

Wykład 15

Termodynamika właściwości dielektryków – przedłużenie

Na poprzednim wykładzie jako niezależne zmienne określające stan kryształu dielektrycznego wybraliśmy T , E_i ; t_{ij} . Wybierzemy teraz jako niezależne zmienne następujące wielkości: entropię S ; trzy składowe wektora natężenia pola elektrycznego E_i ($i = x_1, x_2, x_3$); sześć składowych tensora naprężeń t_{ij} ($i, j = x_1, x_2, x_3$). Potencjałem termodynamicznym względem wybranych zmiennych jest entalpia. Istotnie, zapisując wzór (14.22) w postaci

$$dG(T, E_i, t_{ij}) = -d(ST) - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij} + TdS, \quad (15.1)$$

natychmiast otrzymujemy, że potencjałem termodynamicznym względem wybranych zmiennych jest entalpia

$$dH(S, E_i, t_{ij}) = d(G + TS) = TdS - \tilde{D}_i \cdot dE_i - r_{ij} \cdot dt_{ij}. \quad (15.2)$$

Korzystając z równania (15.2) wyprowadźmy teraz równania termodynamiczne kryształu. Ze wzoru (15.2) otrzymujemy

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{E_i = \text{const}, t_{ij} = \text{const}}, \quad (15.3)$$

$$\tilde{D}_i = - \left. \frac{\partial H}{\partial E_i} \right|_{S = \text{const}, t_{ij} = \text{const}}, \quad (15.4)$$

$$r_{ij} = - \left. \frac{\partial H}{\partial t_{ij}} \right|_{S = \text{const}, E_i = \text{const}}. \quad (15.5)$$

Wszystkie parametry termodynamiczne T , D_i i r_{ij} są funkcjami zmiennych niezależnych (S , E_i i t_{ij}). W przypadku małych zmian zmiennych niezależnych względem początkowego stanu kryształu: S_0 , $E_{i0} = 0$ i $(t_{ij})_0 = 0$, możemy zapisać funkcji T , D_i i r_{ij} w postaci szeregów

$$T = T_0 + \left(\frac{\partial T}{\partial t_{ij}} \right)_{E_i, S} \cdot t_{ij} + \left(\frac{\partial T}{\partial E_i} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_i + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots, \quad (15.6a)$$

$$\tilde{D}_i = \tilde{D}_{i0} + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} \cdot t_{kl} + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_k + \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots, \quad (15.6b)$$

$$r_{ij} = (r_{ij})_0 + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} \cdot t_{kl} + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} \cdot E_k + \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot (S - S_0) + \dots. \quad (15.6c)$$

Biorąc pod uwagę wzory (14.23) - (14.25) oraz wzory (15.3) - (15.5) otrzymujemy następujące wzory na współczynniki w układzie równań (15.6)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = \frac{T}{C^{t, E}}, \quad (15.7a)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial t_{ij}} \right)_{S, E_i} &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial t_{ij}} \right)_{E_i}, \\ &= - \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = - \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = -\alpha_{ij} \cdot \frac{T}{C^{t, E}}, \end{aligned} \quad (15.7b)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial E_i} \right)_{S, t_{ij}} &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial E_i} \right)_{t_{ij}}, \\ &= - \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = - \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial T} \right)_{E_i, t_{ij}} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{E_i, t_{ij}} = -p_i \cdot \frac{T}{C^{t, E}}, \end{aligned} \quad (15.7c)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial E_i \partial t_{kl}} \right)_S = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial E_i} \right)_S = d_{ikl}^{(S)}, \quad (15.7d)$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial E_k} \right)_{S, t_{ij}} = \tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)}, \quad (15.7e)$$

$$\left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial t_{kl}} \right)_{S, E_i} = s_{ijkl}^{(S)}. \quad (15.7f)$$

Po podstawieniu współczynników (15.7) do układu równań (15.6) mamy

$$T - T_0 = -\frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot t_{ij} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot E_i + \frac{T}{C^{t,E}} \cdot (S - S_0), \quad (15.8a)$$

$$\tilde{D}_i = d_{ikl}^{(S)} \cdot t_{kl} + \tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)} \cdot E_k + \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot (S - S_0), \quad (15.8b)$$

$$r_{ij} = s_{ijkl}^{(S)} \cdot t_{kl} + d_{kij}^{(S)} \cdot E_k + \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot (S - S_0). \quad (15.8c)$$

W układzie równań termodynamicznych (15.8) $d_{ikl}^{(S)}$ są to współczynniki piezoelektryczności mierzone w warunkach stałości entropii i pola elektrycznego; $\tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)}$ są to składowe tensora przenikalności dielektrycznej mierzone w warunkach stałości entropii i naprężeń; $s_{ijkl}^{(S)}$ są to składowe tensora sprężystości kryształu mierzone w warunkach stałości entropii i pola elektrycznego.

W podobny sposób możemy otrzymać równania termodynamiczne dla innych zespołów zmiennych niezależnych.

Dotychczas rozważaliśmy własności fizyczne kryształu w przybliżeniu liniowym, przypuszczając, że deformacji i indukcja pola elektrycznego zależą liniowo od naprężeń i natężenia pola elektrycznego. W ramach podejścia termodynamicznego łatwo rozważyć również efekty nieliniowe.

Wyberzemy znów jako niezależne zmienne, określające stan kryształu, następujące wielkości: E_i - składowe wektora natężenia pola elektrycznego; t_{ij} - składowe tensora naprężeń; T - temperatura kryształu. Przypuśćmy, że $T = T_0 = const$ i rozważmy jako początkowy stan kryształu stan dla którego $E_{i0} = 0$ ($\tilde{D}_{i0} = 0$), $(t_{ij})_0 = 0$ ($(r_{ij})_0 = 0$).

Zapisując znów funkcje $\tilde{D}_i(E_i, t_{ij})$ i $r_{ij}(E_i, t_{ij})$ w postaci szeregów i uwzględniając wyrazy nieliniowe, otrzymujemy

$$\begin{aligned} \tilde{D}_i &= d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\epsilon}_{ik} \cdot E_k \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2 \left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) \cdot t_{kl} E_m + \left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} \cdot E_k E_l \right], \end{aligned} \quad (15.9a)$$

$$\begin{aligned} r_{ij} &= s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{kij} \cdot E_k \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2 \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) \cdot t_{kl} E_m + \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} \cdot E_k E_l \right]. \end{aligned} \quad (15.9b)$$

Tu uwzględniliśmy wzory (14.31) - (14.33).

Wprowadzając nowe współczynniki

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} &= - \left(\frac{\partial^3 G}{\partial t_{kl} \partial t_{mn} \partial E_i} \right) \\ &= \left(\frac{\partial^2 r_{kl}}{\partial t_{mn} \partial E_i} \right) = \left(\frac{\partial d_{ikl}}{\partial t_{mn}} \right)_{E_i} = \left(\frac{\partial s_{klmn}}{\partial E_i} \right)_{t_{ij}} \equiv 2 \cdot \sigma_{iklmn}, \end{aligned} \quad (15.10a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial t_{kl} \partial t_{mn}} \right)_{E_i} = \left(\frac{\partial s_{ijkl}}{\partial t_{mn}} \right)_{E_i} \equiv 2 \cdot n_{ijklmn}^{(E)}, \quad (15.10b)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial t_{kl} \partial E_m} \right) &= \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}_{im}}{\partial t_{kl}} \right) = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial t_{kl} \partial E_m \partial E_i} \right) \\ &= \left(\frac{\partial^2 r_{kl}}{\partial E_m \partial E_i} \right) = \left(\frac{\partial d_{mkl}}{\partial E_i} \right) \equiv 2 \cdot r_{imkl}, \end{aligned} \quad (15.10c)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \tilde{D}_i}{\partial E_k \partial E_l} \right)_{t_{ij}} = \left(\frac{\partial \tilde{\epsilon}_{ik}}{\partial E_l} \right)_{t_{ij}} \equiv 2 \cdot \rho_{ikl} , \quad (15.10d)$$

zapiszmy układ równań (15.9) w postaci

$$\begin{aligned} \tilde{D}_i &= d_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\epsilon}_{ik} \cdot E_k + \sigma_{iklmn} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2r_{ikml} \cdot t_{ml} E_k + \rho_{ikl} \cdot E_k E_l \\ &= (d_{ikl} + \sigma_{iklmn} t_{mn} + r_{imkl} E_l) \cdot t_{kl} + (\tilde{\epsilon}_{ik} + r_{ikml} t_{ml} + \rho_{ikl} E_l) \cdot E_k , \end{aligned} \quad (15.11a)$$

$$\begin{aligned} r_{ij} &= s_{ijkl} \cdot t_{kl} + d_{kij} \cdot E_k + n_{ijklmn} \cdot t_{kl} t_{mn} + 2\sigma_{kijml} \cdot t_{ml} E_k + r_{klj} \cdot E_k E_l \\ &= (s_{ijkl} + n_{ijklmn} t_{mn} + \sigma_{mijkl} E_m) \cdot t_{kl} + (d_{kij} + \sigma_{kijml} t_{ml} + r_{klj} \cdot E_l) \cdot E_k . \end{aligned} \quad (15.11b)$$

Wprowadzając tensory

$$\tilde{d}_{ikl} = d_{ikl} + \sigma_{iklmn} t_{mn} + r_{imkl} E_l , \quad (15.12a)$$

$$\tilde{\tilde{\epsilon}}_i = \tilde{\epsilon}_{ik} + r_{ikml} t_{ml} + \rho_{ikl} E_l , \quad (15.12b)$$

$$\tilde{s}_{ij} = s_{ijkl} + n_{ijklmn} t_{mn} + \sigma_{mijkl} E_m , \quad (15.12c)$$

możemy zapisać wzory (15.11) w postaci

$$\tilde{D}_i = \tilde{d}_{ikl} \cdot t_{kl} + \tilde{\tilde{\epsilon}}_i \cdot E_k , \quad (15.13a)$$

$$r_{ij} = \tilde{s}_{ijkl} \cdot t_{kl} + \tilde{d}_{kij} \cdot E_k . \quad (15.13b)$$

Wzory (15.12) określają zmiany współczynników piezoelektryczności, przenikalności elektrycznej, oraz sprężystości kryształów, które powstają wskutek działania na kryształ pola elektrycznego i naprężeń.

Przykład 15.1. Kryształy piroelektryczne, wskutek braku w strukturze środka symetrii są również kryształami piezoelektrycznymi. W związku z tym przy ogrzewaniu kryształu piroelektrycznego kryształ zawsze wykazuje nie tylko „prawdziwy” **pierwotny efekt piroelektryczny**, ale również „pozorny” **wtórny efekt piroelektryczny**, związany z deformacją kryształu. Rozważmy pierwotny i wtórny efekty piroelektryczne w przypadku gdy kryształ może się swobodnie deformować ($t_{ij} = const$ i $dt_{ij} = 0$) i $E_i = 0$.

Wybierzmy jako niezależne zmienne, określające stan kryształu, następujące wielkości: E_i - składowe wektora natężenia pola elektrycznego; r_{ij} - składowe tensora odkształceń; T - temperatura kryształu. W tym przypadku funkcjami zmiennych niezależnych (T , E_i i r_{ij}) są wielkości S , D_i i t_{ij} . Biorąc pod uwagę, że przy $E_i = 0$ składowe wektora indukcji pola elektrycznego pokrywają się ze składowymi wektora polaryzacji ($D_i = \epsilon_0 E_i + P_i \equiv P_i$), oraz uwzględniając, iż $dt_{ij} = 0$, możemy napisać

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}} \cdot dT + \left(\frac{\partial P_i}{\partial r_{kl}} \right)_T \cdot dr_{kl} , \quad (15.14a)$$

$$dr_{kl} = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{t_{kl}} \cdot dT + \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial t_{mn}} \right)_T \cdot dt_{mn} = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{t_{kl}} \cdot dT . \quad (15.14b)$$

Podstawiając dr_{kl} z równania (15.14b) do równania (15.14a) i biorąc pod uwagę, że

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial r_{kl}} \right)_T = 4\pi \cdot \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial r_{kl}} \right)_{T, E_i} = 4\pi \cdot \left(\frac{\partial \tilde{D}_i}{\partial t_{mn}} \right)_{T, E_i} \cdot \left(\frac{\partial t_{mn}}{\partial r_{kl}} \right)_{T, E_i} = 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnkl} , \quad (15.15)$$

oraz

$$\alpha_{kl} = \left(\frac{\partial r_{kl}}{\partial T} \right)_{E_i, t_{kl}} , \quad (15.16)$$

ze wzoru (15.14a) otrzymujemy

$$(dP_i)_{t_{kl}} = \left[\left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}} + 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnkl} \alpha_{kl} \right] \cdot dT , \quad (15.17)$$

Wyraz $(dP_i)_{t_{kl}}$ z lewej strony równania (15.17) określa zmiany polaryzacji kryształu przy stałym naprężeniu (mechanicznie swobodny kryształ). Pierwotny efekt piroelektryczny przedstawia pierwszy wyraz po prawej stronie (15.17)

$$(P_i')_{r_{kl}} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{r_{kl}} . \quad (15.18)$$

Wtórny efekt piroelektryczny przedstawia drugi wyraz po prawej stronie równania (15.17)

$$(p_i^{//})_{r_{kl}} = 4\pi \cdot d_{imn} c_{mnl} \alpha_{kl} . \quad (15.19)$$

Przykład 15.2. Rozważmy dwa efekty termosprężyste. Pierwszy efekt powstaje w kryształach umocowanych tak, że nie zachodzą w nim żadne odkształcenia ($r_{ij} = 0$). Zmiany temperatury takiego **mechanicznie zwartego** kryształu powodują zmiany naprężeń w kryształach. Ten efekt termosprężysty określają tak zwane współczynniki **ciśnienia termicznego** $(\partial t_{ij} / \partial T)_{r_{ij}=const}$. Drugi efekt termosprężysty jest związany z tym, że w przypadku gdy kryształ może się swobodnie deformować ($t_{ij} = const$ i $dt_{ij} = 0$) temperatura kryształu zmienia się. Ten efekt określają współczynniki **ciepła deformacji** $T(\partial S / \partial r_{ij})_T$. Wykażemy, że między współczynnikami ciśnienia termicznego i ciepła deformacji istnieje związek

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r_{ij}} \right)_T = - \left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{r_{ij}=const} . \quad (15.20)$$

Związek (15.20) łatwo udowodnić dla różniczki zupełnej energii swobodnej Helmholtza

$$dF(T, r_{ij}) = \left(\frac{\partial F}{\partial r_{ij}} \right)_T dr_{ij} + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{r_{ij}} dT \equiv t_{ij} dr_{ij} - SdT , \quad (15.21)$$

Ze wzoru (15.21) wynika, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r_{ij}} \right)_T = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial r_{ij} \partial T} \right) , \quad (15.22a)$$

$$\left(\frac{\partial t_{ij}}{\partial T} \right)_{r_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial r_{ij} \partial T} \right) . \quad (15.22b)$$

Z porównania (15.22a) i (15.22b) wynika związek (15.20).

Związki między współczynnikami mierzonymi w różnych warunkach

Wartości liczbowe współczynników, które określają mechaniczne, cieplne, elektryczne właściwości kryształów zależą od warunków przy których wykonuje się ich pomiar. Na

przykład, mierzone współczynniki piroelektryczności będą różne w zależności od tego czy kryształ jest mechanicznie zwarty, czy jest mechanicznie swobodny. Omówimy główne warunki doświadczenia i znajdziemy związki między współczynnikami mierzonymi w różnych warunkach.

a. Warunki termiczne

- $T = const$ (pomiar izotermiczny). W tym przypadku kryształ przez cały czas znajduje się w równowadze termicznej z otoczeniem.
- $S = const$ (pomiar adiabatyczny). Są to warunki doświadczenia przeprowadzonego dostatecznie szybko, aby między różnymi częściami kryształu oraz kryształem i otoczeniem nie zachodziła wymiana ciepła.

b. Warunki elektryczne

- $E_i = const$ (elektrycznie swobodny kryształ). Warunek stałości natężenia pola elektrycznego można otrzymać łącząc między sobą elektrody znajdujące się na powierzchniach płytki krystalicznej. W tym przypadku cała powierzchnia kryształu będzie miała ten sam potencjał elektryczny.
- $D_i = const$ (elektrycznie zwarty kryształ). Ten warunek bardzo trudno otrzymać doświadczalnie. Najbliżej do tego warunku są doświadczenia wykonane na cienkiej płycie krystalicznej z rozłączonymi elektrodami.

c. Warunki mechaniczne

- $t_{ij} = const$ (mechanicznie swobodny kryształ). W tym przypadku kryształ znajduje się w takich warunkach, że może się swobodnie deformować.
- $r_{ij} = const$ (mechanicznie zwarty kryształ). Ten warunek bardzo trudno otrzymać doświadczalnie, ponieważ należałoby umieścić kryształ w takim ośrodku którego sztywność sprężysta byłaby nieskończona.

Przykład 15.3. Współczynniki s_{ijkl} , d_{ijk} , $\tilde{\epsilon}_{ik}$ w układzie równań (14.34) są to współczynniki mierzone przy stałej temperaturze (warunki izotermiczne). Natomiast współczynniki $s_{ijkl}^{(S)}$, $d_{ijk}^{(S)}$, $\tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)}$ w układzie równań (15.8) są współczynnikami mierzonymi przy stałej entropii (warunki adiabatyczne). Znajdziemy związki między tymi współczynnikami.

W warunkach adiabatycznych entropia kryształu pozostaje stała. Zmianę temperatury kryształu przy warunkach adiabatycznych łatwo znaleźć ze wzoru (15.8a), zakładając, że $S - S_0 = 0$

$$\Delta T \equiv T - T_0 = -\frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \cdot t_{ij} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \cdot E_i . \quad (15.23)$$

Po podstawieniu wzoru (15.23) do wzorów (14.34a) i (14.34b) otrzymujemy

$$r_{ij} = (s_{ijkl} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \alpha_{kl}) \cdot t_{kl} + (d_{ijk} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} p_k) \cdot E_k , \quad (15.24a)$$

$$\tilde{D}_i = (d_{ikl} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \alpha_{kl}) \cdot t_{kl} + (\tilde{\epsilon}_{ik} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i p_k) \cdot E_k . \quad (15.24b)$$

Z porównania wzorów (15.24) z odpowiednimi wzorami (15.8) znajdujemy

$$d_{ikl}^{(S)} = d_{ikl} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i \alpha_{kl} , \quad (15.25a)$$

$$\tilde{\epsilon}_{ik}^{(S)} = \tilde{\epsilon}_{ik} - \frac{T}{C^{t,E}} p_i p_k , \quad (15.25b)$$

$$s_{ijkl}^{(S)} = (s_{ijkl} - \frac{T}{C^{t,E}} \alpha_{ij} \alpha_{kl}) . \quad (15.25c)$$