanych seryjnie elementów piezoelektrycznych.

Wiele problemów z którymi spotkano się podczas doświadczeń nie zostało rozwiązanych, wiele z nich wymaga dalszych badań i głębszej analizy, jednakże jednym z założeń pracy była rzetelna informacja o obserwowanych zjawiskach czy efektach prowadzona w celu wyrobienia przez czytelnika pracy poglądu na temat zalet, wad, możliwości, ograniczeń i trudności technicznych w metodzie ITOP.

11. STRESZCZENIE

W niniejszej pracy przedstawiono nową metodę pomiaru niektórych własności piezo-, piro- i ferroelektryków za pomocą indukowanych termicznie oscylacji piezoelektrycznych (ITOP).

We wstępnej części pracy dokonano przeglądu zjawisk piezo-, piro- i ferroelektryczności. Przegląd ten miał na celu przedstawienie charakterystycznych cech omawianych efektów, ich zależności od symetrii krystalograficznej, oraz sposobów pomiaru.

Omówiono równania ośrodka piezoelektrycznego i pokazano w jaki sposób z pomiaru prędkości rozchodzenia się fal akustycznych można określać sprężyste własności materiału. Dokonano krótkiego przeglądu metod badania własności piezoelektrycznych kryształów.

Opisano efekt piroelektryczny uwzględniający sposoby jego pomiaru oraz omówiono efekt tzw. trzeciorzędowej piroelektryczności.

Zjawisko ferroelektryczności omówiono nieco szerzej, podając klasyfikację ferroelektryków, przegląd teorii ferroelektryczności oraz charakteryzując własności kryształów ferroelektrycznych w pobliżu przejścia fazowego ferroelektryk - paraelektryk.

W ostatnim z rozdziałów tej części pracy omówiono występowanie tych zjawisk w materiałach organicznych.

Zasadnicza część pracy (rozdz. 3-8) poświęcona jest metodzie ITOP oraz opisowi wyników pomiarów własności piezoelektrycznych i sprężystych badanych materiałów. Wiele miejsca, w pracy poświęcono zasadzie pomiaru ITOP oraz opisowi aparatury pomiarowej wykorzystywanej w doświadczeniach. Przedstawiono wyjaśnienie obserwowanego efektu polegającego na powstaniu oscylacji prądu piezoelektrycznego. Efekt ten polega na impulsowym pobudzeniu rezonatora piezoelektrycznego do drgań rezonansowych na skutek absorpcji przez próbkę impulsu światła, zamianie go na ciepło i generacji pola naprężeń mechanicznych wywołanych tzw. ciśnieniem termicznym. Pole to jest źródłem fali akustycznej rozchodzącej się w kryształ. Oszacowano wielkości efektów występujących w tym przypadku i stwierdzono, że ogrzanie powierzchni próbki piezoelektrycznej zaledwie o dziesiąte części stopnia jest wystarczające do efektywnego pobudzenia rezonatora do drgań.

Metoda ITOP pozwala na pomiar prędkości dźwięku i współczynników sprężystości w piezoelektrykach, pozwala na pomiar współczynników tłumienia fal akustycznych, względnych wartości modułów piezoelektrycznych oraz obserwację pętli histerezy dielektrycznej ferroelektryków czy efektu piroelektrycznego.

W pracy dokonano próby analizy przydatności metody do pomiaru wyżej wymienionych własności i efektów. Testowanie metody przeprowadzono na substancjach o dobrze poznanych własnościach: kwarcu i KDP. Wyniki otrzymane w doświadczeniach potwierdziły przydatność metody, ale wskazały też na szereg jej niedoskonałości i trudności w interpretacji obserwowanych

efektów. Rozdział 6 poświęcony został ocenie błędów pomiarowych metody ITOP.

W części doświadczalnej pracy zaprezentowano pomiary zależności modułu d_{36} kryształu KDP od temperatury, który - jak stwierdzono wcześniej - spełnia prawo Curie-Weissa. Otrzymane rezultaty sugerują, że metoda ITOP dobrze odtwarza zależności modułów piezoelektrycznych od temperatury. Wykonano również pomiary prędkości dźwięku w kierunku $\underline{a}$ w kryształach TGS w obszarze przejścia fazowego. Wyniki tych pomiarów pozwoliły na znalezienie zależności współczynnika c_{55}^{eff} od temperatury w obszarze temperatur 250-322 K, oraz zależności amplitudy oscylacji piezoelektrycznych w tym samym zakresie temperatur. Podano próbę interpretacji otrzymanych zależności. W kryształach TGS metoda ta pozwala także na śledzenie procesów przepolaryzowania ferroelektryka w niskich polach elektrycznych. Przedstawiono wyniki pomiarów kinetyki ścianek domenowych w tym kryształach i oszacowano ich ruchliwość.

Interesujące badania przeprowadzono na folii polifluorku winylidenu (PVF_2). W folii tej zaobserwowano efekt indukowanej polem piezoelektryczności oraz - w polach rzędu $10^7 V m^{-1}$ - pojawienie się efektów nieliniowych świadczących, że PVF_2 wykazuje własności ferroelektryczne.

Opisana i sprawdzona w niniejszej pracy metoda ITOP wykorzystana została do pomiaru własności sprężystych i piezoelektrycznych kryształu kompleksu z przeniesieniem ładunku karbazolu - trójnitrobenzenu (K-TNB). Wstępne, dość przy-

bliżone pomiary pozwalają określić anizotropię efektu; moduły piezoelektryczne w 295 K spełniają zależność: $d_{14}:d_{25}:d_{36} \approx$

2:5:1. Przeprowadzone w zakresie temperatur 180-320 K pomiary prędkości dźwięku w trzech krystalicznych kierunkach a, b i c oraz pomiary zależności modułów piezoelektrycznych od temperatury wskazują na istnienie w ok. 295 K przemiany fazowej. Analiza zależności tychże modułów w niższych temperaturach pozwala na przypuszczenie, iż w ok. 95 K kompleks K-TNB wykazuje także przemianę fazową. Istnienie wysokotemperaturowej przemiany w K-TNB potwierdziły badania dylatometryczne.

L I T E R A T U R A

- [1] W.G.Cady, Piezoelectricity, McGraw-Hill Book Company, New York, London 1946
- [2] W.P.Mason, Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, Van Nostrand, Princeton, New Jersey 1950
- [3] J.F.Nye, Własności fizyczne kryształów, PWN 1962
- [4] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE 37, 1378 (1949)
- [5] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE 45, 354 (1957)
- [6] IRE Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE 46, 765 (1958)
- [7] IRE, Standards on Piezoelectric Crystals, Proc.IRE 49, 1162 (1961)
- [8] J.J.Kyame, J.Acoust.Soc.Am. 21, 159 (1949)
- [9] I.Koga, M.Aruga i Y.Yoshinaka, Phys.Rev. 109, 1467 (1958)
- [10] D.A.Berlincourt, D.R.Curran i H.Jaffe w: W.P.Mason (red.), Physical Acoustics, t.1, A, Academic Press, New York, London 1964
- [11] A.R.Huston i D.L.White, J.Appl.Phys. 33, 40 (1962)
- [12] H.F.Pollard, Sound Waves in Solids, Pion Ltd., London 1977
- [13] K.T.Sundara Raja Iyengar i P.V.Raman, J.Acoust.Soc.Am. 64, 1088 (1978)
- [14] K.T.Sundara Raja Iyengar i P.V.Raman, J.Sound Vib. 54, 229 (1976)
- [15] H.J.McSkimin w: W.P.Mason (red.), Physical Acoustics, t.1, A, Academic Press, New York, London 1964
- [16] P.G.Bordoni, Nuovo Cimento 4, 177 (1947)
- [17] P.G.Bordoni, J.Acoust.Soc.Am. 26, 495 (1954)

- [18] D.I.Bolef i M.Menes, J.Appl.Phys. 31, 1010 (1960)
- [19] S.L.Quimby, Phys.Rev. 25, 558 (1925)
- [20] H.J.McSkimin, Bell. System Techn.J. 30, 970 (1951)
- [21] H.F.Pollard, Aust.J.Phys. 17, 8 (1964)
- [22] C.A.Calder i W.W.Wilcox, Rev.Sci.Instrum. 45, 1557 (1974)
- [23] J.R.Pellam i J.K.Galt, J.Chem.Phys. 14, 608 (1946)
- [24] H.B.Huntington, Phys.Rev. 72, 321 (1947)
- [25] W.P.Mason i H.J.McSkimin, J.Acoust. Soc.Am. 19, 464 (1947)
- [26] H.J.Mc Skimin, J.Acoust.Soc.Am. 33, 12 (1961)
- [27] R.D.Holbrook, J.Acoust.Soc.Am. 20, 590 (1948)
- [28] L.L.Lacy i A.C.Daniel, J.Acoust.Soc.Am. 52, 189 (1972)
- [29] H.J.Mc Skimin, J.Acoust.Soc.Am. 22, 413 (1950)
- [30] R.J.Blume, Rev.Sci.Instr. 34, 1400 (1963)
- [31] J.De Klerk, Rev.Sci.Instr. 36, 1540 (1965)
- [32] G.B.Benedek, J.B.Lastovka, K.Fritsch i T.Greytak, J.Opt.Soc.Am. 54, 1284 (1964)
- [33] R.Vacher i J.Pelous, Phys.Rev. B14, 823 (1976)
- [34] P.Debye i F.W.Sears, Proc.Nat.Acad.Sci. 18, 409 (1932)
- [35] C.Schaefer i L.Bergmann, Naturwissenschaften 22, 685 (1934)
- [36] W.G.Mayer i E.A.Hiedermann, J.Acoust.Soc.Am. 22, 413 (1950)
- [37] M.E.Caspari i W.J.Merz, Phys.Rev. 80, 1082 (1950)
- [38] J.P.Arndt, J.Acoust.Soc.Am. 21, 385 (1949)
- [39] E.A.Gerber, Proc.IRE 41, 1103 (1953)
- [40] H.M.Sharaf, Electronics 27, 172 (1954)
- [41] W.P.Mason i H.Jaffe, Proc.IRE 42, 921 (1954)
- [42] T.Krajewski, Acta Phys.Polonica 19, 743 (1960)

- [43] G.Schmidt i L.Kutschabsky, *Acustica* 10, 30 (1960)
- [44] T.Krajewski, *Zagadnienia Fizyki Dielektryków*, WKiŁ Warszawa 1970
- [45] W.P.Mason, *Electromechanical Transducers and Wave Filters*, Van Nostrand, Princeton 1948
- [46] W.G.Cady, *Proc.IRE* 10, 83 (1922)
- [47] D.W.Dye, *Proc.Phys.Soc.London* 38, 399 (1926)
- [48] K.Heegher, *Elektr.Nachr.Techn.* 15, 359 (1938)
- [49] W.P.Mason i I.E.Fair, *Proc. IRE* 30, 464.(1942)
- [50] G.Arlt, *Ultrasonics Symposium*, Boston 1965
- [51] A.Piekara i F.Kaczmarek, *Acta Phys.Polonica* 26, 85 (1964)
- [52] B.Rezvani i J.G.Linvill, *Appl.Phys.Lett.* 34, 828 (1979)
- [53] T.B.Bateman, *J.Appl.Phys.* 33, 3309 (1962)
- [54] W.R.Cook, A.D.Berlincourt i F.J.Scholz, *Appl.Phys.* 34, 1392 (1963)
- [55] N.D.Gawriłowa, *Krystallografija*, 19, 114 (1965)
- [56] W.K.Nowik, *Krystallografija* 10, 113 (1965)
- [57] A.G.Chynoweth, *J.Appl.Phys.* 27, 78 (1956)
- [58] A.G.Chynoweth, *Phys.Rev.* 117, 1235 (1960)
- [59] D.J.White, H.H.Wieder, *J.Appl.Phys.* 34, 2487 (1963)
- [60] T.Krajewski, *Acta Phys.Polonica* 30, 1015 (1966)
- [61] H.Poulet, J.P.Mathieu, D.Vergnat, P.Vergnat, A.Hadni X.Gerbaux, *Phys.Stat.Sol.* A32, 509 (1975)
- [62] A.M.Glass, *J.Appl.Phys.* 40, 4699 (1969)
- [63] S.B.Lang i F.Steckel, *Rev.Sci.Instr.* 36, 929 (1965)
- [64] S.B.Lang, *Sourcebook of Pyroelectricity*, Gordon and Breach, London 1974
- [65] F.Jona i G.Shirane, *Segnietoelctričeskije kristalły*, Mir, Moskva 1965

- [66] R.Blinc i B.Žeks, Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics, Elsevier, New York 1974
- [67] E.Fatuzzo i W.J.Merz, Ferroelectricity, Amsterdam 1967
- [68] H.Megaw, Ferroelectricity in Crystals, Mathuen, London 1957
- [69] H.Muller, Ann. N.Y.Acad.Sci. 40, 621 (1940)
- [70] A.F.Devonshire, Phil.Mag. 42, 1065 (1951)
- [71] A.F.Devonshire, Phil.Mag.Suppl. 3, 85 (1954)
- [72] L.D.Landau i E.M.Lifszic, Elektrodynamika spłosznych sried, Moskwa 1957
- [73] W.Cochran, Phys.Rev.Lett. 3, 412 (1959);
W.Cochran, Adv. in Phys. 9, 387 (1960);
W.Cochran, Adv.in Phys. 10, 401 (1961)
- [74] P.W.Anderson, Fizika dielektrikov, wyd. AN SSR, Moskwa 1959
- [75] J.F.Scott, Rev.Mod.Phys. 46, 83 (1974)
- [76] J.C.Slater, Phys.Rev. 78, 748 (1950)
- [77] W.P.Mason i B.T.Matthias, Phys.Rev. 74, 1622 (1948)
- [78] E.T.Janyes, Phys.Rev. 79, 1008 (1950)
- [79] A.I.Larkin i D.E.Chmielnickij, ZETF 56, 2087 (1969)
- [80] A.Aharony, Phys.Rev. B 8, 3363 (1973)
- [81] J.A.Hooton i W.J.Merz, Phys.Rev. 98, 409 (1955)
- [82] N.Nakatani, Jpn.J.Appl.Phys. 15, 2113 (1976)
- [83] W.P.Konstantinowa, J.M.Silwestrowa i W.A.Jurin, Kristallografija, 4, 125 (1959)
- [84] P.M.Bastie i J.Bornarel, J.Phys.C 12, 1785 (1979)
- [85] H.Diamant, K.Drenck i R.Pepinsky, Rev.Sci.Instr. 28, 30 (1957)
- [86] W.J.Merz, Phys.Rev. 95, 690 (1954)
- [87] E.Fatuzzo i W.J.Merz, Phys.Rev. 116, 61 (1959)

- [88] J.Stankowski, Bull.Soc.Amic.Sci.Letters, Poznań 16, 217 (1960)
- [89] A.I.Kitajgorodski, Kryształy molekularne, PWN, Warszawa 1976
- [90] L.G.Korieniewa, W.F.Zolin i B.L.Dawydow, Molekularnyje Kryształy w nieliniowej optyce, Nauka, Moskwa 1975
- [91] J.L.Stevenson i A.C.Skapski, J.Phys. C 5, L 233 (1972)
- [92] G.E.Bacon i R.J.Jude, Z.Kristallogr. 138, 19 (1973)
- [93] J.Mangin i A.Hadni, Phys.Rev. B18, 7139 (1978)
- [94] M.M.Elcombe i J.C.Taylor, Acta Cryst. A24, 410 (1968)
- [95] Y.Shiozaki, Ferroelectrics 2, 245 (1971)
- [96] D.R.Mac Kenzie, J.Phys.C 8, 1607 (1975)
- [97] A.H.Moudden, F.Denoyer i M.Lambert, J.Phys.(Paris) 39, 1323 (1978)
- [98] K.Aizu, J.Phys.Soc.Japan, 28, 706 (1970)
- [99] I.Suzuki i K.Okada, Solid State Comm. 29, 759 (1978)
- [100] D.Semiringsen, Tetrahedron Letters 11, 807 (1973)
- [101] D.Semiringsen, F.J.Hollander i T.F.Koetzle, J.Chem.Phys. 66, 4405 (1977)
- [102] E.Samuelson i D.Semiringsen, J.Phys.Chem.Solids 38, 1275 (1977)
- [103] D.Bordeaux, J.Bornarel, A.Capiomont, J.Lajzerowicz-Bonneteau, J.Lajzerowicz i J.F.Legrand, Phys.Rev.Lett. 31, 314 (1973)
- [104] D.Bordeaux, A.Capiomont, J.Lajzerowicz-Bonneteau, M.Jouve, M.Thomas, Acta Crystallogr. B30, 2156 (1974)
- [105] K.H.Hellwege, A.M.Hellwege, Landolt-Bornstein, New Series, Crystal and Solid State Physics, 3, 584 (1969)
- [106] K.-H.Hellwege, A.M.Hellwege, Landolt-Bornstein, New Series, Crystal and Solid State Physics, 9, 491 (1975)

- [107] G.T.Davis i M.G.Broadhurst, International Symposium on Electrets and Dielectrics, Rio de Janeiro, 229 (1977)
- [108] R.Hayakawa i Y.Wada, Fortschr.Hochpolym.-Forsch., 11 (1973)
- [109] M.G.Broadhurst, C.G.Malberg, F.I.Mopsik i W.P.Harris, w Electrets, M.M.Perlman (red.), Princenton, 492 (1973)
- [110] F.I.Mopsik i M.G.Broadhurst, J.Appl.Phys. 46, 4204 (1975)
- [111] H.Kawai, Jpn. J.Appl.Phys. 8, 975 (1969)
- [112] J.G.Bergman, J.H.Mc Fee i G.R.Crane, Appl.Phys.Lett. 18, 203 (1971)
- [113] M.G.Broadhurst, G.T.Davis, J.E.Mc Kinney i R.E.Collins, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 85 (1978)
- [114] R.G.Kepler i R.A.Anderson, J.Appl.Phys. 49, 4490 (1978)
- [115] M.G.Broadhurst, G.T.Davis, J.E.Mc Kinney i R.E.Collins, J.Appl.Phys. 49, 4992 (1978)
- [116] D.K.Das-Gupta i K.Doughty, J.Phys.D.11, 2415 (1978)
- [117] S.B.Lang, J.Appl.Phys. 50, 5554 (1979)
- [118] R.G.Kepler i R.A.Anderson, J.Appl.Phys. 43, 1232 (1977)
- [119] J.C.Hicks, T.E.Jones i J.C.Logan, J.Appl.Phys. 49, 6092 (1978)
- [120] W.L.Mc Millan, Phys.Rev. A8, 1921 (1973)
- [121] R.B.Meyer, L.Liebert, L.Strzelecki i P.Keller, J.Phys.Lett.(Paris) 36, L69 (1975)
- [122] R.B.Meyer, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 40, 33 (1977)
- [123] E.Fukada, Adv.Biophys. 5, 121 (1974)
- [124] R.G.Kepler, Phys.Rev. 119, 1226 (1960)

- [125] W.E.Spear, J.Non-Cryst.Solids 1, 197 (1969)
- [126] J.Cooper, J.Sci.Instr. 39, 467 (1962)
- [127] A.M.Glass i L.Abrams, J.Appl.Phys. 41, 4455 (1970)
- [128] M.Simhony i M.Bass, Appl.Phys.Letters 34, 426 (1979)
- [129] Z.Zboiński, Postępy Fizyki 24, 361 (1973)
- [130] Z.Zboiński, Praca doktorska, Wrocław 1973
- [131] Z.Zboiński, Raport Inst.Chem.Org.i Fiz.P.W. Nr 38, Wrocław 1974
- [132] C.Klimek i H.Madaj, Generatory kwarcowe, WMON, Warszawa 1966
- [133] Landolt-Bornstein, Elastic, piezoelectric, piezooptic an electrooptic constants of crystals, Neue Serie 1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966
- [134] J.Wrobel i M.Vala, Chem.Phys. 33, 93 (1978)
- [135] V.L.Broude, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 57, 9 (1980)
- [136] Y.H.Pao (red.), Opto-acoustic spectroscopy and detection, Academic Press, New York 1977
- [137] A.Rosencwaig i A.Gersho, J.Appl.Phys. 47, 64 (1976)
- [138] L.B.Kreuzer, J.Appl.Phys. 42, 2934 (1971)
- [139] W.P.Mason , Physical Acoustics, t. IV, cz.1, Academic Press, New York and Londa 1966
- [140] M.Matthias, Helv.Phys.Acta, 16, 99 (1943)
- [141] M.Simhony i M.Bass, Appl.Phys.Lett., 34, 426 (1979)
- [142] M.Simhony, M.Bass, E.W. van Stryland, E.M.Tenescu i B.Levy, IEEE J.Quant. Electron., 15, 206 (1979)
- [143] J.Cooper, J.Sci.Instrum., 39, 467 (1962)
- [144] G.Busch i P.Scherrer, Naturwiss., 27, 737 (1935)
- [145] J.West, Z.Krystall., 74, 306 (1930)
- [146] M. De Quervain, Helv.Phys.Acta, 17, 509 (1944).

- [147] B.C.Frazer i R.Pepinsky, *Acta Cryst.*, 6, 273 (1953)
- [148] W.P.Mason, *Phys.Rev.*, 69, 173 (1946)
- [149] W.Bantle i C.Caflish, *Helv.Phys.Acta*, 16, 235 (1943)
- [150] A. Von Arx i W.Bantle, *Helv.Phys.Acta*, 16, 211 (1943)
A.Von Arx i W.Bantle, *Helv.Phys.Acta*, 17, 298 (1944)
- [151] C.M.E.Zeyon i M.Meister, *Proc.Conf.on Neutron Scattering, Gatlinburg* (1976)
- [152] B.T.Matthias, C.E.Miller i J.P.Remejka, *Phys.Rev.*, 104, 849 (1956)
- [153] R.Pepinsky, Y.Okaya i F.Jona, *Bull.Am.Phys.Soc. Ser.II*, 2, 220 (1957)
- [154] E.A.Wood i N.Holden, *Acta Cryst.*, 10, 145 (1957)
- [155] S.Hoshino, Y.Okaya i R.Pepinsky, *Phys.Rev.*, 115, 323 (1959)
- [156] S.Hoshino, T.Mitsui, F.Jona i R.Pepinsky, *Phys.Rev.*, 107, 1255 (1957)
- [157] W.P.Konstantinova i J.Stankowska, *Krystallografija*, 16, 158 (1971)
- [158] A.G.Chynoweth i W.L.Feldman, *J.Phys.Chem.Solids*, 15, 225 (1960)
- [159] J.Fousek, *Jap.J.Appl.Phys.*, 6, 950 (1967)
- [160] T.Ikeda, Y.Tanaka i J.Toyoda, *Jap.J.Appl.Phys.*, 1, 13 (1962)
- [161] V.P.Konstantinova, I.M.Silvestrova i K.S.Aleksandrov, *Krystallografija*, 4, 70 (1959)
- [162] Y.Luspin i G.Hauret, *Ferrielectrics*, 15, 44 (1977)
- [163] A.D.Ballato, *Acta Cryst.*, 14, 78 (1961)
- [164] J.Dziedzic, *Praca Doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1979*
- [165] S.Hoshino, T.Mitsui, F.Jona i R.Pepinsky, *Phys.Rev.*, 107, 1255 (1957)

- [166] K.Deguchi, J.Phys.Soc.Jap., 47, 153 (1979)
- [167] K.H.Ehse, H.Meister i C.Zeyen, Ferroelectrics, 20, 287 (1978)
- [168] A.G.Chynoweth i J.L.Abel, J.Appl.Phys., 30, 1073 (1959)
- [169] E.Fatuzzo i W.J.Merz, Phys.Rev., 116, 61 (1959)
- [170] P.Horvat, J.J.Gagnepain i B.A.Auld, Ultrasonics Symposium Proceedings, IEEE Cat., 1979
- [171] N.Murayama, T.Oikawa, T.Katto i K.Nakamura, J.Poly.Sci., Polym.Phys.Ed., 13, 1033 (1975)
- [172] F.Bechtel, D.Chasseau i J.Gaultier, Cryst.Struct. Comm., 5, 297 (1976)
- [173] M.Radomska, R.Radomski i K.Pigoń, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 18, 129 (1972)
- [174] S.Styrcz, informacja prywatna
- [175] L.Liebermann, Phys.Rev., 113, 1052 (1958)
- [176] L.Liebermann, J.Acoust.Soc.Amer., 31, 1073 (1959)