

Instytut Fizyki UMCS

Władysław BULANDA

Piroelektryczność związków organicznych

Pyroelectricity of Organic Compounds

Пироелектричество органических соединений

Polaryzacja elektryczna substancji krystalicznych jest funkcją naprężenia mechanicznego σ , natężenia pola elektrycznego E i temperatury T . Zmiana polaryzacji wywołana zmianą temperatury nosi nazwę efektu piroelektrycznego. Efekt piroelektryczny występuje w kryształach należących do dziesięciu klas krystalograficznych zawierających następujące elementy symetrii: 1, 2, 3, 4, 5, 6 mm 2, 3m, 4mm, 6mm, [24]. Właściwości piroelektryczne stwierdzono w materiałach charakteryzujących się polaryzacją spontaniczną i dlatego we wszystkich ferroelektrykach występuje efekt piroelektryczny [22]. Efekt ten występuje również w niektórych substancjach krystalicznych nie należących do grupy ferroelektryków. Zmiana polaryzacji dP_i wywołana zmianą temperatury dT , przy spełnieniu warunków: $E = 0$ i $\sigma = 0$, dana jest zależnością:

$$dP_i = \frac{\partial P_i}{\partial T} dT, \quad (1)$$

gdzie $p_i = \frac{\partial P_i}{\partial T}$ jest współczynnikiem piroelektrycznym wyrażonym w układzie SI w jednostkach: $\frac{C}{m^2 K}$. Polaryzacja elektryczna jest wektorem, natomiast temperatura – skalarem i dlatego współczynnik piroelektryczny jest wielkością wektorową, a jego wartość zależy od kierunku w kryształach.

Zmiana temperatury T próbki wywołująca zmianę jej polaryzacji P_i powoduje, że na powierzchni S próbki pojawia się nadmiarowy ładunek $dQ = S dP_i$. Współczynnik piroelektryczny można określać w sposób statyczny lub dynamiczny

na podstawie pomiarów ładunku lub prądu elektrycznego. Jeżeli badana próbka połączona jest szeregowo z kondensatorem o pojemności C , to naładuje się on ładunkiem równym dQ do napięcia $U = C^{-1} dQ$, którego zmiana temperaturowa wynosi $\frac{dU}{dT} = C^{-1} S p_i$. Pojawienie się ładunku dQ na powierzchni próbki dołączonej do zewnętrznego obwodu elektrycznego wywołuje przepływ prądu piroelektrycznego o natężeniu $J = S \frac{dP_i}{dT} = S \frac{\partial P_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = S p_i \frac{\partial T}{\partial t}$ i na oporniku połączonym szeregowo z próbką występuje napięcie $U = JR = SR p_i \frac{\partial T}{\partial t}$. Prąd elektryczny wytworzony na zasadzie efektu piroelektrycznego charakteryzuje się proporcjonalnością natężenia do szybkości zmiany temperatury w czasie i zmianą kierunku prądu przy przejściu od ogrzewania do oziębiania próbki [5, 8, 27].

Efekt piroelektryczny powstający w warunkach utrzymywania stałych wymiarów kryształu nazywa się efektem piroelektrycznym pierwotnym i charakteryzowany jest przez współczynnik p_i^p . Jeżeli zmiana temperatury zachodzi w kryształach mechanicznie swobodnym, to wytwarzana jest wtedy dodatkowa zmiana polaryzacji, powstająca w wyniku efektu piezoelektrycznego, spowodowanego rozszerzalnością cieplną kryształu. Zjawisko to określane jest jako piroelektryczność wtórna. Współczynnik piroelektryczności wtórnej p_i^w wyraża się zależnością:

$$p_i^w = \alpha \cdot c \cdot d, \quad (2)$$

gdzie: α – współczynnik rozszerzalności cieplnej, c – moduł sprężystości, d – współczynnik piezoelektryczności, są składnikami tensorów określających wymienione wielkości.

Metody opracowane w celu badania efektu piroelektrycznego dotyczą w większości pomiarów całkowitego efektu piroelektrycznego będącego sumą efektu pierwotnego i wtórnego. Określenie współczynnika piroelektryczności pierwotnej wymaga dokonania pomiarów współczynników występujących w zależności (2) i obliczenia na podstawie tej zależności współczynnika piroelektryczności wtórnej.

Niejednorodna zmiana temperatury i efekty powierzchniowe mogą być przyczyną dodatkowych efektów piroelektrycznych [24]. Niejednorodne ogrzewanie substancji może powodować różne naprężenia wzdłuż osi kryształu, co odpowiada stanowi o obniżonej symetrii i powoduje zmianę wypadkowej polaryzacji, określaną jako trzeciorzędowy efekt piroelektryczny. Efekty powierzchniowe wynikają z zaburzenia położenia atomów na powierzchni kryształów w stosunku do ich rozmieszczenia wewnętrznego. Zaburzenie to może prowadzić do wytworzenia na powierzchni próbki warstwy o charakterze piroelektrycznym, pomimo tego, że wewnątrz próbki nie ma struktury piroelektrycznej.

Pierwsze prace dotyczące występowania piroelektryczności w substancjach organicznych pojawiły się w połowie lat pięćdziesiątych. Początkowe pomiary i obliczenia wskazywały na to, że powstawanie efektu piroelektrycznego w tych substancjach można objaśnić na zasadzie dwóch mechanizmów. Pierwszy z nich związany jest z orientacją dipoli, a drugi wynika z pułapkowania ładunku. Obecnie przeważająca

ilość wyników badań wskazuje na decydującą rolę dipoli, których zorientowane ułożenie w próbce wywołuje pojawienie się ładunku elektrycznego na jej powierzchni [2, 3, 5, 6, 8, 11, 18, 19, 20, 27, 28, 32, 33, 35, 38]. Zmiana temperatury może wytworzyć wtedy efekt piroelektryczny poprzez trzy następujące procesy: zmianę ilości dipoli w jednostce objętości, zmianę lokalnego pola elektrycznego (pole Lorentza) wpływającego na indukowany moment dipolowy, zmianę termicznego ruchu libracyjnego dipoli w lokalnym polu elektrycznym, wpływającą na średnią wartość kąta między momentem dipolowym a polem [10, 18, 20, 32, 35]. W wyniku przedstawionych procesów następuje temperaturowa zmiana efektywnego momentu dipolowego, co jest przyczyną tego, że wielkość ładunku powierzchniowego również zmienia się w zależności od temperatury. Udział termicznego ruchu dipoli w wytwarzaniu efektu piroelektrycznego został potwierdzony dla polimerów zawierających uporządkowane dipole molekularne. Dla polimerów tych przeprowadzono obliczenia metodą Onsagera określania lokalnego pola elektrycznego we wnęce kulistej, przyjmując model dipoli polaryzowalnych, których momenty dipolowe ulegają zmianie w lokalnym polu elektrycznym [28]. Rachunki wykonane dla elektretów wytworzonych z polichloroku winylu wykazały, że jedna trzecia wartości współczynnika piroelektrycznego tej substancji wynika z termicznego ruchu dipoli [18, 28]. Inne dotyczące piroelektryczności polimerów obliczenia zrobiono w oparciu o założenie torsyjnych oscylacji termicznych łańcuchów polimeru, zawierających dipole dołączone prostopadle do łańcucha [2]. W rachunkach uwzględnione zostały trzy momenty obrotowe działające na układ N monomerów, które są częściami makromolekuły mogącymi deformować się kątowo. Rozpatrywane momenty wynikają: z elastycznej deformacji układu, z oddziaływania między sąsiednimi makromolekułami i z oddziaływania lokalnego pola elektrycznego. Obliczenia pokazały, że model ten, pomimo wielu uproszczeń, może wyjaśnić takie dane eksperymentalne, jak wielkość współczynnika piroelektrycznego i szybkość polaryzacji próbek w zewnętrznym polu elektrycznym.

Badania efektu piroelektrycznego w substancjach organicznych wykonywane są czasami łącznie z pomiarami innych wielkości, które są pomocne w doświadczalnych poszukiwaniach mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie tego efektu w badanych substancjach. Wyniki takich prac doświadczalnych potwierdzają istotne znaczenie uporządkowania dipoli molekularnych. Znaczna część pomiarów wykonywana jest na błonach z polifluorku winylidenu (PVF_2), ponieważ ma on dobrze poznaną strukturę i posiada duże znaczenie praktyczne. Polimer PVF_2 (CH_2CF_2) $_n$

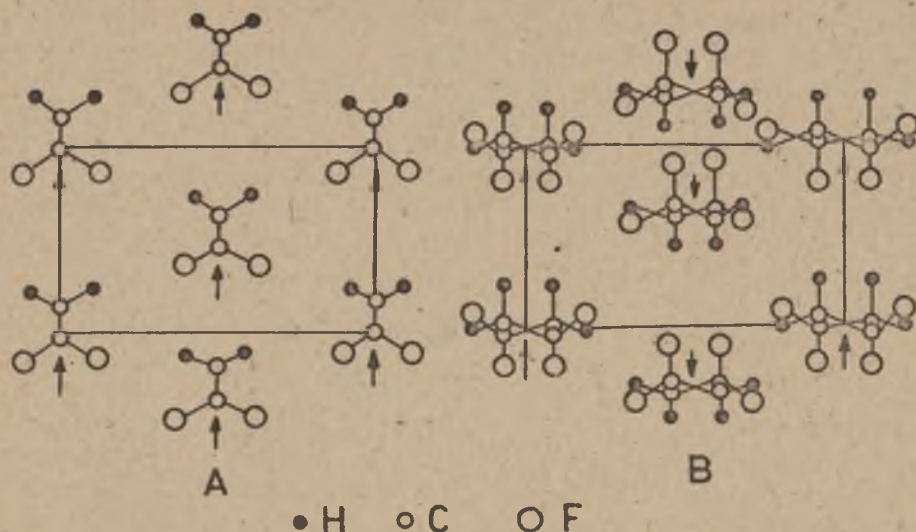
składający się z monomerów o strukturze

$$\begin{array}{c}
 H \quad F \\
 | \quad | \\
 -C- \quad -C- \\
 | \quad | \\
 H \quad F
 \end{array}$$

może krystalizować

w dwóch formach, określanych jako formy I i II lub odpowiednio jako fazy β i α . Forma I, otrzymywana metodą rozciągania błon, posiada wypadkowy moment dipolowy powstały w wyniku równoległego uporządkowania dipoli molekularnych w monomerach jednostkowych (Ryc. 1A).

W formie II (Ryc. 1B) wypadkowy moment dipolowy wynosi zero, ponieważ



Ryc. 1. Schemat ustawienia momentów dipolowych w krystalicznych formach: I (A) i II (B) PVF₂, przedstawiony w projekcji wzdłuż łańcuchów polimeru. Kierunek momentów dipolowych molekuł oznaczono strzałką. Linia przerywana oznacza wielkość komórki jednostkowej [10, 11, 35]

dipole sąsiednich molekuł ułożone są antyrównoległe [2, 6, 10, 11, 18, 19, 21, 33, 35]. W substancjach polimerowych część materiału próbek może znajdować się w stanie nieuporządkowanym, nie posiadającym charakteru krystalicznego, którego zawartość zależy od temperatury. Błony wykonane z PVF₂ są strukturą polikrystaliczną typu teksturego, a średni stopień ich krystaliczności oceniany jest na około 50% [10]. Stopień krystaliczności jest czynnikiem wywierającym wpływ na wyniki pomiarów piroelektrycznych [2, 10, 18, 21, 34, 35].

Zasadnicze badania, które wskazują na uporządkowanie momentów dipolowych w polimerach, dotyczą pomiarów widm w podczerwieni i dyfrakcji promieni Roentgena [11, 19, 21, 26, 27, 33, 34, 35]. Określone doświadczalnie zmiany absorpcji podczerwieni dla fal 445 cm⁻¹ i 510 cm⁻¹ [11, 34, 35] i zmiany natężenia określonych linii promieni X ulegających dyfrakcji na próbkach PVF₂ poddanych działaniu pola elektrycznego są zgodne z wynikami obliczeń opartych na założeniu zmian w uporządkowaniu dipoli znajdujących się w molekułach próbek [19]. W próbkach poddanych działaniu pól o mniejszym natężeniu (poniżej 1 MV/cm) występują niewielkie zmiany w widmach podczerwieni i promieni X. Zmiany te są wyjaśniane rotacją części dipoli w niepolarnej fazie α próbek, dzięki czemu wytworzony jest w nich wypadkowy moment dipolowy [11]. Pola elektryczne o większym natężeniu (powyżej 5 MV/cm) powodują duże zmiany widm, co spowodowane jest konfor-

macyjnymi przejściami fazy α w polarną fazę β , zachodzącymi w próbkach PVF₂ umieszczonych w takich polach [11, 33]. Istnienie uporządkowanych momentów dipolowych w PVF₂ przejawia się również w wynikach eksperymentów dotyczących występowania dwójłomności optycznej i generowania częstotliwości drugiej harmonicznej (SHG) w próbkach poddanych działaniu pola elektrycznego i oświetlonych laserem [8, 27, 35], a także w anizotropii stałej piezoelektrycznej oraz własnościach relaksacyjnych efektu piezoelektrycznego [35]. Duża wartość stałej dielektrycznej ($\epsilon = 15$) PVF₂ wynika z momentu dipolowego grupy CF₂ i dodatkowo wskazuje na jego orientowanie się w polu elektrycznym [35].

Dipolowy charakter piroelektryczności w PVF₂ znalazł potwierdzenie w wynikach otrzymanych z badań oddziaływania wyładowania koronowego na próbki PVF₂ utrzymywane w podwyższonej temperaturze. Zmierzona wartość polaryzacji próbek PVF₂ ($1,2 \cdot 10^{-5} \text{ C} / \text{m}^2$) poddanych wyładowaniu koronowemu, jest zgodna z wartością obliczoną na podstawie założenia o uporządkowaniu dipoli grupy C-F w polarnej fazie β tych próbek [33]. Stwierdzono również, że ładunek elektryczny, który w znacznej ilości dopływa do próbek PVF₂ w trakcie wyładowania, nie powoduje istotnego wzrostu efektu piroelektrycznego [6] i wartość współczynnika piroelektrycznego szybko osiąga maksimum, pomimo ciągłego dopływu ładunku [33]. Badania innych substancji pokazały, że niektóre polimery nie wykazują właściwości piroelektrycznych, chociaż lepiej niż PVF₂ gromadzą ładunek wprowadzany podczas wyładowania [6]. Przedstawione wyniki wskazują, że dopływający ładunek elektryczny nie jest bezpośrednio związany z efektem piroelektrycznym, ale oddziałuje w sposób pośredni, wytwarzając wewnętrzne pola elektryczne przyczyniające się do lepszego ułożenia dipoli. Badanie kopolimerów, np. PVF₂ z tetrafluoroetylenem (TFE) dostarcza kolejnego potwierdzenia roli, jaką odgrywają dipole przy powstawaniu efektu piroelektrycznego w polimerach [5]. Dodatek TFE powoduje zwiększenie ilości polarnej fazy β w próbce i jednocześnie wzrost o jeden rząd wielkości wartości współczynnika piroelektrycznego.

Piroelektryczność została zaobserwowana również w takich ciekłych kryształach typu smektycznego, których cząsteczki posiadają charakter polarny [18, 38]. Wartości współczynnika piroelektrycznego otrzymane doświadczalnie dla ciekłego kryształu DBC ($2 \cdot 10^{-11} - 3 \cdot 10^{-11} \text{ C} / \text{cm}^2 \text{ K}$), są bliskie wartości $4 \cdot 10^{-11} \text{ C/cm}^2 \text{ K}$, oszacowanej teoretycznie na podstawie wartości momentu dipolowego molekuł DBC [38].

W tkankach zawierających barwniki stwierdzono występowanie szybkich zmian potencjału elektrycznego (e.r.p.) w okresie 2 – 3 ms po ich silnym oświetleniu [1]. Badania wykazały, że mechanizm generowania impulsów ma charakter dipolowy, o czym świadczy zmiana polaryzacji impulsu wywołana odwróceniem oświetlanych próbek oraz zanik impulsów występujący pod wpływem czynników, mogących zaburzać ich uporządkowaną strukturę (wysoka temperatura, nadmierne manipulacje, zmiany pośmiertne).

Inny mechanizm, za pomocą którego próbowano wyjaśnić piroelektryczność polimerów nieprzewodzących, jest związany z pułapkowaniem ładunków elektrycznych

wewnątrz badanych próbek [6, 18, 19, 28, 32, 33, 36]. Ładunki te mogą dostać się tam przypadkowo w procesie przygotowania próbek lub mogą zostać wprowadzone z elektrod w czasie biegunowania próbek w polu elektrycznym. Przedstawione wcześniej rezultaty prac doświadczalnych i teoretycznych [6, 33] wskazują na to, że ładunki elektryczne zgromadzone wewnątrz polimerów odgrywają w efekcie piroelektrycznym rolę pośrednią wytwarzając wewnętrzne pole elektryczne przyczyniające się do uporządkowania dipoli molekularnych. Ładunki te mogą bezpośrednio uczestniczyć w wytwarzaniu efektu piroelektrycznego tylko w takich próbkach, które wykazują objętościową niejednorodność współczynnika rozszerzalności liniowej i temperaturowego współczynnika przenikalności dielektrycznej [32, 35]. Wartość współczynnika piroelektrycznego PVF_2 uzyskana z obliczeń wykonanych na podstawie powyższych założeń, w oparciu o zmierzone wartości ładunku pułapkowanego, okazała się jednak mniejsza o cztery rzędy wielkości od wartości otrzymanej doświadczalnie [30, 32]. Inne badania wykazały, że powstawanie efektu piroelektrycznego nie jest związane z ładunkiem elektrycznym w warstwie przyelektrodowej próbki [6] oraz, że rodzaj elektrod umieszczonych na próbce (badano Al i Au) nie wpływa na wielkość efektu piroelektrycznego [26]. Badania takie pozwoliły natomiast zauważyć, że w efekcie tym odgrywa pewną rolę ładunek elektryczny, który zgromadzony jest na powierzchni próbki pod wpływem ładunku dipolowego [10].

W próbkach PVF_2 przygotowanych do pomiarów piroelektrycznych stwierdzono, że polaryzacja w warstwie znajdującej się między elektrodami pomiarowymi nie jest jednorodna [26]. Polaryzacja próbek poddanych działaniu pola elektrycznego w temperaturze pokojowej jest największa w środku próbki, zmniejszając się w kierunku obu jej brzegów. Próbki polaryzowane w wyższych temperaturach mogą wykazywać maksimum polaryzacji przy jednej z elektrod [18, 25].

Moment dipolowy molekuł polimeru $PVF_2(CH_2CF_2)_n$ wynika głównie z dipolowego charakteru wiązań C-F i w mniejszym stopniu wiązań C-H [6, 10, 18, 27]. W polarnej formie I tego polimeru momenty dipolowe grup C-F i C-H są zorientowane równolegle i skierowane prostopadle do łańcucha polimeru. Moment dipolowy monomeru, wynikający z wektorowego dodawania momentów dipolowych C-F i C-H, wynosi $7 \cdot 10^{-30}$ Cm ($\approx 2,1$ Db), natomiast moment dipolowy P jednostki objętości formy I jest równy $0,132 \text{ Cm}^{-2}$, przyjmując założenie, że dipole C-F i C-H są dipolami sztywnymi [18, 19, 35]. Zbliżoną wartość P ($0,12 \text{ Cm}^{-2}$) otrzymano doświadczalnie dla próbek PVF_2 , w których za pomocą pola elektrycznego uzyskano przejście z formy II do formy I [33].

Pomiary momentów dipolowych wykonywane były dla wielu molekuł związków organicznych o istotnym znaczeniu biologicznym (np. kolagen, DNA). Pomiary te przeprowadzano głównie metodami optycznymi i poprzez badanie dyspersji dielektrycznej. Badania dwójłomności optycznej roztworów kolagenu w rozcieńczonym kwasie octowym pozwoliły zmierzyć wartość momentu dipolowego kolagenu $\mu=1,5 \cdot 10^4$ Db, określić jego kierunek wzdłuż molekuly i stwierdzić, że wynika on z asymetrycznego rozmieszczenia w molekule grup aminowych i karboksylowych [37]. Wartość momentu dipolowego molekuł DNA $\mu=2,4 \cdot 10^{-25}$ Cm ($7,2 \cdot 10^4$ Db) oraz

jego kierunek wzdłuż osi molekuly określono badając rozproszenie światła w wodnym roztworze DNA umieszczonym w polu elektrycznym [17].

Polimery, w których zaobserwowano efekt piroelektryczny, zostały poddane badaniu ich własności ferroelektrycznych i stwierdzono, że polimerów tych nie można zaliczyć do grupy ferroelektryków [2, 8, 18, 27, 35]. Stan polaryzacji nie jest w nich stanem równowagi i nie wykazują one w doświadczeniach takich cech charakterystycznych dla ferroelektryków, jak: punkt Curie [18, 27, 35], domeny o rozmiarach większych niż $10\ \mu\text{m}$ [27, 35], pętla histerezy P-E [2] (otrzymano pętlę P-E jedynie dla próbek PVF₂ poddanych działaniu silnych, zmiennych (50 Hz) pól elektrycznych, w temperaturze powyżej punktu zeszklenia). Piroelektryki organiczne są ferroelektrykami tylko w tym sensie, że kierunek ich polaryzacji można odwrócić działaniem zewnętrznego pola elektrycznego [8, 18, 27].

Przedstawione wyniki badań pokazały, że własności piroelektryczne substancji organicznych wynikają z równoległego uporządkowania elektrycznych momentów dipolowych cząsteczek tych substancji. Uporządkowanie takie może być zrealizowane w substancjach o długich molekułach, mających trwały moment dipolowy skierowany wzdłuż lub prostopadle do osi molekuly. Liczne substancje organiczne o dużym znaczeniu biologicznym i technicznym takie jak: kolagen, celuloza, chityna, DNA, PVF₂, mylar (folia poliestrowa), niektóre ciekłe kryształy, zbudowane są z molekuł o wymienionych własnościach. Liniowe ułożenie momentów dipolowych molekuł występuje spontanicznie lub może być wymuszone działaniem zewnętrznego pola elektrycznego (termoelektrety) [3]. Spontaniczne uporządkowanie momentów dipolowych molekuł występuje w ciekłych kryształach oraz w substancjach i strukturach biologicznych takich jak: kolagen, DNA, tkanka nerwowa, mikrotubule [3, 4, 7], natomiast próbki PVF₂ wykazują znaczące własności piroelektryczne wtedy, gdy wykonane są w postaci termoelektretów. Badania efektu piroelektrycznego w PVF₂ przeprowadzane są na błonach otrzymywanych przez krzepnięcie fazy roztopionej [11, 18] lub przez prasowanie proszków [18, 19], a następnie jednoosiowe lub dwuosiowe rozciąganie tych błon. Rozciąganie jednoosiowe w temperaturze nie przekraczającej 50°C wytwarza w próbce znaczną ilość polarnej formy I [6, 19, 28, 35]. Otrzymana w ten sposób forma I charakteryzuje się jedynie liniowym uporządkowaniem łańcuchów polimeru w kierunku rozciągania, podczas gdy zorientowanie momentów dipolowych prostopadłych do łańcucha pozostaje przypadkowe. Jednokierunkowe ułożenie dipoli wymaga poddania próbek działaniu pola elektrycznego (proces biegunowania) o natężeniu rzędu $10^2 - 10^3\ \text{kV/cm}$ [2, 5, 6, 8, 10, 18, 19, 21, 26, 27, 28, 33, 34, 35]. W czasie biegunowania próbki podgrzewane są do temperatury rzędu 100°C a następnie studzone do temperatury pokojowej, pozostając cały czas w polu elektrycznym [8, 27, 34]. Proces biegunowania można przeprowadzać również w temperaturze pokojowej, ale wymaga to zastosowania pól elektrycznych o tak dużym natężeniu, że zaczynają występować przebiecia elektryczne [33]. Kinetyka procesu biegunowania nie jest w pełni zbadana. Stwierdzono, że wytworzenie własności piroelektrycznych w błonach PVF₂ wymaga przekroczenia pewnych progowych wartości natężenia pola elektrycznego i temperatury, np. dla $t \approx 100^\circ\text{C}$, $E > 300\ \text{kV/cm}$ [8]. Wykazano również, że w wysokiej temperaturze

czas biegunowania ulega skróceniu, ale wytworzona wtedy polaryzacja jest niejednorodna [18]. Stan polaryzacji w próbkach PVF₂ można uzyskać także poprzez działanie pola elektrycznego na niepolarną formę II tego polimeru. Pola słabsze ($E < 1$ MV/cm) powodują uporządkowanie dipoli w formie II, które następuje bez zmiany konformacji łańcuchów molekuł i wytworzona zostaje tak zwana polarna forma II polimeru. Pola o większym natężeniu ($E > 5$ MV/cm) wywołują zmiany konformacyjne, prowadzące do powstania polarnej formy I próbek PVF₂ [6, 11]. Wydajnym sposobem biegunowania próbek polimerów okazało się zastosowanie do tego celu wyładowania koronowego [6, 26, 33]. Biegunowanie tą metodą jest łatwe do wykonania, odbywa się w krótkim czasie, jest wydajne już w temperaturach pokojowych i nie prowadzi do przebieg elektrycznych.

Badania przeprowadzone na polimerach pozwoliły określić dla tych substancji udział piroelektryczności pierwotnej i wtórnej w całości efektu piroelektrycznego [10, 13, 18, 20, 21, 29, 39]. Związki organiczne charakteryzują się dużą ściśliwością i dużą rozszerzalnością cieplną i dlatego, na podstawie wzoru (2), można wnioskować o znaczących wartościach współczynników piroelektryczności wtórnej w polimerach. Parametry: α , c i d występujące w zależności (2) i decydujące o wartości współczynnika piroelektryczności wtórnej są zależne od techniki wytwarzania próbek i dlatego wszystkie muszą być wyznaczone dla tej samej próbki. Wartość współczynnika piroelektryczności wtórnej obliczone dla PVF₂ według wzoru (2) na podstawie pomiarów α , c i d stanowi około połowy wartości współczynnika p_1 , otrzymanej bezpośrednio z pomiarów efektu piroelektrycznego [18, 20, 21]. Rezultat ten pokazuje, że efekt piroelektryczny w PVF₂ wynika w połowie ze zjawiska piroelektryczności wtórnej. Z drugiej strony, pomiary wykonane metodą szybkiego grzania barwionych próbek PVF₂ wykazały, że w polimerze tym nie występuje efekt piroelektryczny typu pierwotnego, jako że ładunek piroelektryczny nie pojawia się w próbkach bezpośrednio po oświetleniu, ale dopiero wtedy, gdy zaczynają one zmieniać swoje wymiary. Tak duża różnica między wynikami doświadczeń a wartością otrzymaną z obliczeń nie może być spowodowana błędami doświadczalnymi w określeniu parametrów występujących w równaniu (2). Różnica ta może wynikać z faktu, że zmiany temperatury próbek wywołują odwracalne zmiany stopnia ich krystaliczności, a efekt piroelektryczny powstaje tylko w tych obszarach próbki, w których molekuly tworzą uporządkowaną strukturę krystaliczną. Brak pierwotnego efektu piroelektrycznego w PVF₂ wyklucza możliwość istotnego udziału termicznej libracji molekuł jako czynnika wytwarzającego efekt piroelektryczny w tej substancji [21]. Efekt piroelektryczny obserwowany w nieorganicznych substancjach ferroelektrycznych jest prawie całkowicie efektem typu pierwotnego. Istotny udział wtórnego efektu piroelektrycznego występuje tylko w niektórych piroelektrykach nieorganicznych typu wurcytu (CdS, ZnO) oraz w turmalinie [39].

Pierwsze pomiary efektu piroelektrycznego wykonane na błonach z PVF₂ pokazały, że wartość współczynnika piroelektrycznego PVF₂ jest rzędu $3 \cdot 10^{-5}$ C/m²K [8, 14, 19]. Dokładniejsze wartości współczynników piroelektrycznych otrzymano z dalszych pomiarów wykonanych na błonach z PVF₂ rozciąganych dwuosiowo ($h = 25$ μ m) i jednoosiowo ($h = 30$ μ m) oraz poddanych działaniu pola elektrycz-

nego ($6 \cdot 10^5$ V/cm, $t = 100^\circ\text{C}$, $\tau = \frac{1}{2}$ h) uzyskując odpowiednio $1,25 \cdot 10^{-5}$ C/m²K i $2,74 \cdot 10^{-5}$ C/m²K [18, 20]. Wartości współczynników piroelektryczności wtórnej obliczone dla tych błon wynoszą kolejno: $0,44 \cdot 10^{-5}$ C/m²K i $1,48 \cdot 10^{-5}$ C/m²K [18, 20]. Podobne rezultaty uzyskano z pomiarów wykonanych na próbkach poddanych krótszemu działaniu pól elektrycznych o większym natężeniu ($E = 2,2 \cdot 10^8$ V/cm, $t = 2$ min, temperatura pokojowa) otrzymując $p_i = 2,79 \cdot 10^{-5}$ C/m²K dla próbek orientowanych dwuosiowo ($h = 25$ μm) oraz $p_i = 2,26 \cdot 10^{-5}$ C/m²K dla próbek o większej grubości ($h = 97$ μm) orientowanych jednoosiowo [21]. Badania przeprowadzone na błonach o różnej grubości i różnym stopniu orientacji pozwoliły w sumie stwierdzić, że przy tych samych warunkach pomiarów największy współczynnik piroelektryczny ($2,4 \cdot 10^{-5}$ C/m²K) mają błony o najmniejszej grubości ($h = 14$ μm), rozciągane dwuosiowo [27]. Wartość tego współczynnika przewyższa o rząd wielkości wartość współczynnika otrzymanego dla prawie izotropowych błon grubych ($h = 125$ μm). Próbkę PVF₂ biegunowane metodą wyładowania koronowego charakteryzują się zbliżonymi do poprzednich wartościami współczynnika piroelektrycznego: $2 \cdot 10^{-5}$ C/m²K – $3 \cdot 10^{-5}$ C/m²K, uzyskanymi dla błon o grubościach zawartych w przedziale od 6 μm do 25 μm [6, 33]. Pomiaru temperatury pokazały, że wartość współczynnika piroelektrycznego błon PVF₂ rośnie powoli przy wzroście temperatury badanych próbek [6].

Polimery charakteryzują się gorszymi własnościami piroelektrycznymi w porównaniu z materiałami nieorganicznymi typu ferroelektrycznego. Wartości współczynników piroelektrycznych dla ferroelektryków nieorganicznych są większe niż dla polimerów i przykładowo wynoszą: LiNbO₃ – $7 \cdot 10^{-5}$ C/m²K, LiTa₃O₃ – $2 \cdot 10^{-4}$ C/m²K, Pb₅Ge₃O₁₁ – $5,5 \cdot 10^{-4}$ C/m²K [39]. Dużym współczynnikiem piroelektrycznym, o wartości $p_i = 2,8 \cdot 10^{-4}$ C/m²K, charakteryzuje się również siarczan trójglicyny [5]. Zwiększenie efektu piroelektrycznego w polimerach można uzyskać przez łączenie polimerów z innymi substancjami. Wartości współczynników piroelektrycznych kopolimeru PVF₂ z tetrafluoroetylenem [5] czy też złożonego związku PVF₂-PbTiO₃ [35] są kilka razy większe od wartości współczynnika piroelektrycznego dla samego PVF₂.

Otrzymany w wielu pomiarach ujemny znak współczynnika piroelektrycznego oznacza, że dodatni ładunek elektryczny pojawia się w okresie podnoszenia temperatury próbki na tej elektrodzie, która była dodatnia w procesie biegunowania [20].

Zjawisko piroelektryczne znalazło zastosowanie w urządzeniach do detekcji promieniowania podczerwonego, kopiarkach elektrostatycznych, termografach, tarczach widikonów na podczerwień, w układach do pomiarów współczynnika odbicia promieniowania [16, 22, 27, 31, 35, 36]. Zaletą detektorów piroelektrycznych jest szybkie reagowanie na sygnały oraz możliwość funkcjonowania bez chłodzenia, w temperaturze pokojowej [31, 34]. Badania prowadzone nad wyprodukowaniem detektorów piroelektrycznych z materiałów polimerowych koncentrują się na wykorzystaniu do tego celu błon z PVF₂. Detektory piroelektryczne wykonane z PVF₂ posiadają wprawdzie mniejszą czułość prądową i napięciową niż detektory

zrobione z dielektryków nieorganicznych, ale wykazują również szereg zalet, którymi przewyższają te ostatnie [8, 9, 12, 27, 31, 34, 35]. Produkcja detektorów z PVF₂ jest łatwa i tania. Mogą one być wykonywane w postaci lekkich i cienkich błon o dużej powierzchni, dzięki czemu wykazują dużą czułość na promieniowanie. Parametry detektorów z PVF₂ można modyfikować w procesie produkcji poprzez zmiany pola elektrycznego stosowanego do biegunowania próbek. Detektory te są odporne na zmianę warunków otoczenia i nie wymagają osłon. Mogą one być dodatkowo wykorzystane do optycznej generacji częstotliwości drugiej harmonicznej (SHG) [8, 27].

Detektory piroelektryczne z PVF₂ wykonywane są w postaci błon przymocowanych do płytki metalowej, będącej jednocześnie elektrodą i urządzeniem pochłaniającym ciepło. Przednia elektroda wykonana jest często z cienkiej złotej folii, dzięki czemu jest ona częściowo przezroczysta dla padającego promieniowania. Szczególne właściwości takich polimerów, które oprócz własności piroelektrycznych wykazują także własności piezoelektryczne skłoniły do przeprowadzenia prób z wykorzystaniem ich w niektórych urządzeniach biomedycznych. Badania wykazały, że istnieje możliwość zastosowania błon z PVF₂ w przyrządach służących do badania pracy układu krwionośnego (ciśnienie, szmery, zakłócenia przy przepływie krwi), w aparaturze przeznaczony do kontroli funkcjonowania przeszczepów naczyniowych, w urządzeniach stosowanych przy leczeniu chorób kończyn dolnych do określania rozkładu ciśnienia podczas chodzenia, a także jako materiału na sztuczną skórę czuciową do protez [12].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Arden G. B., Bridges C. D. B., Ikeda H., Siegel J. M., *Nature* 212, 1235 (1966)
- [2] Aslaksen E. W., *J. Chem. Phys.* 57, 2358 (1972).
- [3] Athenstaedt H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238, 68 (1974).
- [4] Athenstaedt H., Claussen H., *Biophys. J.* 41, 359 (1983).
- [5] Baise A. J., Lee H., Oh B., Salomon R. E., Labes M. M., *Appl. Phys. Lett.* 26, 428 (1975).
- [6] Bamji S. S., Kao K. J., Perlman M. M., *J. Polymer. Sci.* 18, 1945 (1980)
- [7] Bergen L. B., Kuriyama R., Borisy G. G., *J. Cell Biol.* 84, 151 (1980).
- [8] Bergman J. G. Jr., McFee J. H., Crane G. R., *Appl. Phys. Lett.* 18, 203 (1971).
- [9] Bohmeyer W., Kabel W., Volkman H., Danz R., Eiling B., Stark W., *Exp. Tech. Phys.* 30, 65 (1982)
- [10] Broadhurst M. G., Davis G. T., McKinney J. E., Collins R. E., *J. Appl. Phys.* 49, 4992 (1978).
- [11] Davis G. T., McKinney J. E., Broadhurst M. G., Roth S. C., *J. Appl. Phys.* 49, 4998 (1978).
- [12] De Rossi D., Dario P., *Ferroelectrics* 49, 49 (1983)
- [13] Fukada E., Lang S. B., Mascarenhas S., Pilla A. A., Shamos M. H., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 238, 228 (1974).
- [14] Glass A. M., McFee J. H., Bergman J. G., *J. Appl. Phys.* 42, 5219 (1971).
- [15] Glass A. M., Lines M. E., *Phys. Rev.* B13, 180 (1976).

- [16] Helmick C. N. Jr., Woodworth W. H., *Ferroelectrics* 11, 309 (1976).
- [17] Jennings B. R., Plummer H., *Biopolymers* 9, 1361 (1970).
- [18] Kepler R. G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 29, 497 (1978).
- [19] Kepler R. G., Anderson R. A., *J. Appl. Phys.* 49, 1232 (1978).
- [20] Kepler R. G., Anderson R. A., *J. Appl. Phys.* 49, 4400 (1978).
- [21] Kepler R. G., Anderson R. A., *J. Appl. Phys.* 49, 4918 (1978).
- [22] Krajewski T., *Zagadnienia fizyki dielektryków*, WKŁ Warszawa 1970.
- [23] Lang S. B., *Nature* 224, 798 (1969).
- [24] Lang S. B., *Sourcebook of Pyroelectricity*, Gordon and Breach Science Publishers, London - New York - Paris, 1974.
- [25] Lang S. B., De Reggi A. S., Broadhurst M. G., Davies G. T., *Ferroelectrics* 33, 119 (1981).
- [26] Lang S. B., De Reggi A. S., Mopsik F. I., Broadhurst M. G., *J. Appl. Phys.* 54, 5598 (1983).
- [27] Mc Fee J. H., Bergman J. G. Jr., Crane G. R., *Ferroelectrics* 3, 305 (1972).
- [28] Mopsik F. I., Broadhurst M. G., *J. Appl. Phys.* 46, 4204 (1975).
- [29] Nelson D. F., Lax M., *Phys. Rev. Lett.* 31, 763 (1973).
- [30] Pfister G., Abkowitz M., Crystal R. G., *J. Appl. Phys.* 44, 2064 (1973).
- [31] Putley E. H., Watton R., Ludlow J. H., *Ferroelectrics* 3, 263 (1972).
- [32] Salomon R. E., Lee H., Bak C. S., Labes M. M., *J. Appl. Phys.* 47, 4206 (1976).
- [33] Southgate P. D., *Appl. Phys. Lett.* 28, 250 (1976).
- [34] Tamura M., Hagiwara S., Matsumoto S., Ono N., *J. Appl. Phys.* 48, 513 (1977).
- [35] Wada Y., Hayakawa R., *Jap. J. Appl. Phys.* 15, 2041 (1976).
- [36] Watton R., *Ferroelectrics* 10, 91 (1976).
- [37] Voshioka K., O'Konski C. T., *Biopolymers* 4, 499 (1966).
- [38] Yu L. J., Lee H., Bak C. S., Labes M. M., *Phys. Rev. Lett.* 36, 388 (1976).
- [39] Zook J. D., Liu S. T., *J. Appl. Phys.* 49, 4604 (1978).

SUMMARY

This article surveys theoretical and experimental work on pyroelectricity of organic compounds with special emphasis on the origins of this property in polymers. The origins are classified into two types: pyroelectricity due to temperature dependence of dipole polarization and pyroelectricity due to trapped charges. Experimental evidences indicating that a mechanism of dipolar orientation plays a key role in the pyroelectricity in polymers are presented. Polyvinylidene fluoride (PVF₂) has been the subject of intensive study because its pyroelectric responses are the highest known for any polymers. The poling technique, which gives rise to a significant increase of the pyroelectric response is referred. The experiments undertaken to determine the contribution of secondary pyroelectricity to the total pyroelectricity in PVF₂ are discussed. The applications of polymer films as new pyroelectric materials are briefly reviewed.

РЕЗЮМЕ

Данная статья является обзором теоретических и экспериментальных работ относящихся к пирoeлектрическим свойствам органических соединений с особым выделением механизмов ответственных за пирoeлектричество полимеров. Эти механизмы разделены на два основных типа: пирoeлектричество, которое является следствием температурной зависимости дипольной поляризации и пирoeлектричество вызванное захватом зарядов. Представленные экспериментальные данные указывают на то, что за пирoeлектричество полимеров ответственный в основном механизм ориентации диполей. Значительное количество исследований было проведено на образцах из поливинилиденфторида (PVF_2) потому, что у него самые большие пирoeлектрические импульсы по отношению к другим полимерам. Представлена методика поляризации образцов, вызывающая значительное увеличение пирoeлектрических сигналов, а также рассмотрен вклад вторичного пирoeлектричества в полное пирoeлектрическое явление в PVF_2 . Сделан обзор возможных применений полимерных пленок как новых пирoeлектрических материалов.

Złożone 29.III.1988