

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Ю. М. Поплавко
Ю. І. Якименко

П'єзоелектрики

Навчальний посібник

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів,
які навчаються за напрямом підготовки «Мікро- та наноелектроніка»*

Київ
НТУУ «КПІ»
2013

УДК 621.37(075.8)
ББК 32.843.4я73
П57

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки,
молоді та спорту України
(Лист № 1/11-12161 від 22.12.2011 р.)*

Рецензенти:

В.М. Локтєв, д-р фіз.-мат. наук, проф., акад. НАН України,
Інститут теоретичної фізики ім. М. М. Боголюбова НАН України

Ф. Ф. Сизов, д-р фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор. НАН України,
Інститут фізики напівпровідників НАН України

А. Г. Білоус, д-р хім. наук, проф., акад. НАН України,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України

Відповідальний редактор

С. О. Воронов, д-р техн. наук, проф.,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Поплавко Ю. М.

П57 П'єзoeлектрики: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, Ю. І. Якименко. –
К.: НТУУ «КПІ», 2013. – 328 с. – Бібліогр.: с. 324–325. – 300 пр.

ISBN 978-966-622-587-3

Розглянуто основні електрофізичні властивості, теорію і практичне застосування п'єзoeлектриків. Проаналізовано сучасні уявлення про симетрію та структуру розглянутих нецентросиметричних кристалів, текстур і композитів. Подано відомості про вплив структури на властивості в сучасному й перспективному застосуванні цих матеріалів.

Для студентів фізичних спеціальностей вищих навчальних закладів. Може бути використаний аспірантами, інженерами та науковими співробітниками, які спеціалізуються на електроніці та матеріалознавстві.

УДК 621.37(075.8)
ББК 32.843.4я73

ISBN 978-966-622-587-3

© Ю. М. Поплавко,
Ю. І. Якименко, 2013
© НТУУ «КПІ», 2013

Зміст

Передмова.....	6
Вступ	9
1. Феноменологічний опис п'єзоелектрики.....	18
1.1. Електричні властивості п'єзоелектриків	18
1.1.1. Характеристики електроіндукованої поляризації	18
1.1.2. Діелектрична нелінійність	20
1.1.3. Діелектрична анізотропія	21
1.1.4. Механізми електроіндукованої поляризації	24
1.1.5. Динамічні властивості пружної і теплової поляризації.....	33
1.1.6. Механізми діелектричних втрат у п'єзоелектриках	44
Резюме.....	56
1.2. Механічні властивості кристалів і текстур.....	58
1.2.1. Тензор механічних напружень	58
1.2.2. Тензор механічних деформацій	61
1.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість	63
1.2.4. Пружні хвилі у кристалах і текстурах.....	68
Резюме.....	74
1.3. Електромеханічні властивості кристалів і текстур	75
1.3.1. Граничні умови.....	75
1.3.2. Прямий п'єзоелектричний ефект	77
1.3.3. Обернений п'єзоелектричний ефект	83
1.3.4. Ефективна діелектрична проникність п'єзоелектриків.....	88
1.3.5. Електрострикція і п'єзоефект	90
1.3.6. Механізми електромеханічного зв'язку	94
1.3.7. П'єзоелектричний резонанс	100
Резюме.....	108
2. Теоретичні аспекти п'єзоелектрики	110
2.1. Електромеханічний зв'язок у п'єзоелектриках	111
2.1.1. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку	111
2.1.2. Електромеханічна взаємодія за прямого п'єзоефекту	113
2.1.3. Електромеханічна взаємодія за оберненого п'єзоефекту	117
Резюме.....	123
2.2. Термодинамічний опис п'єзоелектричного ефекту.....	124
2.2.1. Термодинамічні потенціали.....	124
2.2.2. Термодинаміка п'єзоефекту	126
Резюме.....	128
2.3. Фізична природа власної полярності кристалів.....	129
2.3.1. Діаграма зв'язку пружних, електричних та теплових ефектів.....	129

2.3.2. Електричні моменти вищих порядків	131
2.3.3. Експериментальні дані про спорідненість п'єзоелектриків і піроелектриків	136
Резюме.....	140
2.4. Теорія піроелектричного і сегнетоелектричного ефектів.....	142
2.4.1. Механізм утворення піроефекту	142
2.4.2. Термодинамічний опис піроефекту.....	144
2.4.3. Особливості сегнетоелектриків.....	151
2.4.4. Фізична природа сегнетоелектрики.....	154
2.4.5. Термодинамічний опис сегнетоелектриків	161
Резюме.....	169
2.5. Термоп'єзоелектрика (штучний піроефект)	170
2.5.1. Модельний опис термоп'єзоелектрики.....	171
2.5.2. Порівняння піроелектрики та термоп'єзоелектрики.....	175
2.5.3. Термодинамічний опис сегнетоелектрики.....	179
Резюме.....	186
2.6. П'єзопіросенсорика на основі арсеніду і нітриду галію	187
2.6.1. Модельний опис піросенсорики у сфалеритах	187
2.6.2. Термодинаміка термоп'єзоелектрики у сфалеритах.....	190
2.6.3. Особливості застосування нітриду галію	194
Резюме.....	197
3. П'єзоелектрики різного призначення	198
3.1. Основні п'єзоелектричні матеріали.....	199
3.1.1. П'єзоелектричні кристали	199
3.1.2. П'єзоелектрична кераміка	207
3.1.3. Полімерні п'єзоелектричні плівки.....	215
3.1.4. Неорганічні п'єзоелектричні плівки	218
3.1.5. П'єзоелектричні композити.....	219
3.1.6. Релаксорні матеріали (релаксори)	220
Резюме.....	226
3.2. Прямий п'єзоефект в електроніці	227
3.2.1. Детектори механічного напруження та акселерометри ...	229
3.2.2. Акустичні сенсори для різних частотних діапазонів.....	232
3.2.3. П'єзоелектричні кабелі.....	234
3.2.4. П'єзоелектричні генератори високої напруги	236
3.2.5. П'єзоелектричні енергетичні пристрої.....	236
3.2.6. П'єзокомпозитні гасителі вібрацій (демпфери).....	237
Резюме.....	239
3.3. Обернений п'єзоефект у п'єзоелектроніці	240
3.3.1. П'єзокерамічні перетворювачі енергії	240
3.3.2. П'єзоелектричні приводи (актюатори).....	243
3.3.3. П'єзоелектричні мікропозиціонери	246
3.3.4. П'єзоелектричні двигуни (мотори)	247
Резюме.....	251

3.4. П'єзоелектричні пристрої, основані на резонансі.....	252
3.4.1. Стабілізатори частоти.....	252
3.4.2. П'єзоелектричні трансформатори.....	253
3.4.3. Прецизійні резонансні датчики.....	255
Резюме.....	256
3.5. П'єзоелектричні перетворювачі сигналів.....	256
3.5.1. П'єзоелектричні фільтри.....	257
3.5.2. Ультразвукові лінії затримки.....	259
3.5.3. Поверхневі акустичні хвилі в п'єзоелектриках.....	260
3.5.4. Взаємодія акустичних і оптичних хвиль.....	267
Резюме.....	270
3.6. Електрокеровані п'єзопристрої.....	271
Резюме.....	277
3.7. П'єзоелектричні мікроелектромеханічні системи.....	277
3.7.1. Основні матеріали і конструкції МЕМС.....	278
3.7.2. Механічні пристрої з п'єзо-МЕМС.....	281
3.7.3. Біомедичні п'єзо-МЕМС.....	281
Резюме.....	283
3.8. П'єзокеровані пристрої надвисоких частот.....	284
3.8.1. Мікроелектромеханічне переналаштування.....	284
3.8.2. Керовані НВЧ-фільтри на смужковій лінії.....	285
3.8.3. Фільтри зі стрибком імпедансу, керовані з торця.....	287
3.8.4. П'єзокерований хвилеводний фазообертач.....	288
3.8.5. Інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням.....	291
Резюме.....	295
4. Симетрія полярних кристалів, текстур і композитів.....	296
4.1. Елементи й операції симетрії.....	296
4.2. Класифікація кристалів за симетрією структури.....	304
4.3. Граничні групи симетрії.....	311
4.4. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами.....	316
4.5. Симетрія композиційних п'єзоматеріалів.....	318
Резюме.....	322
Список літератури.....	324

ПЕРЕДМОВА

П'єзоелектричний ефект розглядається у декількох теоретичних та прикладних навчальних курсах напряму електроніки, тому постала потреба в навчальному посібнику, в якому явище п'єзоелектрики та основні властивості й технічні застосування п'єзоелектричних матеріалів були подані достатньо широко, послідовно та на сучасному науково-технічному рівні.

П'єзоелектричний ефект було відкрито П'єром і Жаком Кюрі 1880 р. Перше технічне застосування п'єзоефекту було здійснено П. Ланжевром у 1920 р. – він створив ультразвуковий перетворювач для передавання і приймання інформації у воді, який став праробом сучасних ультразвукових випромінювачів, що використовуються для навігації у підводних човнах, а також для виявлення косяків риб і в інших цілях. Згодом У. Кеді розробив п'єзоелектричні фільтри для застосування у телефонії.

Натепер сфери практичного застосування приладів і пристроїв, у конструкціях яких використано п'єзоефект, постійно розширюються. Деякі вироби, як, наприклад, годинники, фотоапарати, мобільні телефони, телевізори, комп'ютери та п'єзозапальнички, стали предметами повсякденного побуту. Важко навіть перерахувати різні електронні пристрої, неможливі без використання п'єзoeлементів – це випромінювачі та антени в гідроакустиці, стабілізатори частоти у комп'ютерах, радіотехнічних пристроях й еталонах часу, електричні фільтри та лінії затримки в радіо- і телефонному зв'язку, датчики для вимірювання прискорень, рівня вібрації, акустичної емісії для неруйнівного контролю, п'єзотрансформатори і п'єзодвигуни, медична ультразвукова томографія і медичні інструменти різного призначення тощо.

П'єзоелектричні матеріали застосовують у широкому діапазоні пристроїв (датчики, приводи, перетворювачі тощо), які відіграють важливу роль у різних сферах – таких, як управління виробничим процесом, моніторинг навколишнього середовища, комунікації, інформаційні системи, медичне устаткування та ін. Через значне поширення п'єзоелектриків зростає попит на п'єзоматеріали з поліпшеними характеристиками, особливо на матеріали з урахуванням специфіки для конкретних застосувань.

П'єзоелектричні матеріали – це й об'ємна кераміка, й керамічні тонкі плівки, й багатошарова кераміка, і монокристали, полімери та керамічно-полімерні композити. В останні роки розроблено і проходить випробування чимало різноманітних п'єзоелектричних плів-

плівкових матеріалів для використання у різних мікросистемах і мікроелектронних компонентах. Встановлено, що плівкові та об'ємні п'єзоелементи вигідно застосовувати у надвисокочастотних пристроях. Нові релаксорно-сегнетоелектрична кераміка і кристали мають надзвичайно високу п'єзоелектричну ефективність перетворення енергії, що цікаво, зокрема, для медичних пристроїв візуалізації та для інших застосувань, таких, як спеціальні приводи промислового неруйнівного контролю.

П'єзоелектрики використовують у сучасній **енергетиці**, наприклад як п'єзодвигуни високої потужності (вперше розроблені в НТУУ «КПІ»). Інші цікаві приклади сучасного застосування п'єзоелектриків:

- демпфери – гасники вібрацій – для вертольотів та літаків, зокрема розроблено таку конструкцію підшипника, в якій тертя знищується вібрацією. Для створення вібрації не потрібно спеціальних механізмів (втулки підшипника виготовляють із п'єзоелектричного матеріалу, електрична напруга змушує п'єзоелектрики стискатися і розширяться, створюючи вібрацію, яка нищить тертя);

- для економії енергії (й отже, палива) на реактивних літаках встановлюються п'єзоперетворювачі, в яких в електроенергію безпосередньо перетворюються коливання і вібрація фюзеляжу і крил;

- розроблено світлофори, батареї яких заряджаються від шуму автомобілів на перехресті;

- проводилися експерименти перетворення енергії морських хвиль в електрику (припливні електростанції в США);

- експериментально працює п'єзоелектрична система на перонах залізничних станцій для перетворення енергії коливань, створюваних пасажирами (коливання платформи перетворюються в електрику, Японія).

П'єзоефект широко використовує сучасна **мікроелектроніка**:

- у мініатюрних п'єзовипромінювачах, що ефективні на високих частотах та мають невеликі габарити (такі, наприклад, встановлюються у дитячі іграшки та музичні листи);

- у системах надточного позиціонування, наприклад у системі позиціонування голки в сканувальному тунельному мікроскопі або для позиціонерів переміщення головки жорсткого диска комп'ютера;

- для подавання чорнила в широкоформатних принтерах, що друкують на сольвентному чорнилі й чорнилі з ультрафіолетовим затвердінням.

П'єзоелектроніка – це новий науковий напрям. Серед сучасних застосувань п'єзоелектронних приладів виокремимо особливо актуальні:

- тонкі п'єзоелектричні плівки, інтегровані з напівпровідниками;
- мікросистеми, що поєднують сенсори, процесори й актюатори;
- надвисокочастотні компоненти на основі активних діелектриків;
- наноструктурні п'єзоелектрики, на основі яких планується отримати різноманітні електронні пристрої.

Одне із завдань сучасних напрямів п'єзоелектроніки – перетворення практично будь-якого руху в електричний струм. Наприклад, перетворення енергії руху людини в енергію живлення різних електронних приладів (спеціальні п'єзокостюми, розроблювані для солдатів, дозволять використовувати вироблений їх рухом електричний струм і тим самим позбавитися від зайвої ваги акумуляторів).

Значні переваги мають нанотехнології: встановлено, що зі зменшенням розмірів п'єзоелектричного перетворювача його здатність виробляти енергію зростає. Експериментально встановлено, що наночастинки розміром близько 20 нм виробляють у два рази більше струму, ніж монолітний п'єзоелектрик. Вже запропоновано десятки способів застосування нанотехнологій – від зарядження енергією мобільного телефона від голосу споживача і до пристрою, що дозволяє читати людські думки (це вкрай важливо для нейрології).

Функціональні призначення п'єзоелементів, розміщених у годинниках, п'єзозапальничках, телевізорах і мобільних телефонах, різноманітні, проте в основу таких пристроїв покладено одне й те саме фізичне явище – п'єзоелектрика, тобто здатність деяких кристалів, кераміки та текстур зі зміною розмірів або форми продукувати електрику, і навпаки, змінювати розміри або форму під дією електричної напруги.

ВСТУП

В електричному полі в діелектриках виникають різні електро-механічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають механічні напруження. Фізична причина таких *електромеханічних ефектів* полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля: *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності електроіндукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика.

У діелектриках *центросиметричної* структури знак деформації (стискання або розтягування), яка виникає в електричному полі, не залежить від електричної полярності прикладеного поля E (ефект квадратичний, тобто індукована полем деформація x пропорційна E^2). Цей ефект, названий *електрострикцією*, характерний для всіх діелектриків без винятку. Зазвичай у напрямку прикладеного поля відбувається механічне розтягування, а у перпендикулярному до поля напрямку – стиснення. Отже, центросиметричний діелектрик частково перетворює електричну енергію в механічну (але не навпаки). Для більшості діелектриків *ефект електрострикції дуже малий*, але натепер знайдено такі діелектрики (сегнетоелектрики-релаксори з розмитим фазовим переходом), в яких спостерігається *гігантська електрострикція*, що використовується у технічних приладах.

У діелектриках *нецентросиметричної* структури крім електрострикції спостерігається ще один електро-механічний ефект – *п'єзо-електричний*. Можна припустити, що причина цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанною деформацією (коли немає зовнішнього впливу). Під дією прикладеного ззовні електричного поля виникає *лінійна по полю деформація*: знак індукованої полем механічної деформації x змінюється на протилежний, якщо змінюється електрична полярність E . Крім того, п'єзоелектричний ефект, на відміну від електрострикції, є *оберненим*: у тих діелектриках, в яких він виявляється, прикладене ззовні механічне напруження, у свою чергу, спричиняє електричну поляризацію.

Отже, п'єзоелектрик здатний перетворювати механічну енергію в електричну, або навпаки, електричну енергію – у механічну. Спочатку спостерігався перший із цих ефектів, який через це й назвали «прямим» п'єзоелементом.

Прямий п'єзоелектричний ефект полягає у тому, що під дією механічного напруження X , або у результаті викликаного механічним напруженням пружної деформації x , у нецентросиметричних діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація (рис. В1, а, б, в).

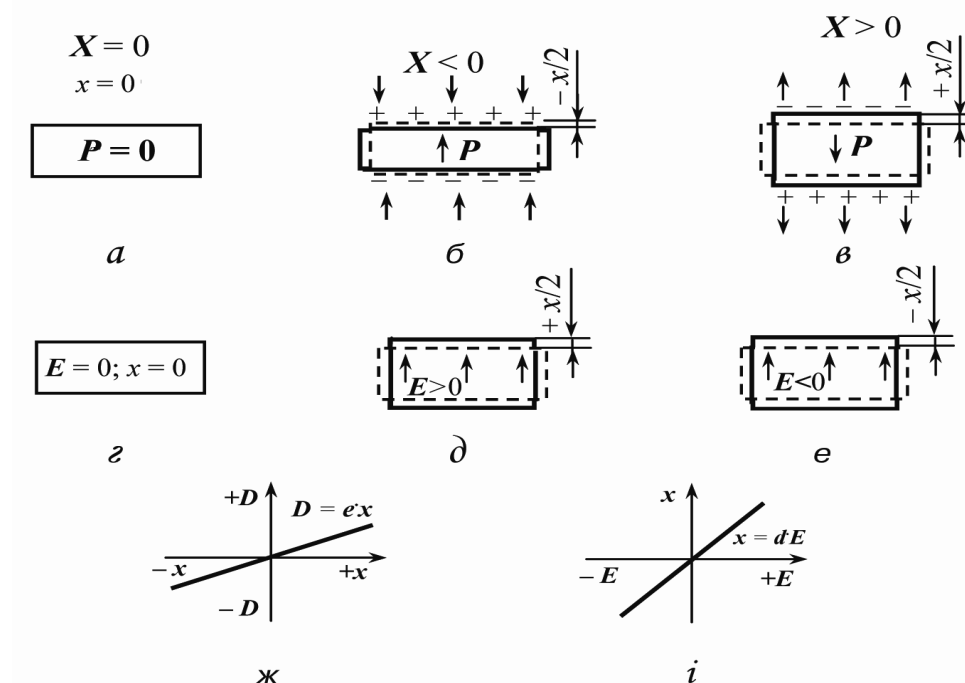


Рис. В1. Пояснення прямого (б, в, ж) та оберненого (г, д, і) п'єзоелектричних ефектів

Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то й поляризація виявляється у вигляді *механічно індукованих електричних зарядів*, що виникають на поверхні деформованого п'єзоелектрика. Густина цих зарядів описується індукованою поляризованістю P , а напрямок вектора поляризованості вибирається від позначки «-» до позначки «+», як показано на рис. В1, б, в. Поляризація пропорційна електричній індукції D .

Якщо немає механічних впливів ($X = 0$, $x = 0$), то й не виникає вільних зарядів на поверхні п'єзоелектрика, і тому він неполяризований (рис. В1, а). Поляризованим п'єзоелектрик стає в результаті його «позитивної» деформації розтягування ($x > 0$) або «негативної» деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знака механічного впливу, наприклад коли стиснення (рис. В1, б) змінюється розтягуванням (рис. В1, в), зумовлює зміну знака електричної поляризованості P . За прямого п'єзоефекту величина поляризованості прямо пропорційна величині деформації,

$$P = ex,$$

як показано на рис. В1, ж (коефіцієнт e – це п'єзомодуль дефор-

мації). Отже, п'єзоефект – це **лінійний** (непарний) електромеханічний ефект.

Обернений п'єзоелектричний ефект виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал (рис. В1, *д, е*). Знак електрично індукованої деформації змінюється зі зміною знака електричного впливу (рис. В1, *і*). Величина деформації кристала **лінійно** змінюється зі зміною величини поля:

$$x = dE,$$

де d – ще один п'єзомодуль. Ця ознака п'єзоефекту – його лінійність – вкрай важлива, оскільки вона відрізняє обернений п'єзоефект від **електрострикції**, за якої деформація діелектрика, зумовлена електричним полем, характеризується квадратичною (**парною**) залежністю від величини цього поля:

$$x = RE^2.$$

Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака E . **Електрострикція** відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто цей ефект винятково електромеханічний, але не «механоелектричний».

У випадку прямого п'єзоефекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок нецентросиметричного діелектрика. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність в його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Тому електрострикція не має оберненого ефекту. Якщо для вияву п'єзоефекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то явище електрострикції не обмежується симетрією.

Зазвичай ефект електрострикції настільки малий, що його можна не враховувати не тільки у практичному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація внаслідок електрострикції рідко перевищує 10^{-7}). Лише останнім часом виявлено активні діелектрики, що мають «гігантську» електрострикцію. Відносна деформація в їх зовнішньому електричному полі досягає 10^{-4} – 10^{-3} (приблизно така сама, як і деформація у кращих п'єзоелектриках). Електрострикційні матеріали застосовують у техніці, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Отже, п'єзоелектрика та електрострикція – близькі за фізичною природою електромеханічні ефекти. **Механічний** вплив на діелектрики

зумовлює електричну поляризацію тільки в деяких із них – у п'єзоелектриках (*прямий п'єзоефект*). Навпаки, *електричний* вплив у будь-яких діелектриках завжди спричиняє механічну деформацію – *електрострикцію*, але зазвичай вона мала. У спеціальних випадках (коли структура діелектрика позбавлена центра симетрії), крім електрострикції виникає *обернений п'єзоефект*. Обернений п'єзоефект за величиною набагато перевершує електрострикцію, тому її можна не враховувати. Класифікацію електричних, механічних і теплових ефектів наведено у табл. В1.

Таблиця В1

**Основні ефекти у п'єзоелектриках, визначені
за системою «вплив $\Rightarrow$ матеріал $\Rightarrow$ відгук»**

Вплив/Відгук	Електричний	Механічний	Тепловий
Електричне поле E	Поляризація: $P = \epsilon_0 \chi E$. Індукція: $D = \epsilon_0 \epsilon E$	Обернений п'єзоефект: $x = dE$. Електрострикція: $x = RE^2$	Електрокалоричний ефект: $P = \xi \delta T$
Механічне напруження X	Прямий п'єзоефект: $E = dX$	Деформація: $x = sX$	Пружно-тепловий ефект: $X = \eta \delta T$
Зміна температури: δT	Піроелектричний ефект: $P = \gamma \delta T$	Термічне розширення: $x = \alpha \delta T$	Теплоємність: $\delta Q = C \delta T$

Отже, п'єзоефект характеризує електромеханічні властивості *деяких* діелектриків полярної структури (діелектриків, структура яких має полярні, «дипольні» напрямки). П'єзоефект спостерігається (і його часто застосовують) також у **текстурах** – однорідних твердих середовищах з орієнтованими полярними «структурними елементами» та у п'єзоелектричних **компози́тах**, що складаються з різних п'єзоелектричних (і неп'єзоелектричних) матеріалів.

У фізиці твердого тіла механічні й електричні властивості діелектриків вивчають здебільшого як незалежні, однак електричні та механічні властивості п'єзоелектриків, завдяки їх особливій будові, взаємно обумовлені. Тому перш ніж розглядати *взаємні* (електромеханічні) властивості опишемо *механічні та електричні* властивості твердих тіл.

Механічні властивості відображають внутрішні зв'язки між молекулами, атомами або іонами речовини – це пружність, механічна міцність, жорсткість, в'язкість та ін. Більшість із цих властивостей є важливими технічними параметрами п'єзоелектриків, але надалі розглядатимемо переважно лише **пружні** властивості, які безпосередньо стосуються п'єзоефекту.

Електричні властивості речовини обумовлені особливостями переміщення в них електричних зарядів. Зокрема, для виявлення п'єзоефекту речовина не повинна проводити електричний струм, тобто вона має бути *діелектриком*. Найважливіші електричні властивості діелектриків у слабких полях – це електрична поляризація й діелектричні втрати, а в сильних полях – електрична провідність і пробій. Ці властивості вкрай важливі як характеристики застосовуваних у техніці п'єзоелементів.

До **електромеханічних** параметрів кристалів і текстур належать *п'єзомодулі*, коефіцієнт *електромеханічного зв'язку*, а також п'єзоелектрична (механічна й електрична) *добротність*, яка вказує на втрати енергії в п'єзоелектричних перетворювачах. Із цих параметрів відповідно до технічного застосування п'єзоефекту для різних п'єзо-матеріалів визначають «коефіцієнти якості», за якими порівнюють властивості різних п'єзоелектриків й обирають придатні для того чи того використання.

П'єзоелектричний ефект відіграє дуже важливу роль у сучасній електроніці, приладобудуванні й електротехніці. Класифікацію його технічних застосувань подано на рис. В2. Крім прямого й оберненого п'єзоефектів, а також електрострикції, у техніці широко використовують явище **п'єзорезонансу**, яке спостерігається тоді, коли в п'єзоелементі за одним або декількома геометричними розмірами укладається повна кількість акустичних (ультразвукових) пружних хвиль, збуджених електричним полем унаслідок електромеханічного зв'язку. Поблизу резонансу ефективність п'єзоелектричного перетворення багаторазово збільшується.

П'єзоелектрики широко використовують в електроніці, акустиці, автоматичній, приладобудуванні, техніці зв'язку й побутовій техніці. Розроблено нові конструкції різноманітних п'єзоперетворювачів – від багатотонних акустичних антен для *сонарів* (гідролокаторів) до надмініатюрних, завтовшки менше мікрметра, п'єзоелектричних плівок для пристроїв на поверхневих акустичних хвилях і мікроелектроніки НВЧ (мікроелектромеханічні системи (МЕМС)).

Останнім часом інтенсивно розробляють різноманітні мікроелектронні пристрої із застосуванням п'єзоактивних шарів і мікроелементів у зв'язку з розвитком *функціональної електроніки*, яка використовує для обробки сигналів різноманітні ефекти у твердих тілах. Безупинно удосконалюються параметри п'єзоелектричних матеріалів (монокристалів, полікристалів і композитів).

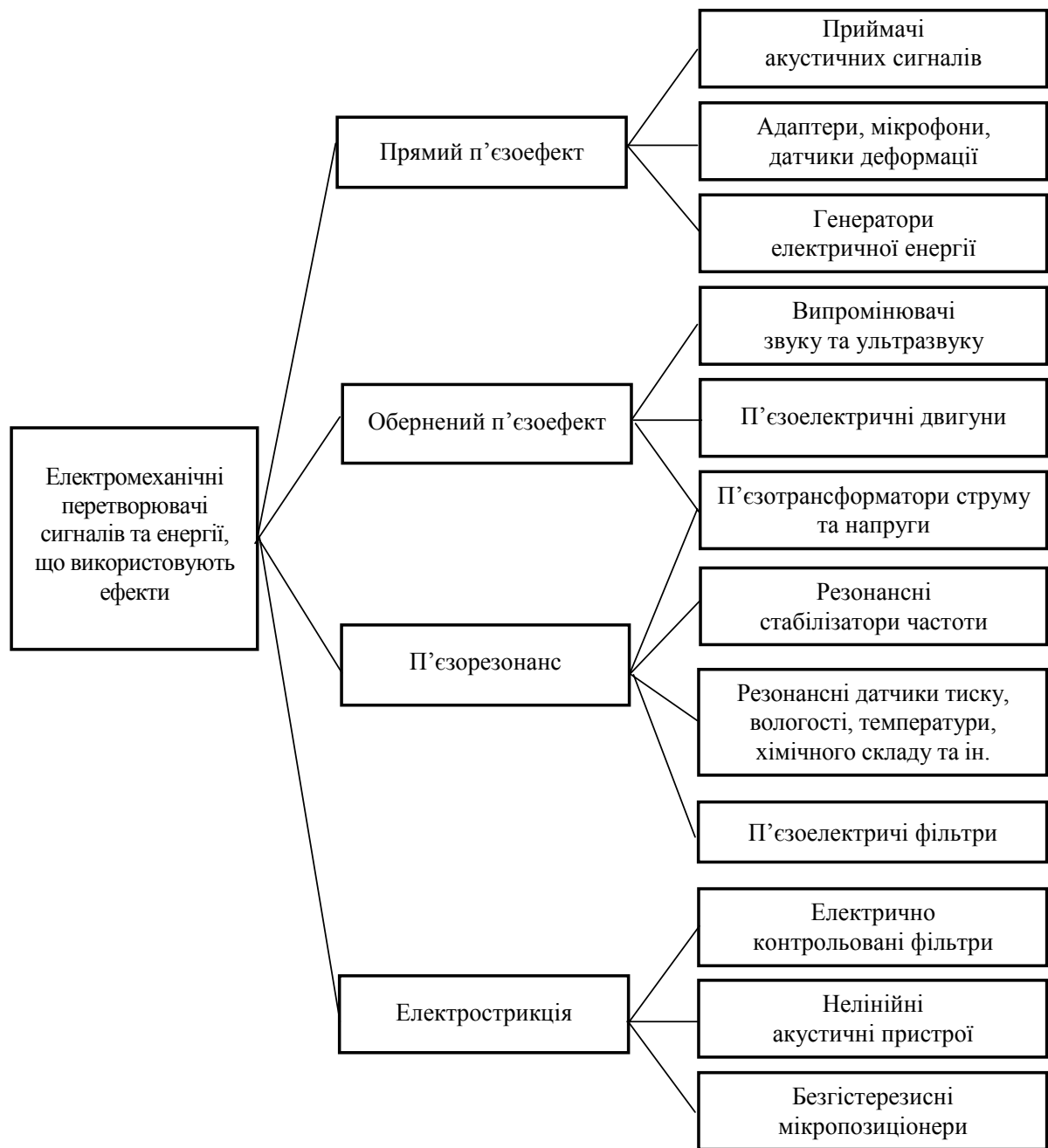


Рис. В2. Класифікація технічних застосувань п'єзоефекту

Найважливіші самостійні науково-технічні галузі, основані на використанні п'єзоефекту, такі:

1) **п'єзоелектроніка** (п'єзотехніка об'ємних акустичних хвиль) – розроблення п'єзоприймачів, п'єзотрансформаторів і п'єзодвигунів, телефонів, адаптерів і мікрофонів, п'єзореzonаторів і п'єзофільтрів;

2) **акустоелектроніка** (п'єзотехніка поверхневих акустичних хвиль) – розроблення мікроелектронних перетворювачів інформації – ліній затримки, фільтрів, датчиків зовнішніх впливів, підсилювачів, конвольверів й т. ін.;

3) **акустооптика** – використання взаємодії оптичних хвиль з акустичними, що дозволяє розробляти дефлектори, оптичні фільтри й інші оптичні пристрої;

4) **МЕМС** – застосування п'єзоелектрики як сенсорів і виконавчих елементів у мікроелектронних системах.

П'єзоелектроніка – широка галузь науки і техніки, яка вивчає (й використовує у відповідних приладах) електромеханічне (й обернене – механоелектричне) перетворення енергії або інформаційних сигналів за допомогою п'єзоелектричного ефекту або електрострикції.

Розглянемо основні пристрої п'єзоелектроніки:

п'єзоелектричні приймачі, що використовують прямий п'єзоефект; у сучасній техніці широко використовуються п'єзоелектричні запальнички, детонатори (у військовій техніці), датчики тиску, перетворювачі звуку в електричні сигнали (мікрофони), енергетичні пристрої (перетворення будь-яких вібрацій і руху хвиль в електричну енергію) тощо;

п'єзоелектричні випромінювачі – електроакустичні пристрої відтворення звуку й ультразвуку, що використовують обернений п'єзоелектричний ефект. У гідротехніці – це випромінювачі звуку (сонари). П'єзовипромінювачі широко застосовують у різних електронних пристроях – будильниках, телефонних апаратах, електронних іграшках, у побутовій техніці; часто як випромінювачі ультразвукових коливань у пристроях відлякування гризунів та комах, зволожувачах повітря, ультразвукових пральних машинах;

п'єзоелектричні резонансні пристрої, наприклад кварцові резонатори для високостабільних генераторів частоти і чутливих резонансних датчиків, мініатюрні п'єзотрансформатори (для зміни напруги або струму, для гальванічної розв'язки), п'єзодвигуни малої і великої потужності;

п'єзоелектричні актюатори – для скануючої зондової мікроскопії, для адаптації астрономічних пристроїв, створення мікропереміщень в енергетичних пристроях і надвисокочастотної техніки.

Детально п'єзоелектроніку розглянуто у підрозділах 3.2–3.5.

Акустоелектроніка досліджує (і застосовує на практиці) принципи побудови ультразвукових пристроїв для перетворення й обробки інформаційних сигналів. Акустоелектроніку можна вважати розділом функціональної електроніки, на стику п'єзоелектрики (фізики твердого тіла), фізики напівпровідників та інформаційних технологій.

В акустоелектронних приладах мікрохвильові сигнали перетворюються у звукові, довжина хвилі яких у тисячі разів менша за дов-

жину електромагнітних мікрохвиль, що значно полегшує їх обробку. Для виконання операцій над сигналами використовують взаємодію акустичних коливань з електромагнітними полями, нелінійну взаємодію акустичних хвиль, а також взаємодію пружних хвиль у кристалах з електронами провідності.

Акустoeлектронні пристрої можна розділити на *пасивні лінійні пристрої*, в яких проводиться лінійне перетворення сигналу (лінії затримки, фільтри та ін.), *активні лінійні пристрої* (підсилювачі й генератори сигналів) і *нелінійні пристрої*, де відбувається генерація, модуляція, перемножування та інше перетворення сигналів. Акустoeлектронні пристрої дозволяють робити різні операції над сигналами:

- перетворення в часі (затримка сигналів, зміна їх тривалості);
- частотні й фазові перетворення (зсув фаз, перетворення частоти і спектра);
- зміна амплітуди (посилення, модуляція);
- складні функціональні перетворення (інтегрування, кодування й декодування, отримання функцій згортки, кореляції сигналів тощо).

Такі операції обов'язкові для інформаційних технологій, радіолокації, техніки далекого зв'язку, систем автоматичного керування, обчислювальних та інших електронних пристроїв. Акустoeлектронні методи у деяких випадках дозволяють здійснювати ці операції більш простим і раціональним способом.

У пристроях акустoeлектроніки використовуються ультразвукові хвилі високочастотного діапазону і гіперзвукові хвилі (від 10 МГц до 10 ГГц); об'ємні (поздовжні й зсувні) і поверхневі хвилі. Основною перевагою поверхневих акустичних хвиль (ПАХ) є доступність хвильового фронту, що дозволяє знімати сигнал і контролювати поширення хвилі в будь-яких точках звукопровідника, а також керувати характеристиками пристроїв; тому більшість пристроїв виконується на ПАХ.

Акустооптика – це розділ функціональної електроніки, в якому вивчається взаємодія оптичних та акустичних хвиль і розробляються прилади, що використовують акустооптичну взаємодію. У той час як в *акустoeлектроніці* вивчаються системи із взаємним перетворенням *акустичних та електричних сигналів*, в акустооптичних приладах відбувається перетворення *акустичних сигналів в оптичні* (або оптичні сигнали перетворюються на акустичні).

Акустооптичний ефект полягає в тому, що у відповідному пристрої акустична хвиля збуджується за допомогою п'єзоелектричного перетворювача – це дозволяє створити акустооптичні прилади, якими керують за допомогою *електричних сигналів* високої частоти. Основні

акустооптичні явища: *дифракція* світла на ультразвуку, *рефракція* світла на ультразвуку та *посилення* слабких акустичних хвиль під дією потужної оптичної хвилі. Основне явище, використовуване в сучасних акустооптичних приладах, – акустооптична дифракція.

Мікроелектромеханічні системи широко використовують п'єзоелектрики. Ці системи, які закономірно продовжують розвиток інтегральних схем, об'єднують досягнення мікромеханіки, мікроелектроніки, оптики, електротехніки та інших науково-практичних областей. Вони мають переваги порівняно зі стандартними пристроями: вони мають велику швидкодію, надійніші, дешевші, легші й виготовляють їх за груповою технологією.

П'єзоелектрики використовуються у МЕМС, по-перше, як вхідні пристрої – мікросенсори, що перетворюють зміну швидкості, тиску, механічного напруження чи деформації у зміну електричного параметра (струму чи напруги), який може бути сприйнятий з допомогою пристрою обробки інформації. По-друге, п'єзоелектрики служать вихідними пристроями багатьох МЕМС – мікроактюаторами, які перетворюють електричну енергію в керований рух, забезпечуючи зміну тих чи інших параметрів.

Реалізують МЕМС у межах єдиної технології виготовлення та розміщення їх на одному кристалі мікродатчика, мікроелектронної системи керування та мікроактюатора. Таким структурам притаманні найвища швидкодія та надійність. Прикладом п'єзо-МЕМС є система викидання подушок безпеки в автомобілі.

Прогрес у названих галузях техніки залежить від удосконалення теорії п'єзоефекту, від більш ефективних п'єзоелектричних матеріалів, а також від розроблення нових методів технології та дослідження властивостей п'єзоелектриків.

Навчальний посібник складається з чотирьох частин. У першій частині розглянуто **феноменологію п'єзоефекту** – електричні, механічні та електромеханічні властивості п'єзоелектриків, які їх пов'язують. Друга частина книги присвячена **теорії п'єзоефекту**: розглядаються як модельні, так і термодинамічні описи п'єзоелектрики та пов'язаної з нею піроелектрики. У третій частині описано основні технічні напрями **застосування п'єзоелектриків**. Надзвичайно важливу для розуміння п'єзоелектрики **симетрію кристалів**, текстур і композитів розглянуто в останній, четвертій частині.

Навчальний посібник написано на основі багаторічної викладацької практики авторів, він містить оригінальні науково-технічні результати, отримані авторами в їх науковій діяльності.

1. Феноменологічний опис п'єзоелектрики

1.1. Електричні властивості п'єзоелектриків

Більшість п'єзоелектриків – це діелектрики. Електричні заряди в структурі діелектриків пов'язані дуже сильно, а концентрація вільних носіїв заряду, що спричиняють електропровідність, у діелектриках зазвичай вкрай мала. У зв'язку з цим вважають (за деякими винятками), що у постійному електричному полі п'єзоелектрики не мають електричної провідності: $\sigma = 0$. Найважливішою властивістю діелектриків є **електрична поляризація**, яка індукується прикладеним ззовні електричним полем. У п'єзоелектриках поляризацію може викликати механічний вплив, а в піроелектриках і сегнетоелектриках поляризація не лише індукується зовнішнім полем або механічним впливом, але й може виникати спонтанно (самовільно), що зумовлено існуванням в них внутрішньокристалічного електричного поля.

1.1.1. Характеристики електроіндукованої поляризації

За електроіндукованої поляризації (яка відбувається під дією зовнішнього електричного поля) електричні заряди частинок, з яких складається діелектрик, зміщуються з рівноважного положення, внаслідок чого в діелектрику індукується **електричний момент**:

$$\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N q_i x_i,$$

де N – кількість заряджених частинок діелектрика; q_i – електричний заряд i -ї частинки; x_i – зміщення цього заряду від рівноважного положення під дією електричного поля E . Одиницею вимірювання величини електричного моменту є кулон-метр: $[M] = \text{Кл} \cdot \text{м}$.

Об'ємну густину електричного моменту називають **поляризованістю**: $\mathbf{P} = \mathbf{M}/V$, де V – об'єм поляризованого діелектрика. Одиниця вимірювання поляризованості: $[\mathbf{P}] = \text{Кл}/\text{м}^2$, що відповідає й іншому визначенню $\mathbf{P}$ як *густини поверхневого зв'язаного заряду* на металевих електродах поляризованого діелектрика.

Поляризованість (яку часто, але не цілком точно, називають **поляризацією**) кількісно характеризує міру електричного моменту в діелектрику і залежить як від значення електричного поля, так і від структурних особливостей (хімічного складу) цього діелектрика. Очевидно, що поляризованість тим більша, чим вища **напруженість електричного поля**, яку визначають виразом $E = U/l$, де U – електрична напруга, прикладена до діелектрика; l – товщина

діелектрика. Одиниця напруженості електричного поля, відповідно, $[E] = \text{В/м}$.

У загальному випадку залежність $P(E)$ може бути складною, але для більшості діелектриків, якщо електричне поле невелике

$$P = \varepsilon_0 \chi E, \quad (1.1)$$

де χ – **діелектрична сприйнятливість** (безрозмірний параметр). Для вакууму $\chi = 0$, для більшості діелектриків $\chi = 0,5 \dots 10$, але діелектрична сприйнятливість параелектриків і сегнетоелектриків може бути дуже великою: $\chi = 10^2 \dots 10^5$. Параметр $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ називають *електричною сталою*, яка в системі СІ узгоджує розмірності P та E (Ф – *фарада* – одиниця електричної ємності, $[\text{Ф}] = \text{Кл/В}$).

Крім вектора поляризованості для опису електричної поляризації вводиться ще один параметр – вектор **електричної індукції D** :

$$D = \varepsilon_0 E + P. \quad (1.2)$$

Індукція визначається в тих самих одиницях, що й поляризованість: $[D] = [\text{Кл/м}^2]$, – і також характеризується поверхневою густиною електричного заряду на металевому електроді. Якщо діелектрик з металевими електродами вважати електричним конденсатором, то електрична індукція характеризує *повний заряд* на обкладках цього конденсатора: $D = \rho_{\text{п}}$, у той час, як поляризованість P характеризує тільки ту частину повного заряду, що *пов'язана зарядами протилежного знака*, які прилягають до поверхні поляризованого діелектрика: $P = \rho_{\text{п}} (1 - \varepsilon^{-1})$, де $\rho_{\text{п}}$ – густина поверхневого електричного заряду на електродах (рис. 1.1).

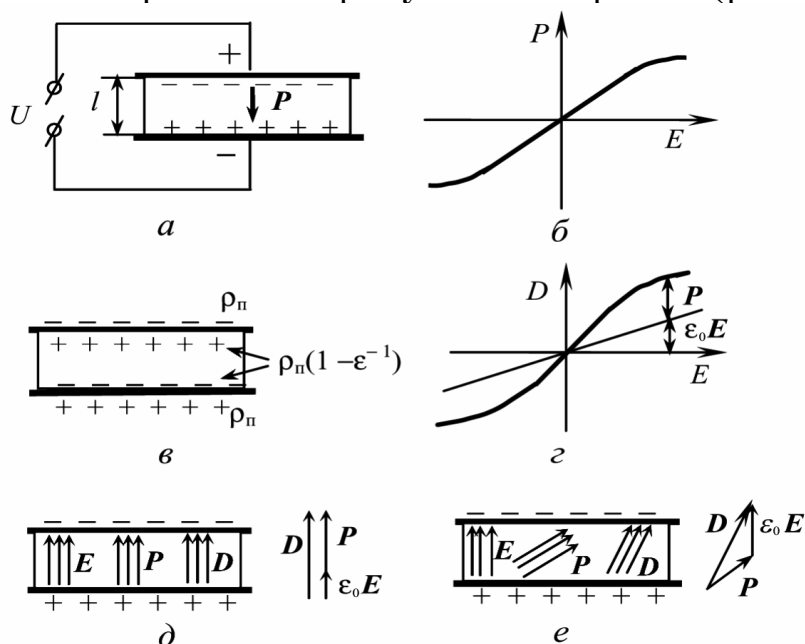


Рис. 1.1. Макроскопічний опис електричної поляризації

Діелектрична проникність ε вводиться як коефіцієнт пропорційності електричної індукції та напруженості поля:

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E. \quad (1.3)$$

Безрозмірний параметр ε – *відносна діелектрична проникність*, пов'язана з *діелектричною сприйнятливістю* χ простим співвідношенням:

$$\varepsilon = 1 + \chi.$$

1.1.2. Діелектрична нелінійність

У сильних електричних полях прості лінійні співвідношення (1.1)–(1.3) порушуються, тому що істотною стає діелектрична *нелінійність*: $\varepsilon = \varepsilon(E)$ оскільки $\chi = \chi(E)$. Нелінійність більшості діелектриків мала і може враховуватися тільки в умовах впливу на діелектрик вкрай великих електричних полів: $10^8 \dots 10^{10}$ В/м (тоді як електрична міцність E_m твердих діелектриків менша: $E_m = 10^7 \dots 10^9$ В/м), тому у більшості діелектриків електричний пробій настає раніше, ніж у них могла б помітно проявитися нелінійність. Однак у деяких матеріалах – *сегнетоелектриках* та *параелектриках* – нелінійність може виявитися значною вже в полях 10^5 В/м, тобто в електричних полях значно менших, ніж напруженість електричного пробію.

Діелектрична нелінійність – це фізична основа для деяких сучасних та перспективних застосувань **параелектричних матеріалів** у мікрохвильовій електроніці.

Для опису діелектричної нелінійності функціональну залежність $\varepsilon(E)$ або $\chi(E)$ доцільно подати у вигляді швидкозбіжного степеневого ряду:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \varepsilon_4 E^4 + \dots \quad (1.4)$$

Для діелектриків *центросиметричної структури*, до яких, зокрема, належить і електрострикційна кераміка, коефіцієнти за непарних степенів E стають нульовими, оскільки залежність $\varepsilon(E)$ парна. Зважаючи на швидку збіжність ряду (1.4) можна співвіднести параметр ε_2 з диференціальним параметром діелектричної нелінійності N_ε :

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2; \quad N_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E}; \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2E} \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \frac{\varepsilon N_\varepsilon}{2E}. \quad (1.5)$$

Щодо *нецентросиметричних діелектриків*, до яких належить більшість активних діелектриків, то потрібно враховувати як парні, так і непарні степені у рівнянні (1.5). Зважаючи на швидку збіжність ряду, досить враховувати тільки коефіцієнт ε_1 , за допомогою якого можна

виразити параметр нелінійності:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon + \varepsilon_1 E; \quad \varepsilon_1 = \frac{\partial \varepsilon(E)}{\partial E} = \varepsilon N_\varepsilon.$$

Залежність діелектричної проникності від напруженості електричного поля відображає мікроскопічні процеси поляризації, за яких від внутрішньокристалічного поля F (пов'язаного з полем E) нелінійно залежить *діелектрична поляризованість*.

1.1.3. Діелектрична анізотропія

Напруженість електричного поля E , поляризованість P та електрична індукція D – векторні величини. Вектори $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ і $\mathbf{P}$ у звичайних *ізотропних* діелектриках колінеарні. Зв'язок цих векторів в електричному конденсаторі з металевими обкладками, який містить ізотропний діелектрик, показано на рис. 1.1, *e*.

Напрями векторів $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ і $\mathbf{P}$ в *анізотропному* діелектрику різні – відповідно до векторного співвідношення (1.2). Якщо діелектрик ізотропний, то ця векторна сума відповідає сумі довжин векторів, оскільки напрямки всіх трьох векторів збігаються. Навпаки, в анізотропному діелектрику електричне поле, збуджене зарядами на обкладках конденсатора і напрямлене перпендикулярно до цих обкладок (рис. 1.1, *e*), індукує поляризацію, напрямлену відповідно до особливостей пружних зв'язків електричних зарядів анізотропного діелектрика, тому **вектор $\mathbf{P}$ не є паралельним вектору $\mathbf{E}$** .

Сумарний вектор електричної індукції $\mathbf{D}$ також відрізняється за напрямком від вектора $\mathbf{E}$, унаслідок чого діелектрична проникність, що характеризує зв'язок $\mathbf{D}$ і $\mathbf{E}$ ($\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$), виявляється особливим параметром, неоднаковим у *різних напрямках*.

Відповідно полярні вектори $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ та $\mathbf{P}$ можна подавати і без позначення вектора, але з нижнім індексом m , $n = 1, 2, 3$. Перетворюючи один вектор в інший, можна наприклад, описати електричну поляризацію:

$$D_m = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn} E_n. \quad (1.6)$$

Відповідно маємо: $P_m = \varepsilon_0 \chi_{mn} E_n$. Отже, для анізотропних середовищ потрібно використовувати компоненти тензорів ε_{mn} і χ_{mn} із **двома індексами**. Один із цих індексів походить від вектора впливу (у цьому випадку E_n), а другий – від вектора відгуку (наприклад, P_m), напрямком якого не завжди відповідає напрямку впливу (рис. 1.1, *e*).

Отже, для дослідження частотної залежності діелектричної проникності методом діелектричної спектроскопії анізотропних кристалів необхідно використовувати **тензори** – фізичні або математичні величини, що змінюються за іншими законами, ніж скалярні величини.

Як відомо, векторна алгебра відрізняється від звичайної алгебри введенням понять *градієнта* (наприклад, $\mathbf{E} = \text{grad}\phi$, де ϕ – електричний потенціал), *дивергенції* (одне з рівнянь Максвелла $\text{div}\mathbf{E} = \rho/|\epsilon_0|$) та *ротора* (друге рівняння Максвелла $\text{rot}\mathbf{E} = -\partial\mathbf{B}/\partial t$); При цьому вектори – це **тензори першого рангу** (їх записують з одним нижнім індексом: E_n, D_m, P_m).

Скалярні величини за цією класифікацією – **тензори нульового рангу** (їх записують без нижніх координатних індексів), що змінюються за законами звичайної алгебри (наприклад, $\Delta Q = C_V \Delta T$, тобто приріст кількості теплоти дорівнює добутку теплоємності на приріст температури).

Діелектрична проникність ϵ_{mn} і сприйнятливість χ_{mn} (так само, як і провідність σ_{mn} , магнітна проникність μ_{mn} та деякі інші параметри анізотропних кристалів) є **тензорами другого рангу**.

Індекси, що повторюються у формулі (1.6), означають підсумовування: наприклад, $D_m = \epsilon_0 \epsilon_{mn} E_n$ означає

$$D_m = \epsilon_0 \sum_{n=1}^3 \epsilon_{mn} E_n, (m, n = 1, 2, 3).$$

Отже, рівняння (1.6) є скороченим записом трьох рівнянь:

$$D_1 = \epsilon_0 (\epsilon_{11} E_1 + \epsilon_{12} E_2 + \epsilon_{13} E_3);$$

$$D_2 = \epsilon_0 (\epsilon_{21} E_1 + \epsilon_{22} E_2 + \epsilon_{23} E_3);$$

$$D_3 = \epsilon_0 (\epsilon_{31} E_1 + \epsilon_{32} E_2 + \epsilon_{33} E_3).$$

Параметри ϵ_{mn} поєднують різні компоненти векторів D_m та E_n , наприклад, ϵ_{13} є матеріальною сталою, що пов'язує компоненту електричної індукції D_1 , індуковану в анізотропному кристалі, та компоненту електричного поля E_3 . В ізотропному діелектрику, очевидно, $\epsilon_{13} = 0$ та $\epsilon_{12} = 0$, а відмінні від нуля тільки ϵ_{11} , ϵ_{22} і ϵ_{33} , які всі однакові й тому їх можна записати як скалярну величину: $\epsilon_{mn} = \epsilon$.

Компоненти тензора діелектричної проникності ϵ_{mn} доцільно подати у вигляді матриці:

$$\epsilon_{mn} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.7)$$

Для ізотропного діелектрика (скла, янтарю, пластмаси, неполяризованої кераміки та ін.) матриця (1.7) має **тільки головну діагональ** $\epsilon_{mn} = \epsilon$. Щодо сегнетокераміки, то треба зазначити, що після тривалого прикладання до неї сильного електричного поля вона *поляризується* – електричним полем домени в ній орієнтуються так, що з'являється *виділений напрям* – полярна вісь. Для такої поляризованої сегнетокераміки, тобто текстури, в якій виокремлено тільки одну вісь z (уздовж напрямку $z = 3$), граничні властивості спостерігаються або вздовж цієї осі (ϵ_{33}), або перпендикулярно до неї ($\epsilon_{33} = \epsilon_{11}$).

Тоді матриця поляризованої кераміки $\epsilon_{\text{пол.кер}}$ має вигляд

$$\epsilon_{mn \text{ пол. кер}} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

У випадку низькосиметричних кристалів (з малою кількістю елементів симетрії) за довільної орієнтації вектора електричного впливу (не вздовж головних осей кристала) тензор діелектричної проникності може мати шість (максимальна кількість) різних компонент.

Із матриці (1.7) формально випливає, що таких компонент має бути дев'ять, але тензор ϵ_{mn} – *симетричний тензор* (так само, як і тензор *провідності* σ_{mn}), тобто $\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$ (або $\sigma_{mn} = \sigma_{nm}$). Матриця (1.7) симетрична відносно головної діагоналі. Таким матрицям завжди можна надати *діагонального вигляду*, коли всі компоненти тензора ϵ_{mn} , крім діагональних компонент, стають нульовими.

З аналітичної геометрії відомо, що головні (діагональні) значення матриці можна зобразити осями еліпсоїда. У цьому разі це **еліпсоїд діелектричної проникності**:

$$\frac{x^2}{\epsilon_{11}} + \frac{y^2}{\epsilon_{22}} + \frac{z^2}{\epsilon_{33}} = 1.$$

Отже, в анізотропних діелектриках – **п'єзоелектриках** – діелектрична проникність не є якимось числом (або парою–трійкою чисел), але є складною фізичною величиною, яка у просторі може бути зображена певною фігурою – діелектричним еліпсоїдом (рис. 1.2).

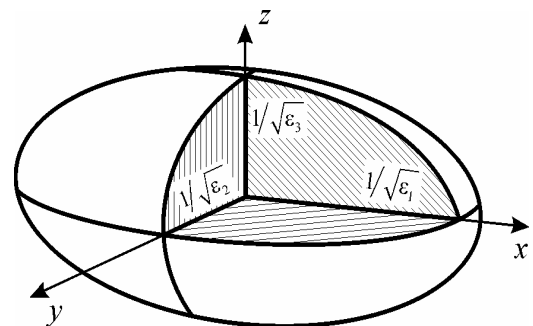


Рис. 1.2. Зображення анізотропної діелектричної проникності у вигляді еліпсоїда

В ізотропних діелектриках $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$ і діелектричний еліпсоїд перетворюється у **сферу**. Для тетрагональних, гексагональних і тригональних кристалів, а також для поляризованої сегнетокераміки (тобто текстури) $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$, але вони відрізняються від ϵ_{33} , тому діелектричний еліпсоїд стає **еліпсоїдом обертання**. Для такого типу активних діелектриків є два *головні значення* діелектричної проникності – ϵ_{11} та ϵ_{33} , – що експериментально визначаються уздовж головної осі кристала і перпендикулярно до неї. Наприклад, до анізотропних кристалічних діелектриків належать п'єзоелектрик кварц, у якого $\epsilon_{11} = 4,5$ і $\epsilon_{33} = 4,7$, сегнетоелектрик титанат барію з параметрами $\epsilon_{11} = 4000$ і $\epsilon_{33} = 200$ (за $T = 300$ К) і дигідрофосфат калію (KDP), у якому за температури 300 К $\epsilon_{11} = 42$ і $\epsilon_{33} = 22$.

Кристали низької симетрії (триклинні, моноклинні й ромбічні) характеризуються діелектричним *еліпсоїдом загального вигляду* і *трьома* головними значеннями ϵ_{mn} (наприклад, для сегнетоелектрика сегнетової солі $\epsilon_{11} = 200$, $\epsilon_{22} = 8,5$ й $\epsilon_{33} = 7,5$). Діелектрична проникність кубічних (високосиметричних) кристалів ізотропна, наприклад для NaCl $\epsilon = 5,6$.

1.1.4. Механізми електроіндукованої поляризації

Крім інженерного оцінювання параметрів тих чи інших діелектриків основне наукове призначення методу діелектричної спектроскопії – вивчення механізмів електричної поляризації.

Мікроскопічні уявлення про механізми поляризації діелектриків можна звести до кількох порівняно простих моделей виникнення й зміни в електричному полі електричного моменту. Оскільки квантово-механічні розрахунки взаємодії електронних оболонок і ядер атомів складні навіть для окремих простих молекул, то для розгляду поляризації в тілах, що складаються з безлічі атомів, іонів і молекул, доцільно застосувати значно простіші моделі поляризації, побудовані на засадах класичної фізики.

В електричному полі, прикладеному до діелектрика, пов'язані електричні заряди зміщуються один відносно одного, унаслідок чого діелектрик стає поляризованим. Зовнішнє електричне поле індукує у частинках діелектрика елементарні електричні моменти $p = qx$ (де q – значення електричних зарядів, що зміщуються, x – взаємне зміщення зарядів протилежного знака).

В утворенні такого *індукованого полем* електричного моменту можуть брати участь:

- електрони, що зміщуються з рівноважних станів в атомах відносно позитивно заряджених ядер;
- іони, що відхиляються від рівноважного стану в кристалічній ґратці;
- диполі – полярні молекули або радикали, що змінюють під дією поля орієнтацію.

У п'єзоелектриках (кристалах, сегнетокераміці, п'єзокомпозитах) у створенні електричного моменту можуть брати участь також *макродиполі* – полярні або електрично заряджені області або шари в *неоднорідній структурі*.

Електрони, іони та диполі сприяють утворенню електричного моменту (поляризованого стану) за допомогою **різних механізмів**. Якщо ці частинки пов'язані в структурі порівняно жорстко і пружно, то зовнішнє електричне поле або інші впливи (у п'єзоелектриках – механічні, а у піроелектрика – теплові) можуть спричинити лише *дуже малі* (навіть порівняно з атомними розмірами) відхилення цих частинок від рівноважних неполяризованих станів. Проте оскільки у процесі цієї поляризації беруть участь *усі частинки* діелектриків, то навіть ці невеликі відносні зміщення зарядів спричиняють істотний інтегральний ефект – *поляризованість*. Такий механізм поляризації називають пружним або **поляризацією зміщення**.

Поляризація пружного зміщення. Основні фізичні механізми пружної поляризації схематично показано на рис. 1.3, а, б. У неполяризованому стані ($E = 0$) електронні оболонки атомів симетричні відносно ядер (рис. 1.3, а, лівий фрагмент), тому ефективний центр негативного заряду збігається з позитивно зарядженим ядром. Відповідно електричний момент $p = qx$, оскільки взаємного зміщення зарядів q^+ і q^- не сталося, тобто $x = 0$.

Якщо прикласти електричне поле (рис. 1.3, б), то в кожному атомі, молекулі та іоні *електронні орбіталі* спотворюються і зміщуються відносно ядер, унаслідок чого центр негативного заряду зміщується відносно позитивно зарядженого ядра і виникає елементарна поляризованість $p = qx > 0$. У цьому полягає механізм **електронної пружної поляризації**.

Якщо на іонний кристал не діє ззовні електричне поле (рис. 1.3, а, центр), катіони й аніони перебувають у вузлах кристалічної ґратки. Ця система зарядів електрично нейтральна і не створює електричних моментів (поляризації). Але в зовнішньому електричному

полі (рис. 1.3, б) катіони й аніони зміщуються під дією кулонівських сил, утворюючи полярну ґратку з елементарними електричними моментами $q^+ - q^-$. Так виникає в кристалах іонна пружна поляризація, яка для активних діелектриків має велике значення.

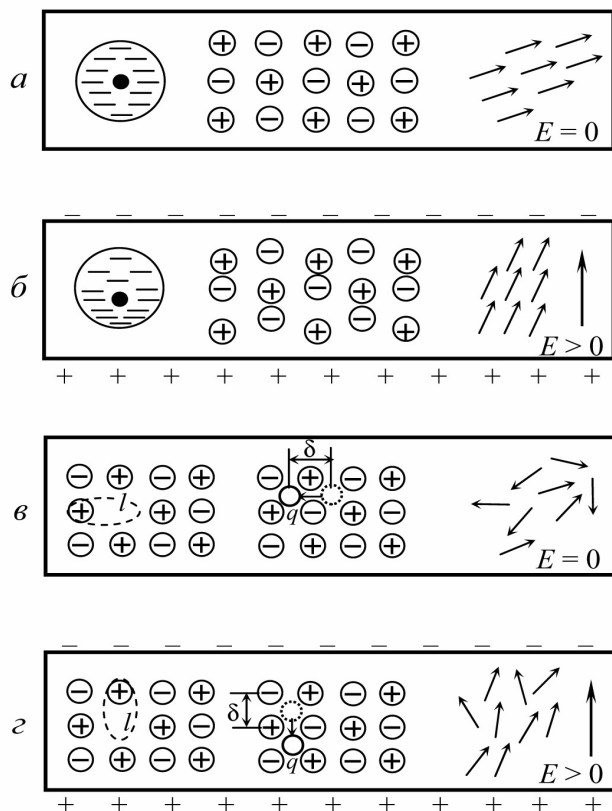


Рис. 1.3. Мікроскопічні механізми поляризації:
 а, б – три механізми пружної поляризації – фрагменти діелектрика без прикладання електричного поля E та після його ввімкнення;
 в, г – три механізми теплової поляризації – фрагменти діелектрика без електричного поля E та після його ввімкнення

Енергетичні характеристики процесу пружної поляризації показано на рис. 1.4, а. Пружну енергію зв'язаної частинки (іона в кристалі, електрона в атомі, диполя у кристалічній ґратці) визначають за виразом $U = cx^2/2$, де c – коефіцієнт пружного зв'язку; x – пружне зміщення з рівноважного положення. Без зовнішніх впливів $x = 0$ і частинка локалізується на дні параболічної потенціальної ями.

Якщо прикласти електричне поле, то до пружної енергії заряджених частинок додається енергія, нагромаджена ними в полі: $U = cx^2/2 = -qx E$, унаслідок чого мінімум енергії зміститься в положення $x > 0$ (рис. 1.4, а), в якому частинки вже мають елементарний електричний момент $p = qx$ і роблять внесок у поляризацію.

Усунення поля зумовлює швидке встановлення попереднього рівноважного положення, якщо $x = 0$, і пружна поляризація зникає.

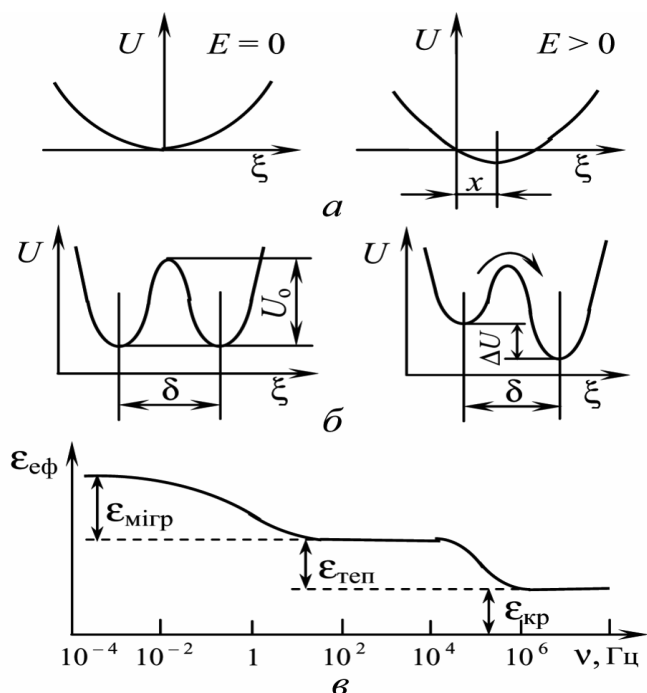


Рис. 1.4. Різні механізми поляризації: *а* – зміна енергії за пружного (деформаційного) механізму; *б* – зміна енергії за теплового (релаксаційного) механізму; *в* – частотна зміна діелектричного внеску міграційної, теплової та фундаментальної поляризацій

На правому фрагменті рис. 1.3, *а* і *б* зображено третій механізм пружної поляризації – **пружний поворот диполів**. Він можливий лише у разі «внутрішньої полярності» (яка існує і без зовнішнього поля в багатьох активних діелектриках). Диполі в такій «полярній» кристалічній ґратці зв'язані і зорієнтовані під дією внутрішньокристалічного поля $\mathbf{F}$, яке вони самі й створюють (рис. 1.3, *а*). Зовнішнє електричне поле змінює орієнтацію кожного з диполів і всієї полярної структури в цілому, в результаті чого змінюється й електричний момент діелектрика, тобто відбувається його індукована поляризація (рис. 1.3, *б*). Таким є механізм **дипольної пружної поляризації**.

Якщо вимкнути прикладене ззовні поле, то всі розглянуті механізми сприятимуть поверненню системи в рівноважний *неполяризований* стан (див. рис. 1.3, *а*). Електрони займуть електрично симетричне положення відносно ядер унаслідок кулонівських сил притягання до ядра; катіони й аніони повернуться в стабільне (рівноважне) положення у вузлах кристалічної ґратки під дією сил відштовхування електронних оболонок іонів. Узгоджена дипольна

поляризація зазвичай також повертається у вихідне положення, де механічні напруження для цієї системи зорієнтованих диполів мінімальні (але іноді – у сегнетоелектриках – ділянка, яку називають доменом, може залишатися повернутою).

Теплова та міграційна поляризація. Крім пружної поляризації, електрони, іони й диполі (макродиполі) можуть брати участь також у механізмах *теплової* та *міграційної* поляризації.

За слабкого зв'язку деяких електронів, іонів і диполів на процесі поляризації істотно впливає тепловий (хаотичний) рух частинок у структурі діелектрика (див. рис. 1.3, в). На цьому рисунку виокремлено *домішкові* частинки, а не основні структурні елементи діелектрика, які *слабко зв'язані* в його кристалічній ґратці, але все-таки *локалізовані* в околі структурних дефектів діелектрика.

Залишаючись локалізованими в мікрооб'ємі, ці частинки під дією теплового руху можуть робити *теплові стрибки*, переміщуючись на відстань атомних розмірів, тому їх *теплові* стрибки в $10^4 \dots 10^6$ разів перевищують пружні зміщення структурних одиниць кристала за пружної поляризації.

Електронна тепла поляризація зумовлена слабко зв'язаними електронами, наприклад електронами, що компенсують структурні дефекти. Це такі дефекти, як, наприклад, аніонні вакансії, коли немає негативних іонів (див. рис. 1.3, в, лівий фрагмент). Компенсація відбувається тому, що кристалічна ґратка завжди електронейтральна – кількість негативних зарядів у ній дорівнює кількості позитивних. Електрон, що компенсує вакансію, локалізується на одному з катіонів (позитивних іонів), які оточують вакансію. Однак орбіталь цього електрона у цьому разі сильно деформована – вона витягується в напрямку аніонної вакансії для компенсації відсутнього заряду (див. рис. 1.3, в), що спричиняє самовільне утворення у ґратці кристала локального електричного моменту $p_0 = ql_0$, де l_0 приблизно відповідає параметру ґратки (близько 0,5 нм). Величина цього моменту не визначається зовнішнім електричним полем, причому такий «власний» дипольний момент p_0 у тисячі й мільйони разів перевищує моменти, індуковані зовнішнім полем пружної поляризації ($p = qx$, де x – індуковане пружне зміщення – має значення приблизно 10^{-6} нм).

Навіть без впливу зовнішнього поля час від часу під дією теплового хаотичного руху локалізований поблизу вакансії електрон *перескакує* з одного сусіднього з вакансією катіона на інший, долаючи деякий потенціальний (енергетичний) бар'єр U_0 (див. рис. 1.4, б),

і напрямок дипольного моменту p_0 змінюється. Незважаючи на те, що таких дефектних місць у реальному діелектрику досить багато (їх концентрація становить $10^{24} \dots 10^{26} \text{ м}^{-3}$ за концентрації основних структурних одиниць кристала близько 10^{28} м^{-3}), макроскопічної поляризації в кристалі або текстурі не виникає, оскільки «власні» диполі в будь-який момент орієнтовані хаотично. Прикладене ззовні електричне поле *знижує* потенціальний бар'єр у сприятливому для поляризації напрямку (див. рис. 1.4, б), що й приводить до надлишкової орієнтації диполів «електрон–катіон» відповідно до прикладеного поля (див. рис. 1.3, г). Таким є загалом механізм **електронної теплової поляризації**. Тепловою таку поляризацію називають тому, що стрибки між катіонами електрон здійснює під дією теплової енергії кристала, при цьому електричне поле, залишаючись енергетично слабким впливом $\Delta U < kT$ (див. рис. 1.3, б), зумовлює тільки деякий перерозподіл орієнтаційних положень власних локальних електричних моментів p_0 .

Механізм **іонної теплової поляризації** (див. рис. 1.3, в, г, середній фрагмент) багато в чому аналогічний електронному механізму. Вважається, що в кристалічній ґратці наявні (вбудовані) домішкові іони, наприклад позитивні, які мають малий іонний радіус. Вони розміщені в *міжвузловинах ґратки*, а зарядова компенсація їх відбувається внаслідок *підвищення заряду* одного із сусідніх аніонів. В околі цього аніона іон домішки робить теплові стрибки через потенціальний бар'єр (див. рис. 1.4, б). Стрибки ці утруднюються через зміну локалізації, унаслідок чого домішковому іону доводиться долати сили відштовхування електронних оболонок сусідніх іонів. Дипольний момент p_0 виникає між домішковим іоном і нерухомим аніоном (більшого радіуса), який компенсує його заряд.

Домішковий катіон, роблячи теплові стрибки в околі локалізації, змінює напрямок свого електричного моменту p_0 , але без зовнішнього поля безліч таких полярних дефектів переорієнтовуються хаотично і не продукують інтегрального полярного моменту (поляризації). Однак прикладене електричне поле E (див. рис. 1.3, г) спричиняє *асиметрію в напрямках перескоків*, унаслідок чого й виникає макроскопічна поляризація (у цьому разі – *теплова іонна*): $p(E)$. Після вимикання електричного поля тепловий хаотичний рух дезорієнтує дипольні моменти і теплова **поляризація** поступово зникає.

Енергетичний бар'єр U_0 , який має здолати домішковий катіон (див. рис. 1.4, б), набагато перевищує енергію теплового руху частинок у діелектрику: $U_0 \gg kT$, однак імовірність теплових перес-

коків електронів або іонів (так само, як і ймовірність теплової переорієнтації диполів) збільшується з підвищенням температури. Відстань теплових стрибків δ зумовлена особливостями структури кристала та дефектів, але *не залежить від величини зовнішнього поля E* (на відміну від пружної поляризації, коли поляризаційне зміщення визначається електричним полем: $x \sim E$). За теплової поляризації зовнішнє електричне поле тільки змінює ймовірність перекидання частинки через бар'єр: одна з потенціальних ям порівняно з іншою стає глибшою на величину $\delta U < U_0$. Величина ця залежить від прикладеного поля: $\delta U = q\delta E$ – внесок електричної енергії на відстань теплового перескоку.

Дипольна тепла поляризація в кристалах і текстурах наближено характеризується моделлю, показаною на рис. 1.3, в, г (правий фрагмент). Без зовнішнього поля вже наявні («жорсткі») диполі розподіляються хаотично. Прикладене ззовні електричне поле приводить до *переважної орієнтації* в системі диполів, тобто до об'ємного електричного моменту (поляризованості). У реальній ситуації можливість теплової дипольної поляризації в активних діелектриках обмежена визначеною кількістю *сталих орієнтацій* диполів (відповідно до симетрії кристала або текстури). Без прикладання зовнішнього поля диполі орієнтуються рівномірно у всіх дозволених напрямках, а в разі прикладання – підвищується ймовірність орієнтації диполів у сприятливому напрямку.

Теплові механізми поляризації, очевидно, повільніші порівняно з пружною поляризацією (див. табл. 1.1). Справді, система **пружно** зв'язаних зарядів (після вимикання електричного поля) повертається у свій рівноважний (неполяризований) стан за дуже малий час: $10^{-12} \dots 10^{-16}$ с. Навпаки, за **теплової** поляризації відбувається *термоелектродифузія* «напіввільних» електронів або іонів через потенціальні бар'єри. Очевидно, що такий термоактивований процес перебігає порівняно повільно: за час $10^{-2} \dots 10^{-9}$ с. Важливо, що час теплової релаксації сильно залежить від температури, яка характеризує інтенсивність теплового руху.

Порівняння *концентрацій* «структурних одиниць» (електронів, іонів, атомів, диполів) для різних механізмів поляризації та їх *середнє зміщення* через утворення електричного моменту, а також *діелектричні внески* цих механізмів і *характерні частоти* (обернені часу релаксації), за яких той або інший механізм поляризації вже не встигає встановлюватися внаслідок його інерційності, наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Порівняння параметрів різних механізмів поляризації

Поляризація	Діелектричний внесок	Частота дисперсії, Гц, за $T = 300 \text{ К}$	Концентрація частинок в 1 м^3	Зміщення частинок, нм
Пружна: електронна; іонна; дипольна	2...16 1...1000 10...100	$10^{16} \dots 10^{15}$ $10^{14} \dots 10^{12}$ $10^{13} \dots 10^{12}$	10^{28} 10^{28} 10^{27}	10^{-6} 10^{-4} 10^{-3}
Теплова: електронна; іонна; дипольна	$10^{-3} \dots 10^3$ $10^{-3} \dots 10^3$ $10 \dots 10^3$	$10^5 \dots 10^{10}$ $10^4 \dots 10^7$ $10^6 \dots 10^9$	10^{25} 10^{25} 10^{27}	1 1 1
Міграційна: електронна; іонна; макродипольна	$10 \dots 10^4$	$10^{-3} \dots 10^3$	10^{25}	10^6
Електромеханічна	$10^{-1} \dots 10^4$	$10^5 \dots 10^8$	—	—
Електрокалорична	$10^{-1} \dots 10^2$	$10^{-4} \dots 10^{-1}$	—	—

Найбільше (макроскопічне) переміщення зв'язаних зарядів відбувається за **міграційної поляризації**, характерної для деяких активних діелектриків (поляризованих текстур). *Нагромадження електричних зарядів* на межах неоднорідностей (наприклад, кристалітів, шарів, пор, вкраплень) зумовлює **об'ємно-зарядну** поляризацію. Такий об'ємний заряд істотно підвищує електричну ємність електричного конденсатора, що містить неоднорідний діелектрик. Але міграційну поляризацію не можна вважати мікроскопічним механізмом поляризації, і тому діелектричну проникність, розраховану за ємністю і геометричними розмірами конденсатора, називають *ефективною* $\epsilon_{\text{еф}}$.

У п'єзоелектриках і піроелектриках (кераміці) у повільній міграційній поляризації беруть участь великі дипольні групи – **домени** різної орієнтації й різного розміру, переполіаризація яких також описується $\epsilon_{\text{еф}}$.

Експериментально можна відокремити один механізм поляризації від іншого. Частотну залежність діелектричних внесків від міграційної $\epsilon_{\text{еф}} = \epsilon_{\text{мігр}}$ і теплової релаксаційної поляризацій показано на рис. 1.4, в. За високої концентрації дефектів ці діелектричні внески можуть набагато перевищувати діелектричну проникність бездомішкового («ідеального») кристала $\epsilon_{\text{кр}}$. Однак на підвищених частотах (уже в діапазоні звукових частот) об'ємний заряд не встигає нагромаджуватись і розсмоктуватись, унаслідок чого міграційна поляризація майже зникає, тобто $\epsilon_{\text{мігр}}$ зазнає **дисперсії**.

У частотному інтервалі дисперсії діелектричної проникності неодмінно спостерігається максимум діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$).

Мікроскопічні дефекти структури, що спричиняють теплову поляризацію $\epsilon_{\text{тепл}}$, роблять діелектричний внесок зазвичай до частот $10^5 \dots 10^9$ Гц залежно від температури і типу дефектів. Дисперсія (частотна залежність) $\epsilon_{\text{тепл}}$ також супроводжується максимумом діелектричних втрат.

Різна інерційність механізмів індукованої поляризації дозволяє експериментально розділити їх діелектричні внески за дослідженням властивостей діелектриків у широкому діапазоні частот. Такий метод придатний не лише для виявлення внесків у діелектричну проникність $\epsilon_{\text{еф}}$ об'ємних зарядів або доменних переорієнтацій у п'єзоелектричних текстурах і композитах, але й для дослідження кристалів досконалої структури, де домішки, дефекти й об'ємні заряди майже не впливають на величину ϵ . Дисперсію ϵ визначають фундаментальні механізми поляризації.

У **гомеополярних (атомних) кристалах** зі структурою алмазу (C, Ge, Si), а також у центросиметричних молекулярних кристалах, які не мають структурних диполів, діелектрична проникність визначається тільки *електронною пружною поляризацією*. Цей механізм поляризації майже безінерційний, тому в усьому частотному інтервалі, що використовується в електронній техніці, діелектрична проникність таких кристалів не залежить від частоти. Дисперсія електронного внеску в діелектричну проникність ϵ відбувається лише в діапазоні ультрафіолетових хвиль, що перевищує частоту оптичних коливань. Характер цієї дисперсії – *резонансний*: зі зростанням частоти величина ϵ спочатку підвищується, а потім різко спадає. Оскільки електронна поляризація визначає *оптичні властивості* діелектриків, то її позначають через $\epsilon_{\text{опт}}$.

У **молекулярних кристалах**, структура яких має дипольні моменти, крім електронної поляризації на нижчій частоті додається внесок від *теплової поляризації* зорієнтованих диполів. У цьому разі розглядаються диполі не домішкові, а основні, структурні. Однак, як і у випадку, показаному на рис. 1.4, в, у діапазоні дисперсії ϵ внесок орієнтаційної поляризації диполів $\epsilon_{\text{дип}}$ *плавно знижується*. Такий характер дисперсії ϵ називають *релаксаційним*.

В **іонних кристалах** (не п'єзоелектриках) до електронної пружної (оптичної) поляризації додається іонна пружна поляризація. Такий механізм поляризації також високочастотний, і його дисперсія

спостерігається на *інфрачервоних* частотах близько 10^{13} Гц, тому внесок від іонної поляризації позначають через $\epsilon_{\text{ІЧ}}$. Дисперсія цього діелектричного внеску, на відміну від релаксацийної дисперсії $\epsilon_{\text{дип}}$, є резонансною: з наближенням до власної частоти іонних коливань $\epsilon(\nu)$ спочатку підвищується, потім досягає максимуму і різко спадає, іноді до від'ємних значень $\epsilon(\nu)$.

У монокристалах титанату барію за температури 300 К електромеханічний внесок $\epsilon_{\text{ем}}$ приблизно дорівнює внеску всіх інших (більш високочастотних) механізмів поляризації: на низьких частотах $\epsilon^X \sim 4000$, а після резонансного «вилучення» п'єзоелектричного внеску $\epsilon^x = 2000$. У кристалах KDP за температури 125 К п'єзоелектричний внесок у ϵ^X майже в 100 разів перевищує внески інших механізмів – дипольного й оптичного.

1.1.5. Динамічні властивості пружної і теплової поляризації

Більшість мікрохвильових діелектриків – це іонні кристали. Основними механізмами поляризації таких кристалів є електрично індуковані пружні зміщення зв'язаних заряджених частинок, однак на радіочастотах і навіть мікрохвилях на властивості НВЧ-матеріалів можуть суттєво впливати і механізми теплової (релаксацийної) поляризації.

Пружна поляризація і рівняння Лоренца. Розглянемо динамічні властивості елементарних механізмів поляризації, що дає змогу таким самим методом досліджувати динамічну поведінку окремих п'єзоелементів.

Динамічна поведінка пружних зміщень електронів, іонів або диполів описується *моделлю гармонічного* осцилятора (рис. 1.5, а).

У **полярних кристалах** (зокрема, п'єзоелектричних), крім діелектричних внесків $\epsilon_{\text{опт}}$ та $\epsilon_{\text{ІЧ}}$, діють ще два механізми поляризації: *електромеханічний* $\epsilon_{\text{ем}}$ та *електрокалоричний* $\epsilon_{\text{ек}}$. Електромеханічний внесок у діелектричну проникність характеризується *резонансною дисперсією* $\epsilon_{\text{ем}}$, а електрокалоричний – *релаксацийною*. Зазначені механізми поляризації властиві тільки п'єзо- і піроелектрикам, причому в електричній поляризації бере участь *весь кристал* (або текстура) *як ціле*, тому частота дисперсії $\epsilon_{\text{ем}}$ залежить від геометричних розмірів і форми кристала, а також від його *контактів з навколишнім середовищем*. Експериментальні дані за частотним дослідженням важливих п'єзоелектричних кристалів – титанату барію (BaTiO_3) та дигідрофосфату калію (KDP) для ілюстрації подано на рис. 1.6.

В однодоменному кристалі титанату барію п'єзоелектрична резонансна дисперсія відбувається на частоті близько 1 МГц, в інфрачервоному діапазоні (близько 10^{12} Гц) відбувається дисперсія іонного внеску. У кристалі дигідрофосфату калію також відбувається п'єзодисперсія, а дипольна поляризація релаксаційним чином виключається в діапазоні НВЧ (10^{11} Гц).

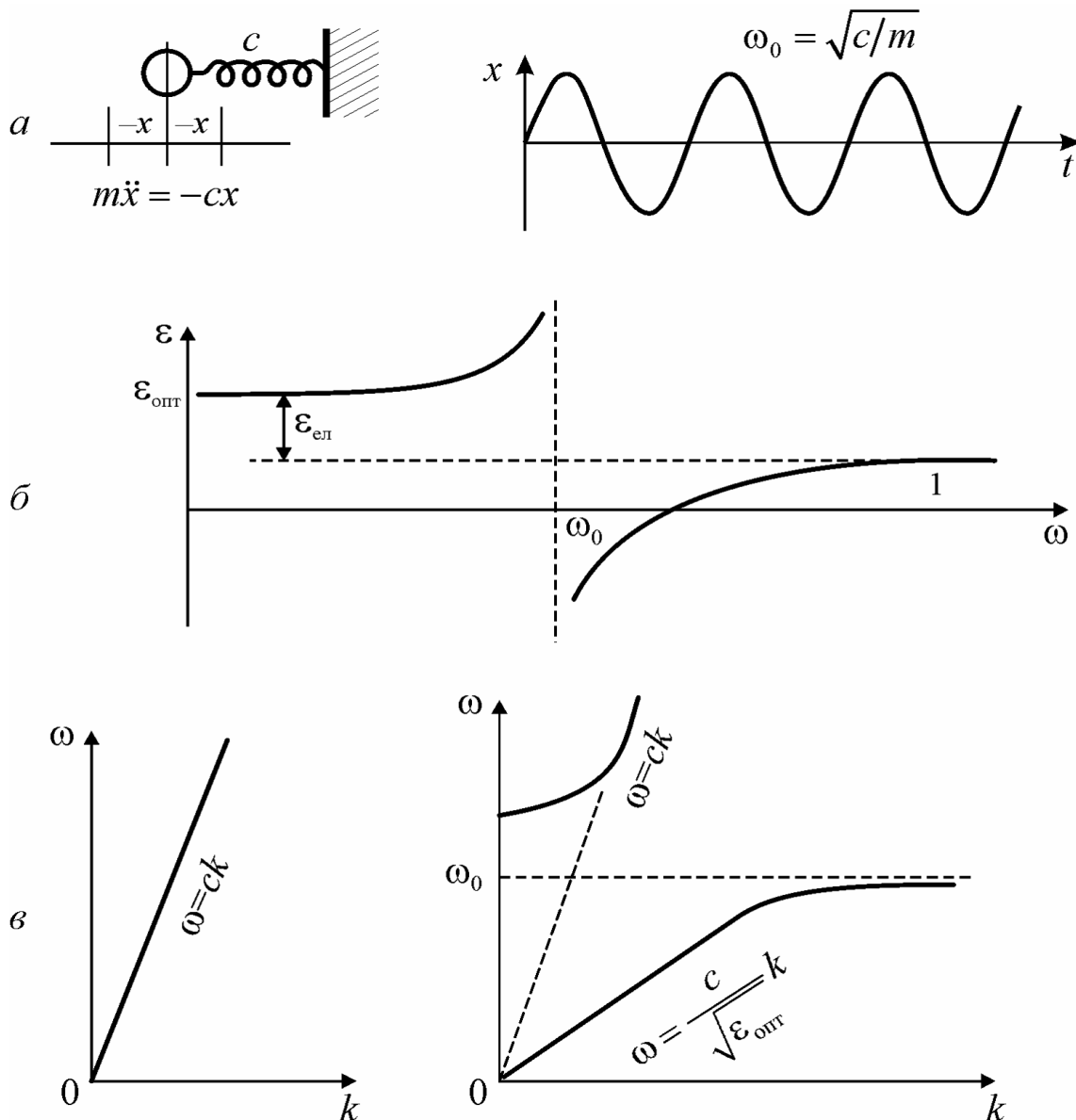


Рис. 1.5. Модель осцилятора і дисперсія електромагнітної хвилі:
 а – найпростіший осцилятор; б – резонансна дисперсія ϵ системи
 осциляторів; в – дисперсія електромагнітних хвиль
 у вакуумі й діелектрику

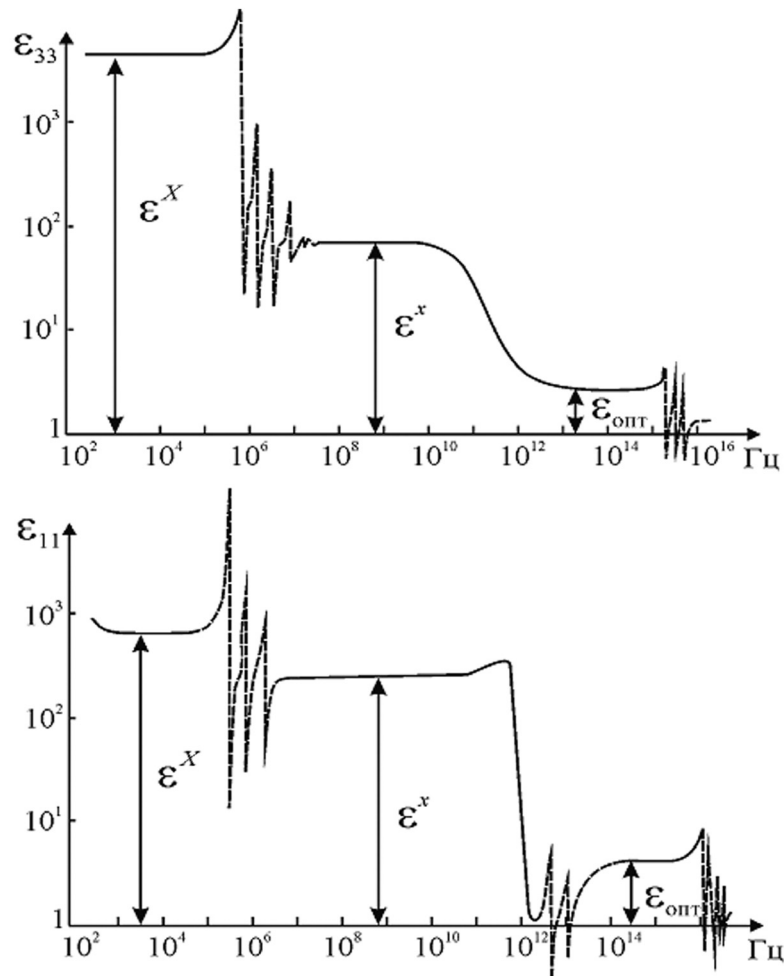


Рис. 1.6. Приклади застосування діелектричних досліджень для аналізу різних діелектричних внесків різних механізмів поляризації у кристалах

У моделі на рис. 1.5, *a* частинка масою m і зарядом q пружно зв'язана з нерухомою основою. У разі вимушеного зміщення частинки з рівноважної позиції на відстань $+x$ або $-x$, зумовленого пружністю «пружини», виникає *повертальна сила*, пропорційна *зміщенню* й спрямована в протилежний бік: $f = -cx$. Параметр c – це коефіцієнт пружності зв'язку, наприклад, зв'язку електрона в атомі, катіона з аніоном або диполя в ґратці. За пружного зміщення сила f зрівноважує силу інерції $m(d^2x/dt^2)$:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -cx. \quad (1.8)$$

Енергія відповідного осцилятора $U = \int cxdx = cx^2/2$, цей вираз описує параболічну потенціальну яму (рис. 1.5, *a*).

Розв'язком рівняння (1.8) є пружні коливання осцилятора: $x = x_0 \cos \omega_0 t$ (або $x = x_0 \sin \omega_0 t$). Загальний розв'язок доцільно подати

у вигляді $x = x_0 e^{i\omega_0 t}$, де x_0 – амплітуда і ω_0 – власна частота коливань осцилятора, $\omega_0 = \sqrt{c/m}$.

Діелектричну проникність можна знайти, якщо розрахувати вимушені коливання осцилятора під дією періодичного електричного поля $E = E_0 e^{i\omega t}$, розв'язавши рівняння

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + cx = q_0 e^{i\omega t}, \quad (1.9)$$

у правій частині якого – сила, що діє на заряди в середовищі з густиною N осциляторів. У такому середовищі поле F відрізняється від прикладеного поля E : $F = E + P/(3\varepsilon_0)$, де P – поляризованість.

Не розглядаючи перехідні процеси, можна знайти частковий розв'язок рівняння (1.9) для *вимушених* коливань N осциляторів в одиничному об'ємі, які характеризують, наприклад, електронну поляризацію діелектрика, тобто рівняння $P(t) = P_0 e^{i\omega t}$:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{cx}{m} = \frac{q}{m} \left(E_0 + \frac{P}{3\varepsilon_0} \right) e^{i\omega t},$$

де $P = Nqx$;

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + \left(\frac{c}{m} - \frac{Nq^2}{3\varepsilon_0 m} \right) P = \frac{Nq^2}{m} E_0 e^{i\omega t};$$

$$P(t) = \frac{Nq^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2},$$

де $\omega_0^2 = (c/m) - (Nq^2/3\varepsilon_0 m)$.

Оскільки $\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_0 E$, можна знайти залежну від частоти діелектричну проникність, яка характеризує пружну поляризацію:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (\omega/\omega_0)^2}; \quad \Delta\varepsilon = \frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m \omega_0^2}. \quad (1.10)$$

Формула (1.10) пояснює частотний хід діелектричної проникності за *резонансної дисперсії*. За низьких частот осцилятори роблять діелектричний внесок $\Delta\varepsilon$ (рис. 1.5, б), який з наближенням до резонансної частоти ω_0 різко зростає. Вище цієї частоти діелектричний внесок від резонансної дисперсії стає від'ємним, а якщо $\omega \gg \omega_0$, досягає нуля. Експериментальні залежності $\varepsilon(\omega)$ у діапазоні резонансної дисперсії більш згладжені, ніж розраховані за формулою (1.10), у якій *не враховано загасання осцилятора*, яке завжди виявляється в експерименті.

Припустимо, що осцилятор (1.9) описує **електронну пружну поляризацію**, яка зумовлює діелектричну проникність на оптичній частоті та за більш низьких частот. Із формули (1.10) випливає, що $\varepsilon_{\text{опт}} = 1 + \varepsilon_{\text{ел}}$. Відповідно до $\varepsilon_{\text{опт}}$ швидкість світла у кристалі сповільнюється; $v_{\text{св}} = c / \sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$, де c – швидкість світла у вакуумі.

Порівняємо наведені на рис. 1.5, в залежності частот фотонів від модуля хвильового вектора $|k| = 2\pi/\lambda$ у вакуумі та кристалі. У вакуумі дисперсії світла немає: $\omega = ck$. У діелектрику на частотах $\omega < \omega_0$ справедливе співвідношення $\omega = ck / \sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$, а в околі $\omega \sim \omega_0$ відбувається дисперсія: спочатку швидкість світла сповільнюється, оскільки $\varepsilon_{\text{опт}}$ збільшується зі зростанням частоти, а потім (уже в області ультрафіолетових хвиль) оптична поляризація запізнюється. На вищих частотах (рентгенівських хвиль і гамма-променів) електромагнітні хвилі вже поширюються у кристалі, як у вакуумі, зі швидкістю світла, оскільки ніякі механізми поляризації на настільки високих частотах уже не встигають установлюватися.

Якщо припустити, що осцилятор (1.9) характеризує **пружну іонну поляризацію** (більш низькочастотну), то в рівнянні (1.10) $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{ІЧ}}$, оскільки іонна поляризація зазнає дисперсії у високочастотному *інфрачервоному діапазоні* частот, причому, як показано на рис. 1.5, в, величина $\varepsilon(\omega)$ містить внесок ще від більш високочастотної електронної поляризації (*оптичний внесок*):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{Nq^2 / (\varepsilon_0 m \omega_{TO}^2)}{1 - (\omega / \omega_{TO})^2}, \quad (1.11)$$

де частота осцилятора ω_{TO} відповідає одній із власних частот іонної кристалічної ґратки.

Іонний (інфрачервоний) механізм пружної поляризації і визначає передусім діелектричну проникність п'єзоелектриків – іонних кристалів, тому цей механізм розглянемо докладніше, з'ясувавши фізичне розуміння резонансної частоти осцилятора ω_{TO} . Так само, як і за електронної поляризації, нижче від цієї частоти ($\omega < \omega_{TO}$) статична діелектрична проникність

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}.$$

Вище від частоти ω_{TO} іонна поляризація запізнюється (відбувається дисперсія діелектричної проникності в діапазоні $10^{12} \dots 10^{14}$ Гц), тому залишається тільки оптична (електронна) поляризація.

Пружна поляризація в іонних кристалах, що зумовлює резонансну залежність діелектричної проникності від частоти, описується

динамічною моделлю кристалічної ґратки. Модель одновимірного **іонного кристала** – ланцюжок із переміжних катіонів і аніонів – показано на рис. 1.7, *a*, на якому виокремлено елементарну комірку з параметром ґратки a .

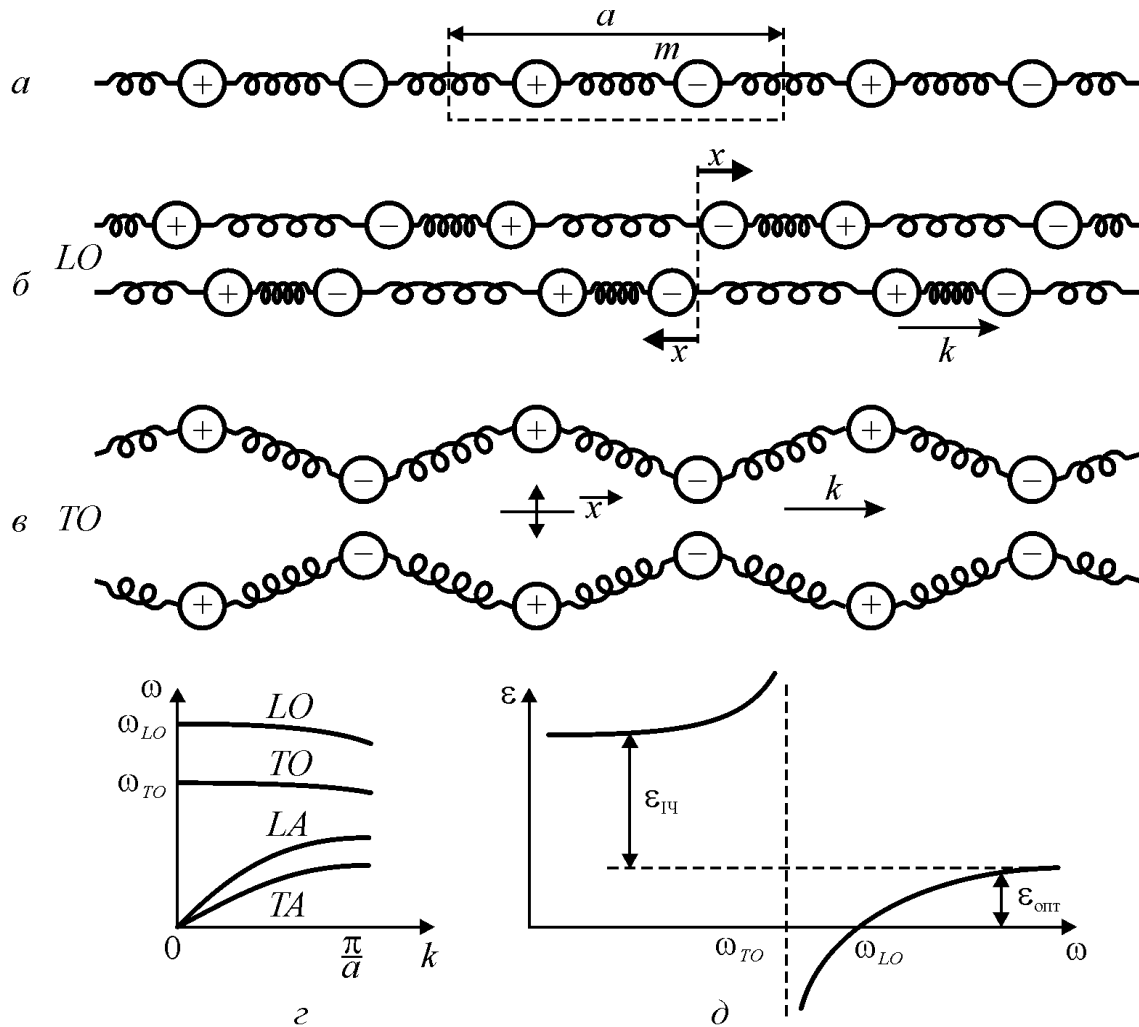


Рис. 1.7. Пружні хвилі в одновимірному іонному кристалі:
a – ланцюжок пружно зв'язаних іонів; *б* – зображення поздовжньої оптичної хвилі в ланцюжку; *в* – зображення поперечної оптичної хвилі в ланцюжку; *г* – закон дисперсії («гілки») оптичних і акустичних хвиль; *д* – частотна дисперсія діелектричної проникності

Відповідні **гілки оптичних** фононних мод LO і TO показано в зоні Брілюена від $k = 0$ до $k = \pi/2$ (рис. 1.7, *г*). Закон дисперсії оптичних фононів зовсім інший, ніж для акустичних фононів. Коли $k \rightarrow 0$ (тобто довжина хвилі $\lambda \rightarrow \infty$), частоти гілок LO і TO не знижуються, як у разі акустичних фононів, а прагнуть до кінцевих значень ω_{LO} і ω_{TO} . Як впливає із залежностей $\epsilon(\omega)$, наведених на рис. 1.7, *д*, діелектрична проникність у діапазоні ГЧ-дисперсії спочатку зростає, а потім різко спадає до від'ємних значень, що

впливає і з моделі осцилятора:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} + \frac{\varepsilon_{\text{ІЧ}}}{1 - (\omega/\omega_{\text{ТО}})^2}. \quad (1.12)$$

Резонансною частотою ІЧ-осцилятора є частота поперечних оптичних фононів $\omega_{\text{ТО}}$; поздовжній частоті відповідає рівність $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{\text{ЛО}}) = 0$. Можна показати, що *діелектричний внесок* іонної пружної інфрачервоної поляризації визначається різницею величин $\omega_{\text{ТО}}$ і $\omega_{\text{ЛО}}$. Підставивши у праву частину рівняння (1.12) $\omega = \omega_{\text{ЛО}}$, а в ліву – $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega_{\text{ЛО}}) = 0$, отримаємо співвідношення

$$\frac{\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}}{\varepsilon_{\text{опт}}} = \frac{\omega_{\text{ЛО}}^2}{\omega_{\text{ТО}}^2}. \quad (1.13)$$

Видно, що чим більша розбіжність $\omega_{\text{ЛО}}$ і $\omega_{\text{ТО}}$, *тим вищий діелектричний внесок* іонної пружної інфрачервоної поляризації. Велика діелектрична проникність багатьох кристалів і текстур (активних діелектриків) пояснюється саме різницею частот поздовжніх і поперечних оптичних коливань $\omega_{\text{ЛО}}$ і $\omega_{\text{ТО}}$ у цих іонних речовинах.

Співвідношення (1.13) дозволяє по-іншому записати дисперсійне рівняння, що характеризує частотну залежність ε за інфрачервоної поляризації. Вилучивши параметр $\varepsilon_{\text{ІЧ}}$ отримаємо

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{опт}} \frac{\omega_{\text{ЛО}}^2 - \omega^2}{\omega_{\text{ТО}}^2 - \omega^2}.$$

Електромагнітні хвилі з частотою $\omega < \omega_{\text{ТО}}$ поширюються в кристалі зі швидкістю у $\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}} + \varepsilon_{\text{ІЧ}}}$, меншою, ніж у вакуумі, де швидкість фотонів дорівнює швидкості світла: $c = k/\omega$. Порівняння залежностей $\omega(k)$ для іонного кристала і для вакууму показане на рис. 1.5, в. У кристалі низькочастотні електромагнітні хвилі *уповільнені*, причому поблизу частоти $\omega = \omega_{\text{ТО}}$ їх уповільнення підсилюється, оскільки величина ε на початку дисперсійної залежності $\varepsilon(\omega)$ збільшується зі зростанням частоти.

Між частотами $\omega_{\text{ЛО}}$ і $\omega_{\text{ТО}}$ діелектричний іонний кристал *відбиває* електромагнітні хвилі (подібно до металу) і в цьому діапазоні частот кристал непрозорий. Прозорість іонного кристала відновлюється на частотах $\omega > \omega_{\text{ЛО}}$, але швидкість світла в кристалі більша, оскільки в такому високочастотному діапазоні вона зумовлена вже тільки оптичним внеском у діелектричну проникність.

Кристали і полікристали – найважливіші матеріали електронної техніки: саме їх використовують у багатьох сучасних акустич-

них, електронних і оптичних приладах. На відміну від типових напівпровідників, у яких переважає ковалентний зв'язок атомів, кристалічні діелектрики, зокрема п'єзо-, піро- і сегнетоелектрики, характеризуються переважно **іонним зв'язком** (хоча здебільшого щодо них не можна нехтувати й іншими видами зв'язків).

Узагальнюючи, можна сказати, що динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням Лоренца:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}, \quad (1.14)$$

де ω_0 – власна частота осцилятора, $\omega_0 = \sqrt{c/m}$, де c – пружна стала; m – маса коливного заряду q ; $\varepsilon_{\text{осц}}$ – діелектричний внесок n осциляторів, $\varepsilon_{\text{осц}} = \varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) = nq^2/\varepsilon_0 c$; Γ – відносне загасання, $\Gamma = \lambda/\omega_0$, де λ – константа «тертя», зумовлена механізмами розсіювання.

Загальні механізми індукованої поляризації (див. табл. 1.1) можуть бути конкретизовані за динамічними моделями (рис. 1.8), при цьому пружне зміщення структурних одиниць кристала зумовлює оптичну, інфрачервону й електромеханічну поляризацію. Їх поєднує пружна оберտальна сила як відгук на зовнішній (поляризувальний) вплив і приводить відповідно до моделі дисперсійного осцилятора та резонансної дисперсії діелектричного внеску.

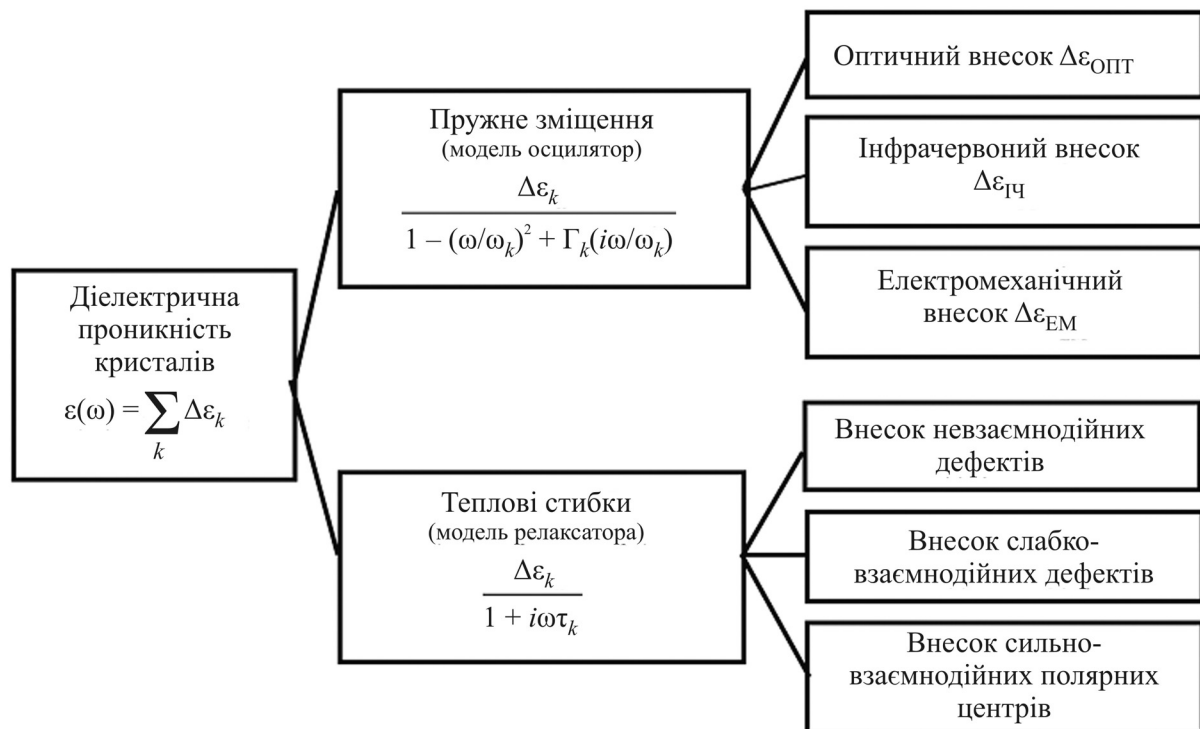


Рис. 1.8. Класифікація різних внесків у діелектричну проникність іонних кристалів

Наразі найбільш високочастотною є дисперсія оптичного внеску $\Delta\epsilon_{\text{опт}}$, а найбільш низькочастотною – дисперсія електромеханічного (п'єзоелектричного) внеску $\Delta\epsilon_{\text{ем}}$. Частота і загасання п'єзоелектричного внеску кристала залежать не лише від його електричних і пружних властивостей, але й від його геометричних розмірів, форми й контактів із навколишнім середовищем.

Динаміка теплової поляризації та рівняння Дебая. Теплові стрибки структурних полярних одиниць кристала (релаксаційна поляризація, див. рис. 1.4) подано за цією класифікацією моделями:

- невзаємодійних полярних дефектів;
- слабковзаємодійних дефектів структури;
- сильновзаємодійних диполів, які зумовлюють, зокрема, фазовий перехід типу «порядок–безпорядок».

В усіх зазначених випадках дисперсія $\epsilon(\omega)$ має **релаксаційний характер поступового зменшення ϵ зі зростанням частоти** відповідно до релаксаційної моделі Дебая.

Для аналізу діелектричного внеску різних механізмів поляризації доцільно розрізнити «швидкі» і порівняно «повільні» поляризаційні процеси, а також електропровідність. Припустимо, що до діелектрика в деякий момент часу t_0 прикладено електричне поле E_0 , яке потім залишається незмінним. Залежність густини струму j , що проходить через такий діелектрик, від часу показано на рис. 1.9. У загальному випадку на наведеній осцилограмі можна виділити три характерних ділянки.

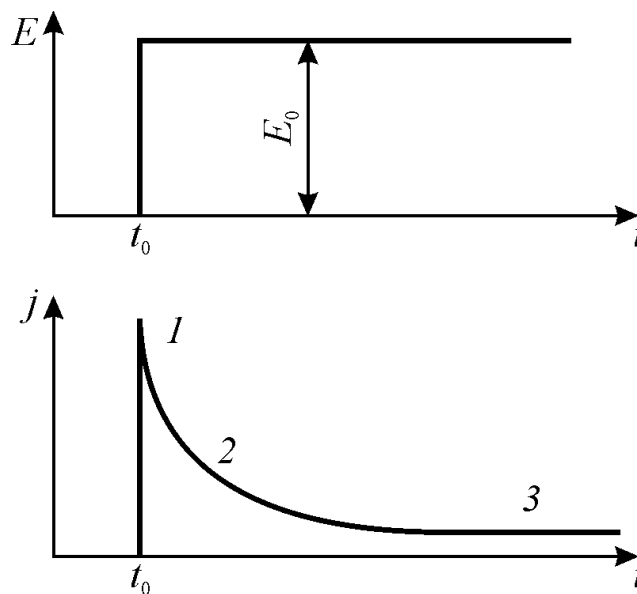


Рис. 1.9. Залежність густини струму, що проходить через діелектрик від часу

У момент прикладання напруги E відбувається різкий і невилучимо швидкий стрибок електричного струму, зумовлений встановленням «швидких» видів поляризації і заряджанням «геометричної ємності». Цей пік струму, що триває протягом дуже малого інтервалу часу, відповідає ділянці 1 на кривій $j(t)$. Потім у діелектриках з тепловою поляризацією спостерігається плавне спадання струму з часом (ділянка 2), при цьому відбувається встановлення «повільніших» видів поляризації. Можна припустити, що «швидкі» процеси поляризації є різними видами пружної поляризації, а «повільні» описуються різними механізмами теплової (релаксаційної) поляризації.

Через певний час струм, що проходить через діелектрик, знижується до незмінної величини, яку називають струмом насичення. Відповідна ділянка (3) характеризує електропровідність, що у діелектриках зазвичай дуже мала, але завжди має скінченну величину. Залежність $j(t)$, яка описує спадання густини струму після миттєвого прикладання до діелектрика постійної напруги, може використовуватися для розрахунку частотної залежності діелектричного внеску і втрат за *змінної напруги*.

Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється згодом порівняно повільно. Час релаксації τ залежить від температури й у нормальних умовах (за 300 K) зазвичай становить $10^{-3} \dots 10^{-10}$ с. У техніці діелектрики використовуються переважно у діапазоні частот $50 \dots 10^{10}$ Гц і саме на цей діапазон припадає власна частота молекулярних релаксаційних процесів.

Отже, небажані для технічного застосування діелектриків частотні й температурні нестабільності ε , а також діелектричні втрати переважно спричиняються саме тепловою поляризацією. Об'ємно-зарядна поляризація як ще повільніший механізм спричиняє нестабільність ε і втрати на інфранизких частотах, а пружна поляризація в зазначеному вище частотному діапазоні встановлюється майже миттєво і на залежність $\varepsilon'(\omega, T)$ та на величину $\varepsilon''(\omega, T)$ майже не впливає.

Отже, саме «повільні» процеси поляризації показано ділянкою 2 на рис. 1.9, тому розглянемо саме цю ділянку загальної залежності $j(t)$, нехтуючи провідністю 3 і не враховуючи «швидкі» поляризаційні процеси 1. Якщо до діелектрика в момент часу t_0 прикласти постійне електричне поле E_0 , то зміна поляризації згодом буде описуватися виразом

$$P(t) = n_0 \alpha_T E_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right],$$

де α_T – поляризованість електронної, іонної або дипольної *теплової*

поляризації; n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у цій поляризації. Оскільки поляризованість P дорівнює густині поверхневого заряду, а струм є зміною цього заряду в часі, то

$$j_2 = \frac{d\rho_{\text{п}}}{dt} = \frac{dP}{dt} = \frac{n_0\alpha_{\text{т}}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E_0. \quad (1.15)$$

Індекс 2 у формулі (1.15) вказує на те, що розглядається тільки ділянка 2 на кривій $j(t)$, а інші процеси не враховуються.

З формули (1.15) можна визначити аналітичний закон зміни густини струму з часом у результаті встановлення «повільних» процесів поляризації:

$$j(t) = \frac{n_0\alpha_{\text{т}}}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} E,$$

де n_0 – концентрація частинок, що беруть участь у поляризації (діполів, іонів, електронів); $\alpha_{\text{т}}$ – їх поляризованість. Із рівнянь (1.12)–(1.14) з урахуванням швидких процесів поляризації, що дають діелектричний внесок $\varepsilon(\infty)$, можна отримати загальну формулу, відому в літературі як *дисперсійна формула Дебая*:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.16)$$

в якій $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ є діелектричним внеском від теплової (релаксаційної) поляризації. Розділяючи дійсну та уявну частини діелектричної проникності, отримаємо:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (1.17)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (1.18)$$

Рівняння (1.17) та (1.18) описують частотну залежність обох параметрів. На низькій частоті $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а на високій $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$, причому на частоті $\omega = 1/\tau$ діелектричний внесок теплової поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ знижується вдвічі (рис. 1.10, а).

З формули для $\varepsilon''(\omega)$ випливає, що $\varepsilon'' \rightarrow 0$ як на досить низьких частотах (за яких тепла поляризація цілком устигає встановитися), так і на високих частотах (коли цей механізм поляризації цілком запізнюється). При цьому $\varepsilon''(\omega)$ має **максимум** на частоті $\omega = 1/\tau$, тобто саме тоді, коли діелектричний внесок зменшується з підвищення частоти у два рази (рис. 1.10).

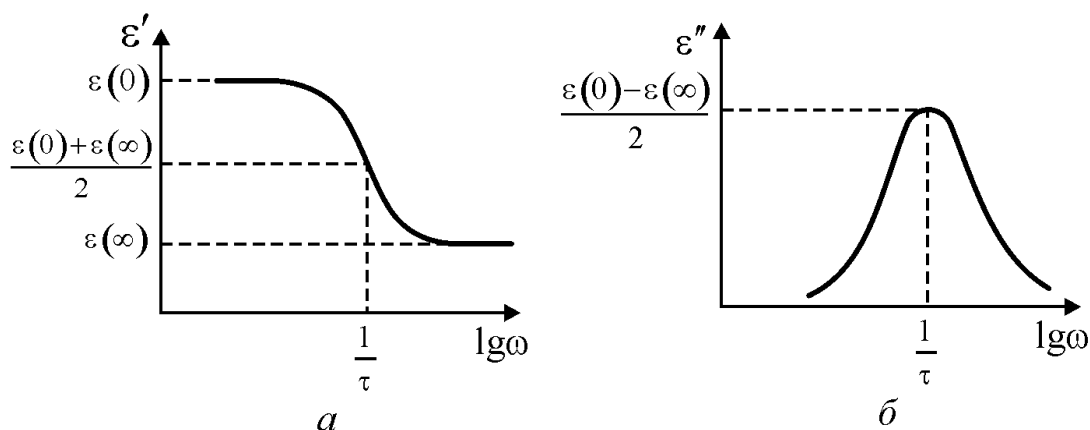


Рис. 1.10. Дисперсія діелектричної проникності в діелектриках з тепловими механізмами поляризації

1.1.6. Механізми діелектричних втрат у п'єзоелектриках

П'єзоелектрики зазвичай досліджують і використовують у змінних електричних, механічних і теплових полях, тому важливо знати, як проявляються різні механізми поглинання електромагнітної енергії в динамічному режимі. Динамічні властивості *пружної теплової поляризації* було докладно розглянуто вище – як частотні залежності діелектричної проникності. Але на них не завжди були показані важливі характеристики – частотна залежність діелектричного поглинання енергії (втрат).

Механізми діелектричних втрат різні, оскільки в одному випадку дисперсія діелектричної проникності $\varepsilon(\omega)$ *резонансна* й має максимум та мінімум у залежності $\varepsilon'(\omega)$, а в другому випадку ця дисперсія – *релаксаційна*, що характеризується поступовим зниженням $\varepsilon'(\omega)$ у діапазоні дисперсії. В обох випадках у діапазоні дисперсії спостерігається максимум втрат $\varepsilon''(\omega)$.

Діелектричні втрати, що характеризують перетворення частини електричної енергії в теплову, – важливий електрофізичний параметр діелектрика. Величина цих втрат, а також залежність їх від частоти і температури свідчать про ті або інші особливості механізму поляризації.

Діелектричні втрати зазвичай значно змінюються після введення в діелектрик різних домішок. У твердих діелектриках залежно від концентрації домішок або структурних дефектів величина діелектричних втрат може змінюватися в десятки й сотні разів, у той час як зміна величини ε може бути порівняно невеликою. Отже, діелектричні втрати є чутливим індикатором зміни структури діелектрика. Вивчення діелектричних втрат і їх залежності від дефектів

структури діелектрика та різних чинників (температури, напруженості й частоти електричного поля та ін.) становить значний інтерес для сучасної техніки і фізики діелектриків.

Тангенс кута діелектричних втрат. Величина діелектричних втрат здебільшого характеризується *тангенсом кута втрат* $\operatorname{tg}\delta$, але особливо зручним параметром для опису залежності діелектричних втрат від частоти є *комплексна діелектрична проникність* $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad \operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (1.19)$$

де $\varepsilon' = \varepsilon$; ε'' – коефіцієнт втрат.

В електротехніці для визначення втрат електричної енергії зазвичай користуються векторною круговою діаграмою, за якою втрати визначають за допомогою кута φ – кута між векторами напруги і струму (рис. 1.11). Але для вираження втрат діелектриків ця характеристика незручна,

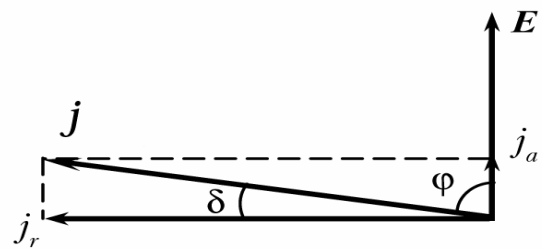


Рис. 1.11. Діаграма, що характеризує тангенс кута втрат

оскільки кут φ дуже мало відрізняється від $\pi/2$, тому діелектричні втрати характеризують кутом δ , що доповнює кут φ до $\pi/2$. Тангенс кута втрат чисельно дорівнює відношенню струму провідності j_a до струму зміщення j_r .

Так само, як і величина ε , $\operatorname{tg}\delta$ – *макроскопічна* характеристика діелектрика. Залежність тангенса кута діелектричних втрат від температури, частоти електричного поля й інших параметрів така ж важлива характеристика діелектриків, як і відповідні залежності діелектричної проникності. Зазначимо, що введення $\operatorname{tg}\delta$ як характеристики втрат має фізичний зміст лише для змінного синусоїдного електричного поля.

В електронних схемах діелектрик часто використовують як електричний конденсатор, який зручно подавати у вигляді ідеальних конденсаторів і резисторів, що імітують діелектричні втрати. Кілька таких еквівалентних схем заміщення показано на рис. 1.12. Властивості такого діелектрика, $\operatorname{tg}\delta$ якого *зменшується* зі зростанням частоти, описує паралельна схема заміщення. Цей випадок характеризує втрати, зумовлені електропровідністю.

Навпаки, *зростанню* $\operatorname{tg}\delta$ пропорційно частоті відповідає послідовна схема заміщення діелектрика із втратами, яка описує поляриза-

ційні втрати. Відповідні залежності показано на рис. 1.12, *а*, де використано напівлогарифмічний масштаб, звичайний для зображення частотних характеристик.

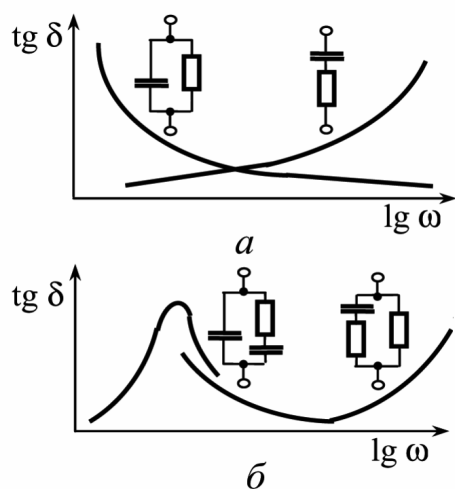


Рис. 1.12. Частотна залежність тангенса кута втрат для різних схем заміщення діелектрика із втратами ідеальними параметрами – конденсаторами без втрат і резисторами

Отже, ту чи іншу схему заміщення для опису властивостей діелектрика обирають за його частотними характеристиками. Частотна залежність $\operatorname{tg} \delta$ багатьох діелектриків складніша від зображеної на рис. 1.12, *а*. Ускладнюючи схему заміщення – комбінуючи різні з'єднання конденсатора та резистора (рис. 1.12, *б*), – можна отримати майже повний збіг характеристики схеми заміщення і реально спостережуваної залежності $\operatorname{tg} \delta(\omega)$.

Класифікація мікроскопічних механізмів втрат. Природа поглинання електромагнітної енергії в діелектрику може бути різною (рис. 1.13). Найпростіший механізм втрат – *розсіювання носіїв заряду*, що беруть участь в електропровідності. За рахунок електричного поля заряджена частинка або диполь набуває енергію і втрачає частину цієї енергії, взаємодіючи з іншими частинками.

Цей механізм певною мірою властивий всім діелектрикам: газам, рідинам та кристалам. Розсіювання носіїв заряду під час співударень з атомами і молекулами (в неупорядкованих середовищах) і їх розсіювання на коливаннях ґратки та дефектах (у кристалах) – найважливіший механізм перетворення електричної енергії в теплову в провідниках і напівпровідниках.

Специфічний механізм втрат у діелектриках – **поляризаційні втрати**, оскільки поляризація діелектрика у змінному електричному полі завжди супроводжується дисипацією електричної енергії, бо кожен нестаціонарний процес у реальній речовині деякою мірою термодинамічно необоротний. Щоправда, за деяких частот поляризаційні втрати бувають дуже малі, але все-таки не дорівнюють нулю.

Механізми діелектричних втрат у змінному електричному полі можна конкретизувати лише для вивчення динамічних властивостей електричного відгуку (поляризації й електропровідності), при цьому треба враховувати кінетичні властивості молекул і атомів діелектрика.

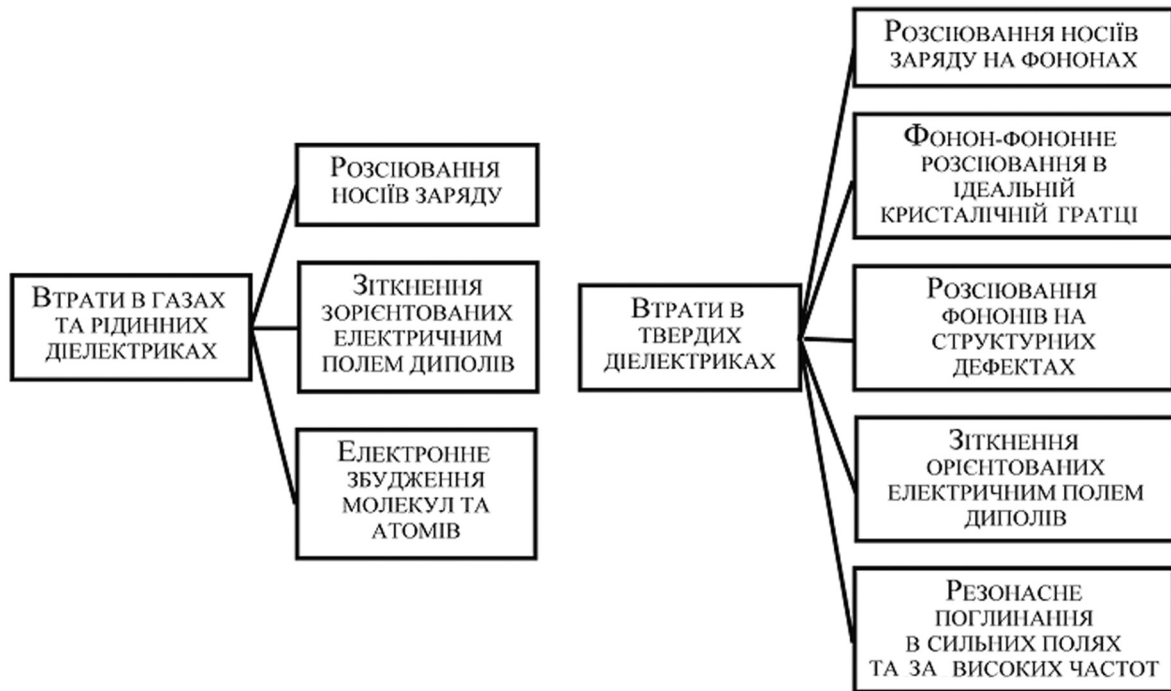


Рис. 1.13. Класифікація механізмів діелектричних втрат

Діелектричні втрати на електропровідність. Під час напрямленого переміщення електричних зарядів у зовнішньому електричному полі (дрейфу або дифузії) носії заряду на шляху вільного пробігу набувають від електричного поля енергію. Набута енергія втрачається внаслідок «зіткнень» – взаємодій з молекулами й атомами речовини, що перебувають у стані теплового руху. Віддаючи енергію під час зіткнень, носій заряду збільшує інтенсивність хаотичного руху частинок, а отже, й підвищує температуру діелектрика. Через це електропровідність збільшує значення коефіцієнта втрат ε'' , тангенса кута втрат $\tan \delta$ і потужність розсіювання енергії p в одиниці об'єму діелектрика.

Наведені параметри залежать тільки від густини активного струму, що проходить через діелектрик. Із відповідних формул, наведених у табл. 1.2, випливає, що електропровідність позначається на величині $\tan \delta$ та коефіцієнті втрат ε'' здебільшого за низьких частот: ці обидва параметри спадають залежно від частоти як $1/\omega$. У цьому разі питома потужність втрат від частоти не залежить, оскільки зводиться до питомої потужності втрат за постійної напруги ($p = aE^2$). Отже, зниження ε'' і $\tan \delta$ зі зростанням частоти не означає зменшення тепловиділення в діелектрику, оскільки параметр p прямо пропорційний частоті ω .

Таблиця 1.2

Основні формули, що описують різні механізми втрат

Механізм втрат	Безінерційна електропровідність	Теплова поляризація (модель релаксатора)	Пружна поляризація (модель осцилятора)
$\varepsilon'(\omega)$	$\varepsilon(\infty) = \varepsilon$	$\varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\varepsilon(\infty) + \frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)][1 - (\omega/\omega_0)^2]}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + \Gamma^2 (\omega/\omega_0)^2}$
$\varepsilon''(\omega)$	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)][1 - (\omega/\omega_0)^2]}{[1 - (\omega/\omega_0)^2]^2 + \Gamma^2 (\omega/\omega_0)^2}$
$\operatorname{tg} \delta(\omega)$	$\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon \omega}$	$\frac{[\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)] \omega \tau}{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)} \quad (\omega < \omega_0)$
$p(\omega)$	$E^2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta = \sigma E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$	$\varepsilon_0 \varepsilon'' \omega E^2$
$\varepsilon''_{\max}(\omega)$	—	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2} \quad (\omega < 1/\tau)$	$\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)} \quad (\Gamma < 1)$

Частотні характеристики розглянутих параметрів (наведених у табл. 1.2) показано на рис. 1.14, *a*. Діелектрична проникність, зумовлена (якщо немає інших механізмів поглинання, крім електропровідності) тільки швидкими процесами поляризації, $\varepsilon = \varepsilon(\infty)$, і не залежить від частоти. Як $\operatorname{tg} \delta$, так і ε'' зі зростанням частоти зменшуються, однак величина питомої потужності втрат p при цьому постійна.

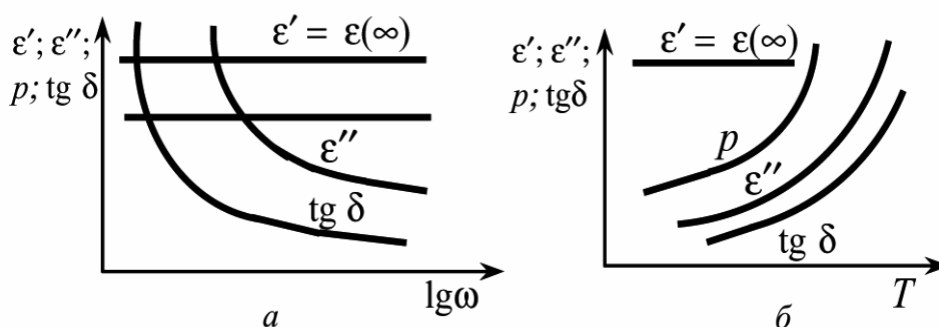


Рис. 1.14. Частотна (*a*) й температурна (*б*) залежності основних параметрів діелектрика, в яких переважають втрати провідності

Температурні залежності цих параметрів за умови переважання електропровідності показано на рис. 1.14, *б*. Усі вони експонент-

ціально зростають з підвищенням температури, оскільки за цим законом змінюється і провідність. Видно, що електропровідність сильно впливає на $\operatorname{tg}\delta$ і ε'' за **високих температур та низьких частот**. За низьких температур та досить високих частот внеском електропровідності в діелектричні втрати можна знехтувати.

Діелектричні втрати за теплової поляризації. Теплова поляризація по суті зводиться до електродифузії, за якої заряди (або диполі) нагромаджуються в локалізованих станах (переорієнтовуються). Зумовлена тепловим рухом поляризація встановлюється відносно повільно (див. розділ 3). Час релаксації теплової поляризації залежить від температури й у нормальних умовах (за температури 300 К) становить зазвичай $10^{-3} \dots 10^{-10}$ с. Саме такий діапазон частот збігається з діапазоном використання діелектриків у електротехніці й електроніці (50 Гц...100 ГГц). Тому теплова поляризація якраз і спричиняє небажані діелектричні втрати у більшості випадків технічного використання діелектриків. Пружна (деформаційна) поляризація – надто швидкий процес, щоб впливати на втрати в діапазоні частот 50 Гц...100 ГГц, проте міграційна (об'ємно-зарядна) поляризація являє собою більш повільний механізм і призводить до нестабільності $\varepsilon(\omega, T)$ і втрат за інфранизьких частот ($10^{-3} \dots 10^2$ Гц).

Діелектричний внесок як релаксаційної, так і міграційної поляризації залежить від частоти й описується рівнянням Дебая:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.20)$$

де $\varepsilon(0)$ і $\varepsilon(\infty)$ – величини діелектричної проникності відповідно за нижчої і вищої частот порівняно з частотою дисперсії $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$, де τ – час релаксації. Основні параметри, що характеризують релаксаційні втрати, показано на рис. 1.15. За ними можна проаналізувати частотну залежність параметрів ε' , ε'' і $\operatorname{tg}\delta$. За низької частоти ($\omega \rightarrow 0$) діелектрична проникність $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) $\varepsilon' = \varepsilon(\infty)$. Якщо частота $\omega = 1/\tau$, діелектричний внесок $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ зменшується рівно вдвічі (рис. 1.15, а). Немає електропровідності $\varepsilon'' = 0$ як за низьких ($\omega \rightarrow 0$), так і за високих ($\omega \rightarrow \infty$) частот. Легко показати, що $\varepsilon''(\omega)$ має максимум за частоти $\omega = 1/\tau$, тобто за такої частоти, коли внесок $\varepsilon_{\text{рел}}$ знижується вдвічі (рис. 1.15, в).

Частотна залежність $\operatorname{tg} \delta$ також характеризується максимумом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\operatorname{tg} \delta_{\max}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}.$$

Цей максимум спостерігається за трохи більшої частоти, ніж максимум ε'' (рис. 1.15, з).

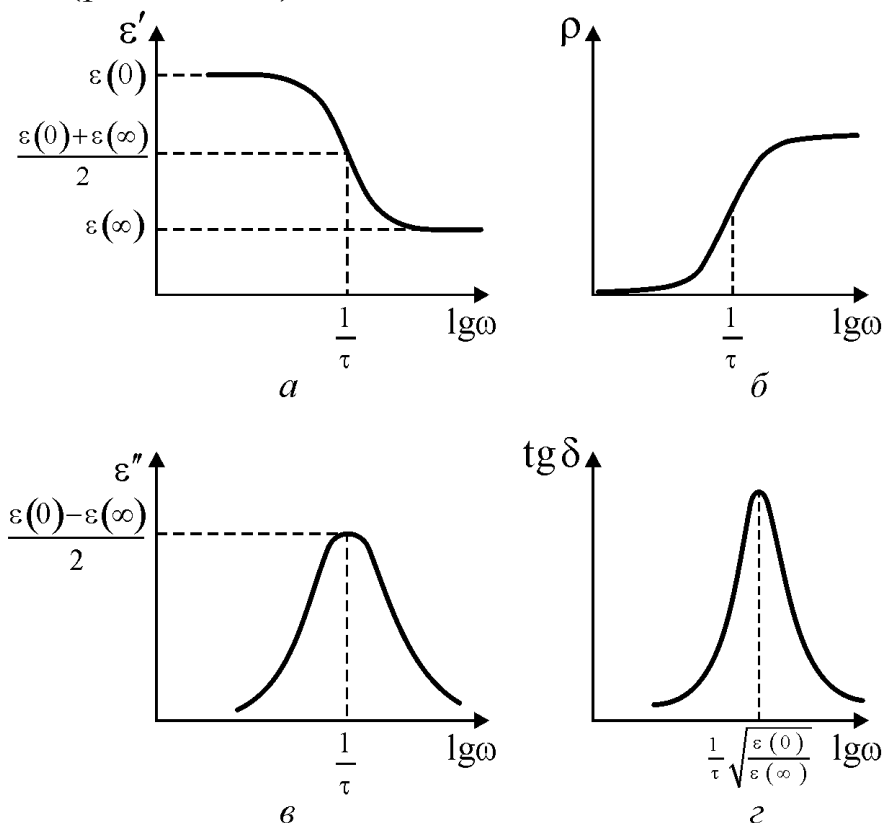


Рис. 1.15. Частотні залежності діелектричної проникності (а), густини поглиненої енергії (б), коефіцієнта втрат (в) та тангенса кута втрат (з), в яких переважають теплові механізми поляризації

Із формули для питомої потужності діелектричних втрат p за релаксаційної поляризації (табл. 1.2) випливає, що за низьких частот, коли релаксаційна поляризація встигає встановитися в часі, діелектричні втрати майже не виявляються. Якщо частота дисперсії $\omega = 1/\tau$, то $p = 0,5gE^2$, де параметр $g = \alpha_{\tau}\tau\varepsilon_0$ – реактивна провідність. За високих частот, коли $\omega\tau \gg 1$, втрати досягають максимального значення, що дорівнює gE^2 , і далі від частоти не залежать (рис. 1.15, б). Отже, хоча релаксаційна поляризація запізнюється і вже не робить діелектричного внеску, питома потужність втрат від релаксаційних процесів залишається максимальною. Тому, наприклад, для розроблення високо- та низькочастотних діелектриків внесення домішок і дефекти структури, що зумовлюють низькочас-

тотну релаксацію, у край небажані, оскільки вони, помітно не впливаючи на величину ϵ , істотно збільшують втрати.

Частотну залежність діелектричного внеску релаксаційної поляризації показано на рис. 1.15, *а*. Більш повний аналіз дає змогу отримати також і температурні залежності $\epsilon'(T)$ й $\epsilon''(T)$ з урахуванням температурної залежності діелектричного внеску:

$$\epsilon(0) - \epsilon(\infty) = \frac{K}{k_B T}, \quad (1.21)$$

де K – стала Кюрі, а також з урахуванням температурної залежності часу релаксації τ :

$$\tau = \frac{e^{\frac{U}{k_B T}}}{2\nu_d},$$

де U – потенціальний бар'єр, подоланий зарядженими частинками під час теплових стрибків; ν_d – частота коливань частинок; k_B – стала Больцмана.

Температурна зміна комплексної діелектричної проникності за теплової поляризації характеризується різко несиметричним максимумом на залежності $\epsilon'(T)$ і майже симетричним максимумом на кривій $\epsilon''(T)$ (рис. 1.16). Ці максимуми спостерігаються тоді, коли $\omega\tau = 1$. Отже, положення температурних максимумів у залежностях $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ за релаксаційної поляризації визначається частотою вимірювань ω . Залежність $\text{tg}\delta(T) = \epsilon''/\epsilon'$ аналогічна залежності $\epsilon'(T)$.

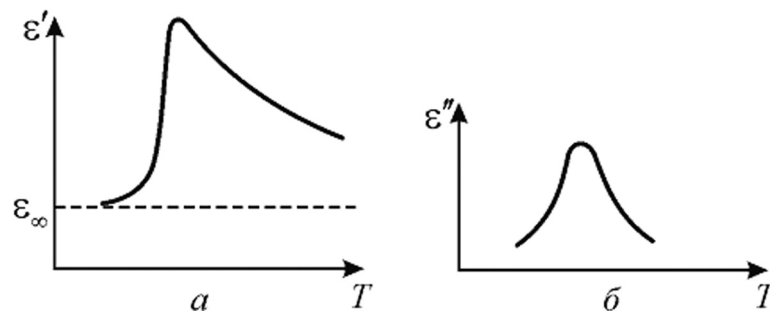


Рис. 1.16. Температурна залежність ϵ' і ϵ'' для діелектрика з механізмом поляризації, зумовленим тепловим рухом частинок

Оскільки зі зростанням температури час релаксації зменшується, то **зі зростанням частоти максимуми $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ зрушуються у бік вищих температур** (рис. 1.17).

Частотні і температурні залежності діелектричної проникності та втрат взаємопов'язані. Експериментальними дослідженнями вста-

новлено, що у багатьох діелектриках на характер кривих $\operatorname{tg}\delta(T)$ істотно впливає провідність. Вплив провідності особливо помітний за низьких частот і високих температур.

Частотні та температурні залежності $\epsilon(T)$ й $\operatorname{tg}\delta(T)$ для діелектриків, у яких помітно виявляється не лише теплова поляризація, але й електропровідність, показано на рис. 1.17. Втрати, зумовлені провідністю, у формулах для коефіцієнта втрат і тангенса кута діелектричних втрат можна врахувати за допомогою співвідношень, наведених у табл. 1.2.

Експериментальне дослідження залежностей $\epsilon(T)$ і $\operatorname{tg}\delta(T)$, проведене на декількох фіксованих частотах в області релаксації, так само, як і дослідження частотних характеристик $\epsilon(\omega)$ й $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ за різних температур, може бути основою для визначення висоти потенціального бар'єра U , подоланого електронами, іонами або диполями у процесі встановлення теплової поляризації. Для такого розрахунку можна використовувати будь-яку пару кривих, наведених на рис. 1.17, однак методично найзручніше застосовувати для цього **температурні залежності $\operatorname{tg}\delta(T)$ на різних частотах**, оскільки частотні дослідження параметрів діелектриків більш трудомісткі порівняно з температурними. Для вимірювання $\epsilon(\omega)$ й $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ у широкому діапазоні частот потрібний набір експериментальних установок і різних за розмірами досліджуваних зразків, тому характеристики $\epsilon(\omega)$ і $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ здебільшого не використовуються для визначення величини потенціального бар'єра U , оскільки аномалії в температурних залежностях ϵ зазвичай невеликі, а частотні залежності ϵ пологі.

Для розрахунку величини потенціального бар'єра U досить визначити температури T_1 і T_2 на частотах ω_1 і ω_2 , за яких спостерігаються максимуми $\operatorname{tg}\delta(T)$. Ці максимуми спостерігаються за умови $\omega_1\tau_1 = \omega_2\tau_2$.

Підставляючи в цю рівність значення τ_1 й τ_2 , маємо

$$\frac{e^{U/kT_1}}{e^{U/kT_2}} = \frac{\omega_2}{\omega_1},$$

звідки для величини потенціального бар'єра отримуємо такий вираз:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (1.22)$$

Теорія релаксаційної поляризації добре підтверджується експериментально.

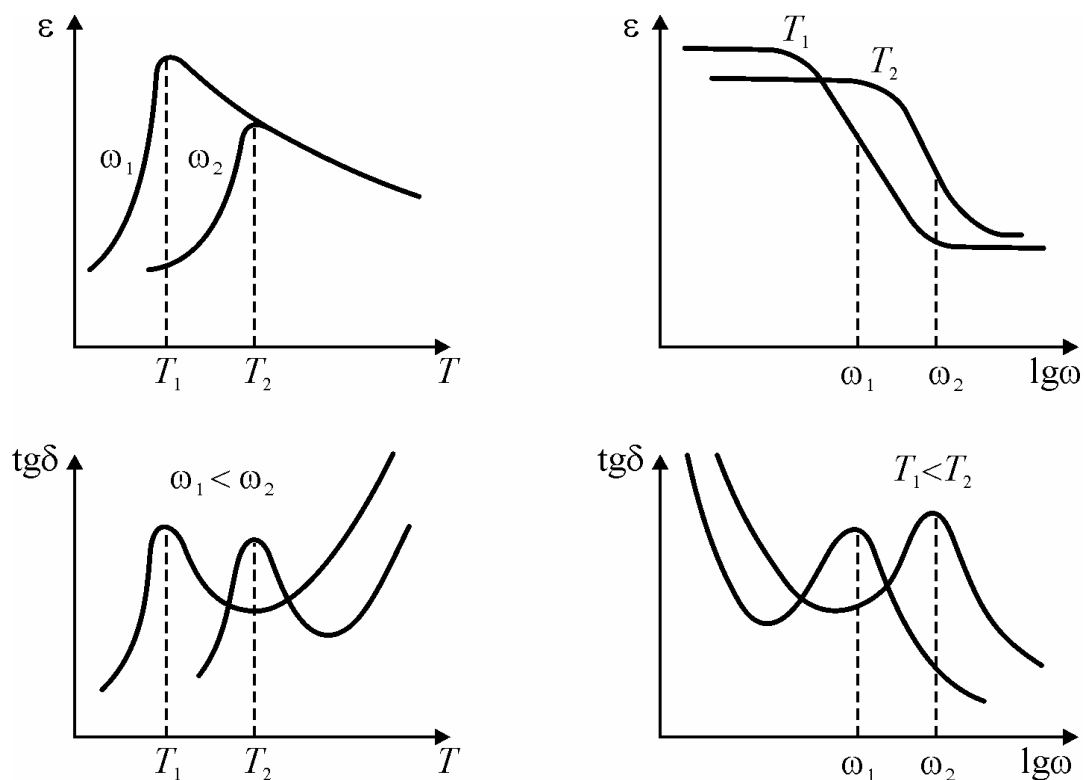


Рис. 1.17. Залежність ϵ і $\text{tg}\delta$ від температури й частоти в діелектриках з тепловою поляризацією й електропровідністю

Діелектричні втрати за пружної поляризації. Коли електричне поле пружно зміщує електрони в атомі, іони в кристалі або жорстко зв'язані диполі, виникає пружна сила, пропорційна зсуву частинок з рівноважного стану. Ці частинки можуть спричиняти коливання навколо нового рівноважного стану, тому динамічні властивості пружної поляризації описуються рівнянням гармонічного осцилятора, в якому діелектричні втрати враховують введенням коефіцієнта загасання (див. табл. 1.2).

Дисперсія ϵ за пружної поляризації характеризується формулою Лоренца (1.14). Розрахункові параметри для вираження діелектричного поглинання «осциляторного типу» та дисперсії ϵ показано в табл. 1.2, а частотні залежності ϵ' і ϵ'' загасального осцилятора – на рис. 1.18. Значення коефіцієнта втрат $\epsilon''(\omega)$ завжди додатне, тоді як величина ϵ' може бути як додатною, так і від'ємною. За низької частоти (якщо $\omega \ll \omega_0$) як ϵ' , так і ϵ'' збільшуються із зростанням частоти і в разі $\omega \approx \omega_0$ мають максимум.

Із зростанням частоти надалі залежності ϵ' і ϵ'' розрізняються. Після досягнення свого максимального значення величина ϵ' різко зменшується і коли частота $\omega = \omega_2$, стає мінімальною (рис. 1.18, а).

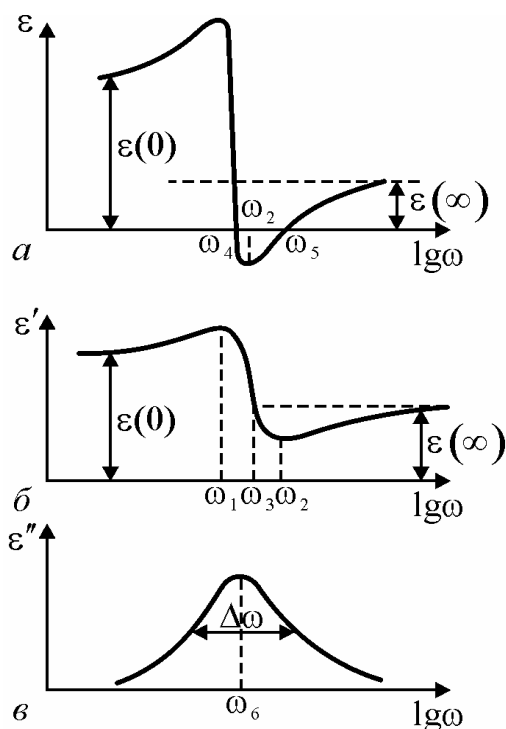


Рис. 1.18. Частотні залежності ε' за різних загасань (a , $б$) та коефіцієнта втрат ε'' ($в$) для діелектрика з резонансною поляризацією за різних параметрів еквівалентного осцилятора

Потім $\varepsilon'(\omega)$ знову збільшується зі зростанням частоти, і за високої частоти ($\omega \rightarrow \infty$) досягає насичення: $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon(\infty)$. Для пружної іонної поляризації кристалів $\varepsilon(\infty) = \varepsilon_{\text{опт}}$, тобто є оптичним внеском електронної поляризації.

Для частот, що визначають максимум і мінімум $\varepsilon'(\omega)$, можна отримати формулу $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$. Коли загасання мале ($\Gamma \ll 1$), стає справедливим наближення $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma/2}$. Максимальні й мінімальні значення діелектричної проникності за частот ω_1 і ω_2 відповідно:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{max}} &= \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 - \Gamma)\Gamma}; \\ \varepsilon_{\text{min}} &= \varepsilon(\infty) - \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(2 + \Gamma)\Gamma}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Діелектричний внесок від резонансної поляризації $\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)$ стає нульовим, коли частота змінного електричного поля дорівнює власній частоті осцилятора ω_0 . Цю частоту на рис. 1.18, б позначено як $\omega_3 = \omega_0$. Може виявитися, що в деякому діапазоні частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ величина $\varepsilon'(\omega) < 0$; цьому сприяють велика діелектрична сила осцилятора й незначне згасання коливань.

На частотній залежності ε'' , як видно на рис. 1.18, в, спостерігається максимум за частоти ω_6 в околі резонансної дисперсії. Якщо загасання досить мале, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Півширину спектральної лінії визначають за різницею частот на рівні $\varepsilon''/2$. У разі невеликого загасання $\varepsilon_{\text{max}} \approx [\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)]/\Gamma$, і півширину визначають відносним загасанням $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральні дослідження зазвичай забезпечують частотну залежність коефіцієнта втрат $\varepsilon''(\omega)$. Частота ω_6 , за якої справджується цей максимум, і півширина кривої $\varepsilon''(\omega)$ дозволяють визначити основні параметри ω_0 і Γ осциляторної моделі дисперсії. Але наведені співвідношення справедливі тільки якщо $\Gamma \ll 1$.

Тангенс кута діелектричних втрат за резонансної поляризації незручна характеристика, оскільки зі зміною знака $\varepsilon'(\omega)$ він також змінює знак, а в точках нулів цієї функції $\operatorname{tg}\delta$ стає нескінченним, тому діелектричне поглинання за резонансної дисперсії ε описують коефіцієнтом втрат $\varepsilon''(\omega)$. Однак для дослідження діелектричних втрат окремо від резонансної дисперсії (якщо $\omega \ll \omega_0$) параметр $\operatorname{tg}\delta$ може виявитись зручним для застосування.

На значення $\operatorname{tg}\delta$ впливають різні процеси розсіювання; значущість обчислення цих внесків виявляється під час дослідження й розроблення надвисокочастотних діелектриків з низькими втратами. Електричне поле високої частоти діє на розміщені поблизу іони (позитивні й негативні). Ці іони зміщуються в протилежних напрямках, збуджуючи в такий спосіб поперечні оптичні (поляризаційні) коливання. Розсіювання енергії цих коливань стимулюється різними механізмами. До втрат передусім призводять будь-які дефекти кристалічної структури (дислокації, іонні вакансії, надлишкові в кристалі іони, межі зерен-кристалітів). Ці дефекти й інші малорухомі («статичні») деформації ґратки зумовлюють *двофононну* взаємодію – розсіювання оптичних фононів на статичних полях деформацій. Це основний механізм надвисокочастотних втрат у реальних іонних кристалах зі структурними дефектами, однак це далеко не єдиний механізм високочастотних втрат: діелектричне поглинання можливе і в ідеальних кристалах через різні фонон-фононні взаємодії, які зумовлені ангармонізмом коливань кристалічної ґратки. Залежно від конкретної структури кристала, його симетрії і температури можуть переважати *трифононні* або *чотирифононні* процеси.

Триффононні взаємодії виникають у результаті «кубічної ангармонічності» коливань: два фонони – по одному з двох різних оптичних мод коливання – породжують фонон у третій (акустичній) моді або один з оптичних фононів розпадається на два акустичні. Зазвичай поперечна низькочастотна мода коливань взаємодіє з двома високочастотними модами, що належать до одного поляризаційного механізму.

Резюме

П'єзоелектрики можуть мати різну структуру – кристали, кераміка, текстури. Найважливішою властивістю п'єзоелектриків є їх здатність до електро механічного перетворення енергії, тому з різноманітних фізичних властивостей для фізики п'єзоелектриків слід виділити, насамперед, їх **електричні властивості**.

1. Вплив на п'єзоелектрики різних полів, механічних сил, теплоти й опромінювань змінює їх електричні властивості, зумовлюючи багато ефектів, спричинених явищем електричної поляризації, тому найважливішою з електричних властивостей діелектриків є їх **поляризація**.

2. Найважливіша характеристика поляризації діелектриків – **діелектрична проникність ϵ** . У кристалах і текстурах необхідно враховувати, що ϵ_{ij} є симетричним тензором другого рангу, й тому внаслідок анізотропії діелектрика значення діелектричної проникності можуть значно відрізнятися в різних напрямках.

3. Для опису поляризації діелектриків у макроскопічній теорії вводиться вектор поляризованості **P**, що чисельно дорівнює електричному моменту одиничного об'єму діелектрика і напрямлений відповідно до особливостей симетрії діелектрика і напрямку електричного поля в діелектрику **E**. В ізотропному діелектрику вектори **P** і **E** колінеарні.

4. Макроскопічне електричне поле в діелектрику в ϵ раз менше, ніж у вакуумі, оскільки воно створюється тільки «вільним» зарядом на електродах – не скомпенсованим виниклою поляризацією, що зв'язує частину повного електричного заряду. Тому вводиться вектор електричної індукції **D**, що характеризує повний заряд на електродах.

5. Вектори **P**, **D** і **E** пов'язані простим співвідношенням, яке можна отримати в макроскопічній електродинаміці усередненням рівнянь Максвелла за фізично нескінченно малим об'ємом і часовим інтервалом. У результаті можуть бути отримані рівняння Максвелла у речовині. Для більшості п'єзоелектриків ці рівняння спрощуються припущенням про те, що в них відносна магнітна проникність $\mu = 1$. З рівнянь Максвелла можна знайти енергію поляризації діелектрика в електричному полі.

6. Індукований електричним полем поляризований стан діелектрика можна описати декількома механізмами пружної, теплової й об'ємно-зарядної поляризації, за яких виникає зсув електронів, іонів або диполів.

7. Пружна (деформаційна) поляризація слабо залежить від температури, а також є найменш інерційним видом поляризації, і тому вона зумовлює високочастотні й оптичні властивості діелектриків.

8. Механізми теплової (релаксаційної) поляризації зумовлені, головним чином, структурними дефектами діелектриків і приводять до дисперсії ϵ та діелектричних втрат на низьких частотах і радіочастотах.

9. Не всі можливі види поляризації однаково часто трапляються в реальних п'єзоелектриках і відіграють однакову роль. Більше того, не можна розглядати різні механізми поляризації зовсім незалежно один від одного – навпаки, розглянуті елементарні механізми можуть впливати один на одного і лише для спрощення їх вивчають як незалежні. Проте у багатьох випадках такий аналіз є досить точним наближенням.

10. Діелектричні втрати становлять ту частину електричної енергії, що переходить у теплоту. Для кількісного опису діелектричних втрат використовуються такі параметри: тангенс кута діелектричних втрат $\operatorname{tg}\delta$, коефіцієнт втрат $\epsilon \cdot \operatorname{tg}\delta$ і питому потужність втрат p .

11. Частотна і температурна залежність діелектричних втрат визначається особливостями фізичних механізмів, що зумовлюють дисипацію електричної енергії в діелектрику. Основні з цих механізмів – провідність та запізнювання теплової поляризації.

12. Частотну залежність діелектричного поглинання зручно описувати **комплексною діелектричною проникністю** $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Запізнювання поляризації приводить не тільки до частотного максимуму втрат, але й до дисперсії ϵ^* . У випадку теплової поляризації частотна залежність ϵ^* описується релаксаційним рівнянням Дебая, а для пружної поляризації – резонансним рівнянням дисперсії Друде–Лоренца.

13. Релаксаційна дисперсія характеризується поступовим зниженням ϵ' з підвищенням частоти для всього спектра (тобто $\partial\epsilon'/\partial\omega < 0$). Резонансна дисперсія має ділянки (або ділянку) спектра, на яких $\partial\epsilon'/\partial\omega > 0$.

1.2. Механічні властивості кристалів і текстур

1.2.1. Тензор механічних напружень

Пружні властивості для п'єзоелектриків так само значущі, як і електричні. Вивчаючи пружні властивості, можна не враховувати атомної (дискретної) структури кристала, обмежившись розглядом кристала як суцільного однорідного середовища (*континуальне наближення*). Цей підхід цілком виправданий до частоти близько 10^{12} Гц, що набагато вища від частот п'єзоелектричних пристроїв, застосовуваних переважно в електроніці (до $5 \cdot 10^{10}$ Гц).

Уявлення про **тензор механічних напружень** для структур різної розмірності можна отримати розглянувши рис. 1.19.

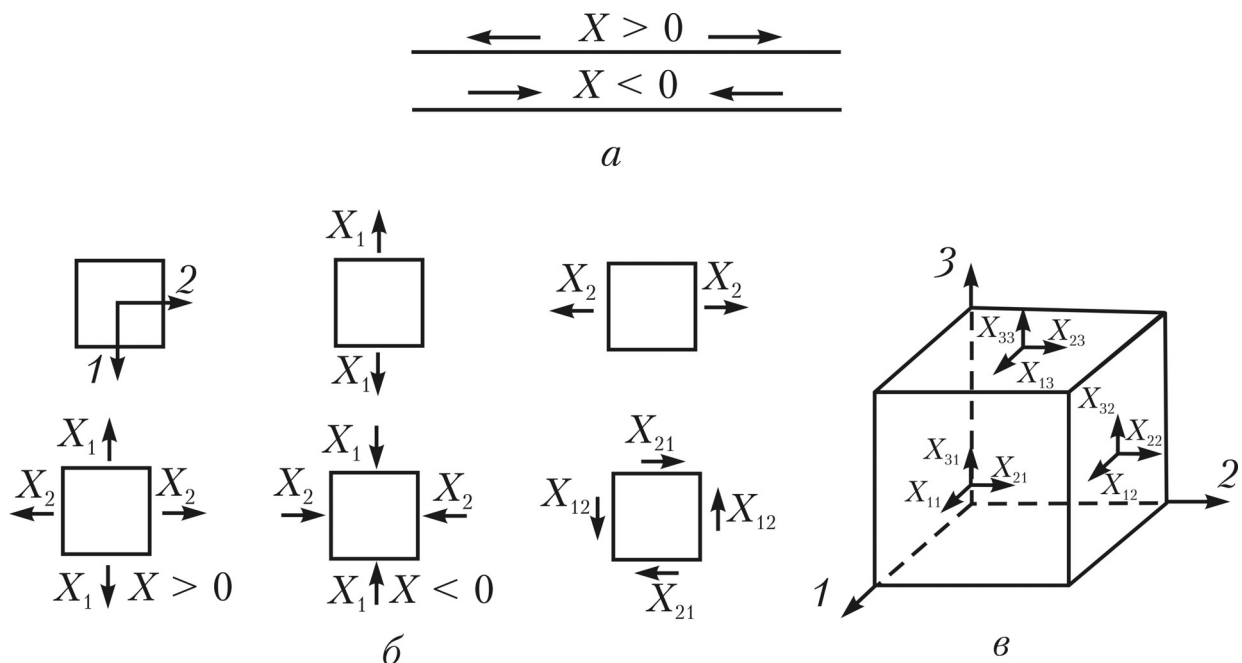


Рис. 1.19. Однорідні механічні напруження в твердому тілі:

a – одновимірна модель; *б* – двовимірна модель; *в* – тривимірна модель

Насамперед розглянемо **одновимірну** структуру. Однорідний протяжний пружний стрижень (одновимірний кристал), на який діє механічне напруження, показано на рис. 1.19, *a*. Механічне напруження – це не вектор і позначається *парою* стрілок, однакових за величиною і протилежних за напрямком, тому механічне *напруження*, на відміну від вектора-сили, не спонукає до механічного руху, і стрижень залишається нерухомим. Напруження прагне або розтягнути стрижень ($X > 0$), або стиснути його ($X < 0$), однак одиниця виміру одновимірного напруження пов'язана з одиницею сили: $[X] = \text{Н/м}^2$ (ньютон).

Одновимірна модель – це не тільки ідеалізація, використовувана тут для спрощення розгляду. Сучасні активні діелектричні матеріали часто застосовують у вигляді «квазіодновимірних» протяжних маленьких кристаликів-кристалітів. Застосовувані в техніці п'єзоелектричні *композити* часто містять орієнтовані п'єзоелектричні стрижні підвищеної жорсткості (кристалічні або керамічні). Отже, «квазіодновимірний» розгляд напруження (рис. 1.19, *а*) має не лише теоретичне, але і практичне значення. Як видно з рис. 1.19, задавати механічні напруження у цьому разі нескладно.

У *двовимірному* кристалі характер напружень дещо ширший. Напруження *стискання-розтягання* на рис. 1.19, *б* показано як незалежні – уздовж двох взаємно перпендикулярних осей (у загальному випадку напруження стискання-розтягання можна розкласти на компоненти по цих осях). Крім того, можуть виникати й особливі *зсувні* напруження – парні сили X_{12} і X_{21} . З умов *рівноваги* (якщо припустити, що переміщення й обертання «квазідвовимірного» кристала не відбувається) впливає рівність $X_{12} = X_{21}$.

У плоскій (*планарній*) моделі одиниця механічних напружень не змінюється: $[X] = \text{Н/м}^2$. Розгляд двовимірного кристала або текстури, як і одновимірного об'єкта, важливий не лише для теорії, але й для практики, оскільки відповідає уявленню про реальні п'єзоелектричні елементи – *плівки*. П'єзоелектричні плівки застосовують для збудження гіперзвукових надвисокочастотних хвиль у кристалах, а також у численних технічних пристроях на *поверхневих акустичних хвилях*. П'єзоелектричні плівки отримують здебільшого методами термічного осадження на підкладки (звичайно на силіцій, захищений оксидом силіцію) за досить високих температур. У результаті плівки, охолодившись до робочих температур, стають *механічно напруженими*, оскільки температурні коефіцієнти підкладки й п'єзоелектрика розрізняються. Проте ці плівки широко застосовують в *акустoeлектроніці*.

На практиці найчастіше використовують об'ємні (*тривимірні*) п'єзоелектричні кристали й текстури. Механічне напруження й у цьому разі визначається силою, прикладеною до одиночної площі, і має розмірність $[X] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$ (паскаль). В теоретичному розгляді можна припустити, що напруження однорідні (однакові в будь-якій точці кристала). Компоненти цих напружень (сили, що діють на протилежні грані куба) зрівноважують одне одного. *Нормальні компоненти* механічних напружень позначають однаковими індексами: X_{11} , X_{22} , X_{33} , які діють уздовж нормалі до поверхні грані куба. Очевидно,

що й на протилежні грані діють такі самі напруження (на рис. 1.19, в їх не показано). Наприклад, якщо напруження типу X_{33} прагне розтягнути куб уздовж осі 3, то й на протилежну грань куба діє таке саме напруження $|X_{33}|$, яке спрямоване у протилежному напрямку й зрівноважує X_{33} , як показано на рис. 1.19, в.

Крім напружень, спрямованих по нормалі до грані, можливі також *зсувні напруження*, спрямовані по дотичній до граней розглянутого куба. Це X_{13} і X_{23} на верхній грані куба (рис. 1.19, в), компоненти X_{31} і X_{21} на передній грані та X_{12} і X_{32} на правій грані куба. Ці напруження також зрівноважені, щоб не виникали обертові моменти (за умовами розгляду моделі).

Названі компоненти механічних напружень утворюють **тензор другого рангу** X_{mn} (як і тензор діелектричної проникності). Однак цей тензор за фізичною суттю відрізняється від тензорів ϵ_{mn} , μ_{mn} і σ_{mn} , структура яких *узгоджується із внутрішньою симетрією кристала*. Тензори діелектричної та магнітної проникності, як і тензор електропровідності – це **матеріальні тензори**, тоді як тензор механічних напружень – **польовий тензор**, що фактично характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

Оскільки зсувні напруження не створюють механічних моментів, то $X_{mn} = X_{nm}$, тобто тензор напружень можна виразити симетричною матрицею

$$X_{mn} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} \end{bmatrix}.$$

Як і тензор ϵ_{mn} , цей тензор характеризується поверхнею другого порядку:

$$X_{11}x^2 + X_{22}y^2 + X_{33}z^2 = 1,$$

де X_{11} , X_{22} і X_{33} – *компоненти* матриці, зведеної до діагонального вигляду. Однак залежно від знаків X_{mn} ця поверхня може бути не тільки еліпсоїдом, але й уявним еліпсоїдом або гіперболоїдом, тоді як характеристична поверхня матеріальних тензорів ϵ_{mn} , μ_{mn} та σ_{mn} – завжди еліпсоїди.

Розглянемо важливі та прості приклади (рис. 1.20) за умови, що всі компоненти тензора X_{ij} зведено до головних осей.

Основними варіантами є:

1) *лінійно-напружений* стан (одновісне напруження), матрицю якого зображено на рис. 1.20, а. Прикладом може служити також рис. 1.19, а, на якому показано розтягування однорідного стрижня;

2) *плоско-напружений* стан (двовісне напруження). Приклад і відповідну матрицю показано на рис. 1.20, б;

3) *об'ємно-напружений* стан (тривісне напруження). Матрицю X_{mn} і приклад показано на рис. 1.20, в;

4) *гідростатичний тиск*, за якого $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск. Приклад й відповідна матриця аналогічні рис. 1.20, в, але напрямки X_{mn} за гідростатичного впливу протилежні показаним на цьому рисунку й усі компоненти напруження однакові;

5) напруження *чистого зсуву* показано на рис. 1.20, г; вісь зсуву перпендикулярна до площини цього рисунка.

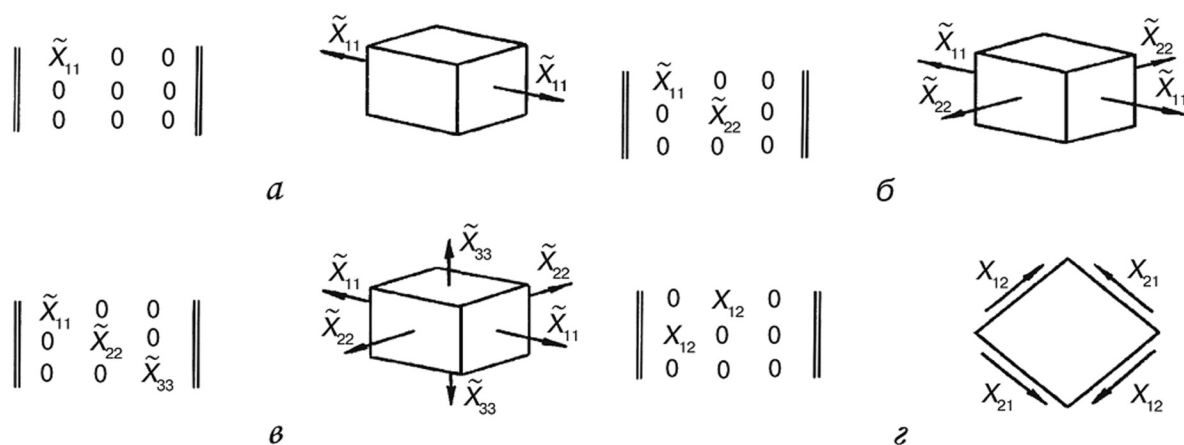


Рис. 1.20. Матричний запис тензора напруги з геометричним поясненням компонентів

1.2.2. Тензор механічних деформацій

У кристалі під дією механічних напружень відбувається **механічна деформація**. Розглянемо деформацію на прикладі **одновимірної моделі** (рис. 1.21). На пружному стрижні OB вибирають початок координат O , відрізок OA довжиною a й малий відрізок AB довжиною Δa . Коли на стрижень діє механічне напруження, він однорідно розтягується (рис. 1.21). Відрізок OA набуває нової довжини $a + u$, а малий відрізок Δa – збільшення Δu . *Відносну деформацію* в будь-якій точці стрижня визначають як граничну:

$$x = \lim \left(\frac{\Delta u}{\Delta a} \right) = \frac{du}{da}; \Delta a \rightarrow 0.$$

Отже, деформація *безрозмірна*. У деяких кристалах під дією збільшуваних напружень перед механічним руйнуванням кристала деформація може досягати значень $x \sim 10^{-2} - 10^{-1}$. У п'єзоелектриках під дією електричного поля, що зростає аж до поля електричного пробою, деформація може досягати $x \sim 10^{-3} - 10^{-4}$.

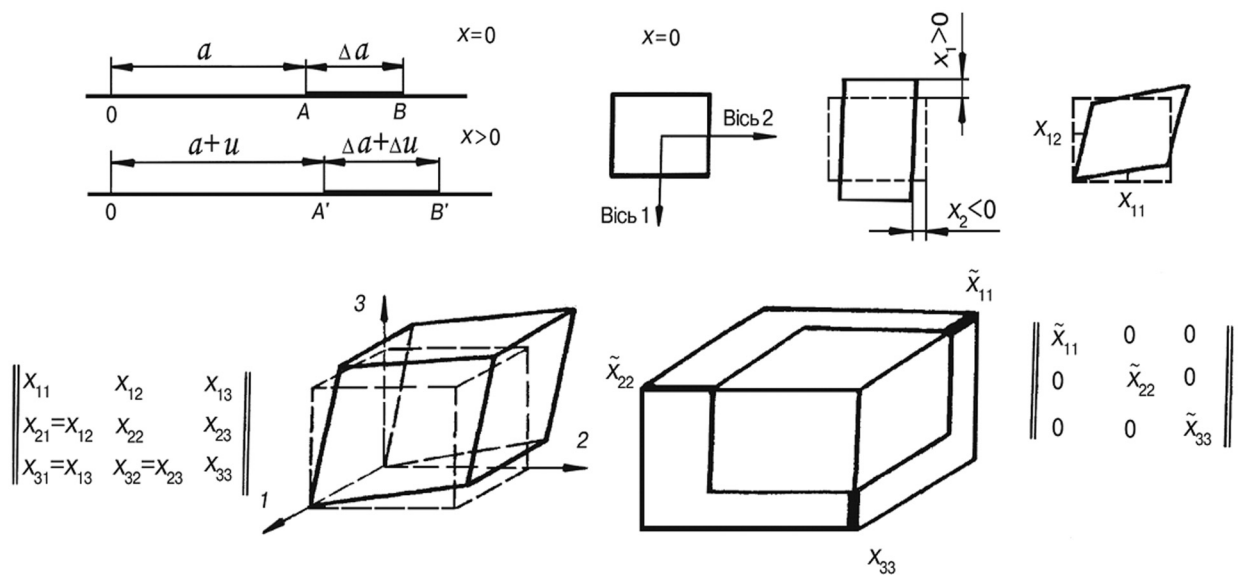


Рис. 1.21. Однорідні механічні деформації у твердому тілі: одновимірна, двовимірна і тривимірна моделі

В одновимірній моделі *лінійна деформація* може бути як деформацією *розтягування* $x > 0$, так і деформацією *стискування* $x < 0$.

Розглянемо **двовимірну** модель рис. 1.21, застосовну, наприклад, для дослідження *плівкових* мікроелектронних приладів. Так само, як і в лінійній моделі, передбачається, що деформація плівки однорідна по всій її площині. Це означає, що після деформації прямі лінії залишаються прямими (не згинаються), а паралельні лінії – паралельними: вони однаково подовжуються (або коротшаються). З розглянутої плоскої моделі видно, що, крім *лінійної* деформації (наприклад, x_1 і x_2), можлива й *кутова* деформація: x_{12} і x_{21} . Можна показати, що *компоненти деформацій утворюють тензор другого рангу* x_{mn} , де $m, n = 1, 2$. Матриця тензора

$$x_{mn} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix}$$

симетрична відносно головної діагоналі: $x_{12} = x_{21}$. Симетричні компоненти матриці визначають *зсувну* деформацію, тоді як компоненти x_{11} і x_{22} являють собою деформацію *стискування-розтягування*.

Загальний випадок – **тривимірна** деформація, що найбільш значуща для вивчення п'єзоефекту (рис. 1.21). Тензор x_{mn} , так само як і тензор механічних напружень, симетричний відносно головної діагоналі. Діагональні компоненти цього тензора x_{mn} ($m = n$) означають деформацію *розтягування-стискування*, тоді як недіагональні члени тензора x_{mn} ($m \neq n$) характеризують різні *зсувні* деформації.

Аналогічно тензору напружень симетричний тензор x_{mn} можна подати поверхнею другого порядку:

$$x_{11}x^2 + x_{22}y^2 + x_{33}z^2 = 1,$$

яка за додатних коефіцієнтів x_{mn} є еліпсоїдом. Зведено до головної діагоналі матрицю x_{mn} та елементарний куб деформацій з ребрами, паралельними трьом головним осям кристала, який відповідає цій матриці, також показано на рис. 1.21. Головні осі відповідають трьом взаємно перпендикулярним напрямкам в елементарній ділянці кристала.

1.2.3. Пружна жорсткість і пружна піддатливість

Прикладені ззовні механічні напруження X пружно й обернено змінюють форму кристала – відбувається його деформація x . За невеликої деформації справджується лінійна залежність:

$$x = sX,$$

де s – **пружна піддатливість**. Це співвідношення називають законом Гука: деформація x збільшується (або зменшується) прямо пропорційно прикладеному механічному напруженню X . Зміни деформації й механічного напруження взаємно обумовлені, тому закон Гука можна записати у вигляді

$$X = cx,$$

де c – **пружна жорсткість**, яку називають також **модулем Юнга**.

Оскільки деформація безрозмірна, а одиниця виміру механічного напруження Н/м², то така сама одиниця зберігається і для пружної жорсткості: $[c] = \text{Н/м}^2 = \text{Па}$ (паскаль). Пружну піддатливість визначають відповідно як $[s] = \text{Па}^{-1}$. Для c і X іноді використовують й інші (позасистемні) одиниці: 1 кілобар = 10⁸ Па, 1 дин/см² = 0,1 Па. Через малість одиниці «паскаль» часто застосовують *гігапаскаль*, що становить 10⁹ Па.

Оскільки x_{mn} та X_{mn} – тензори другого рангу, то в анізотропних кристалах або текстурах можна очікувати, що кожна з дев'яти компонент деформацій x_{kp} може бути індукованою дев'ятьма компонентами тензора напруження X_{kp} :

$$x_{mn} = s_{mnkp}X_{kp}. \quad (1.24)$$

У тензорному поданні x_{mn} являють собою дев'ять рівнянь, права частина яких має по дев'ять членів. Перше з цих рівнянь має вигляд

$$x_{11} = s_{1111}X_{11} + s_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} + s_{1121}X_{21} + \\ + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}.$$

Очевидно, що тензор пружної піддатливості, як і тензор пружної жорсткості, є **тензором четвертого рангу** і має $3^4 = 81$ компоненту. Насправді ж *незалежних* компонент цього тензора набагато менше, тому й тензор напружень, і тензор деформацій *симетричні* та містять навіть у найзагальнішому випадку не по дев'ять, а по шість компонент. Відповідно й тензор s_{mnkp} , і тензор c_{mnkp} симетричні за двома першими і двома останніми індексами:

$$s_{mnkp} = s_{kpmn} = s_{mnpk} = s_{nmpk}.$$

Отже, ці тензори містять не більше ніж по 36 незалежних компонент. У свою чергу, і тензор, що складається із $6 \times 6 = 36$ компонент, теж *симетричний* відносно головної діагоналі відповідної матриці, тому кожний кристал, зокрема й той, який має найнижчу категорію симетрії, містить не більше, ніж 21 незалежну компоненту тензорів пружних піддатливості й жорсткості.

Для скорочення запису рівняння (1.24) виражають не у вигляді тензора s_{mnkp} , де $m, n, k, p = 1, 2, 3$, а в матричній формі s_{ij} , де $i, j = 1, 2, \dots, 6$. Спосіб переходу від одного запису до іншого, а також загальну матрицю пружних жорсткостей наведено в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Заміна тензорних індексів на матричні

Тензорні індекси m, n або k, p	11	22	33	23 і 32	31 і 13	12 і 21
Матричні індекси i або j	1	2	3	4	5	6

З табл. 1.3 видно, що

$$\begin{aligned} s_{mnkp} &= s_{ij} \quad (i = j = 1, 2, 3); \\ 2s_{mnkp} &= s_{ij} \quad (i \text{ або } j = 4, 5, 6); \\ 4s_{mnkp} &= s_{ij} \quad (i = j = 4, 5, 6). \end{aligned}$$

Знаючи всі компоненти одного з тензорів, наприклад тензора пружної жорсткості, можна розрахувати компоненти оберненого тензора (у цьому разі тензора пружної піддатливості):

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta c_{ij}}{|c_{ij}|},$$

де $|c_{ij}|$ – визначник матриці; Δc_{ij} – мінор цієї матриці без i -рядка та j -стовпця (табл. 1.4).

Для розрахунків, пов'язаних з дослідженням і практичним застосуванням п'єзоефекту, значущими є деякі інші пружні параметри кристала або текстури (крім компонентів тензорів пружної піддат-

ливості й жорсткості). Ці параметри можна розраховувати за допомогою відомих c_{ij} або s_{ij} .

Таблиця 1.4

Матричні компоненти пружної жорсткості

Напруженість	Деформації					
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
X_1	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{15}	c_{16}
X_2	c_{21}	c_{22}	c_{23}	c_{24}	c_{25}	c_{26}
X_3	c_{31}	c_{32}	c_{33}	c_{34}	c_{35}	c_{36}
X_4	c_{41}	c_{42}	c_{43}	c_{44}	c_{45}	c_{46}
X_5	c_{51}	c_{52}	c_{53}	c_{54}	c_{55}	c_{56}
X_6	c_{61}	c_{62}	c_{63}	c_{64}	c_{65}	c_{66}

Густина пружної енергії W деформованого (або напруженого) кристала можна визначити з виразу для елементарної механічної роботи, вчиненої силами X за деформації x : $dW = Xdx$. Проінтегрувавши цей вираз, можна отримати

$$W = -\frac{1}{2}xX.$$

Залежно від поставленого завдання й використовуючи закон Гука в двох формах: $x = sX$ або $X = cx$, – можна отримати рівняння для густини пружної енергії:

$$W_{np} = \frac{1}{2}cx = \frac{1}{2}sX^2.$$

Об'ємна стискальність $\langle s \rangle$ – це значущий параметр для оцінювання властивостей п'єзоелектриків, наприклад для їх застосування як випромінювачів або приймачів пружних хвиль. Стискальність характеризує залежність відносної зміни об'єму ΔV кристала або текстури під дією всебічного (гідростатичного) тиску p : $\Delta V = -ps$. Параметр $\langle s \rangle$ утворюється як інваріант тензора пружної піддатливості:

$$\langle s \rangle = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{31}).$$

Для кубічних кристалів та ізотропних твердих тіл стискальність

$$\langle s \rangle = 3(s_{11} + 2s_{12}).$$

Об'ємний модуль K уводять як параметр, обернений стискальності. Його можна визначити й через тензор пружної жорсткості. Для кубічних кристалів $K = (c_{11} + 2c_{12})/3$. Об'ємний модуль пружності характеризує здатність матеріалу чинити опір зміні його обсягу. Цей важливий параметр називають також **модулем**

об'ємного стиску. Модуль K характеризує здатність об'єкта змінювати свій об'єм (що *не супроводжується зміною форми*) під впливом всебічного нормально спрямованого напруження, однакового в усіх напрямках (таке виникає, наприклад, в умовах гідростатичного тиску). Модуль K дорівнює відношенню величини об'ємного напруження до величини відносного об'ємного стиснення. Зазначимо, що модуль об'ємної пружності невязкої рідини відмінний від нуля, а для нестисливої рідини – нескінченний.

Для характеристики пружних властивостей матеріалу часто використовується **коефіцієнт Пуассона ν** . Якщо до тіла прикласти розтягальне зусилля, воно починає подовжньо *розтягуватись*, при цьому (у більшості випадків) поперечний переріз матеріалу *зменшується*. З коефіцієнта Пуассона видно, як змінюється поперечний переріз деформованого тіла під час його розтягання (або стиснення), величина його дорівнює відношенню відносного поперечного перерізу стиснення e (одностороннє розтягнення) до відносного подовжнього подовження e , тобто $\nu = |e'|/e$. Для абсолютно крихкого матеріалу коефіцієнт Пуассона дорівнює 0, а для абсолютно пружного матеріалу – 0,5. Для більшості сталей цей коефіцієнт не перевищує 0,3, для гуми він приблизно дорівнює 0,5. (Вимірюється у відносних одиницях: мм/мм, м/м.).

Примітка. Існують матеріали (переважно полімери), у яких коефіцієнт Пуассона негативний; такі матеріали називають ауксетіками. Це означає, що у результаті прикладання розтягувального зусилля поперечний переріз тіла збільшується.

Для високосиметричних кристалів та ізотропних твердих тіл використовують також інші характеристики пружності.

Модуль зсуву, або *модуль жорсткості* (що позначається як G або μ) характеризує *напружений стан чистого зсуву*, тобто здатність матеріалу чинити *опір зміні форми* в умовах збереження його *об'єму*. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву до деформації зсуву, що визначається як зміна прямого кута між площинами, за якими діють дотичні напруження, прикладені до двох взаємно ортогональних площинок. Модуль зсуву є однією зі складових явища в'язкості.

Модуль Юнга (E) характеризує опір матеріалу розтягуванню (або стисненню) під час пружної деформації, або властивість об'єкта деформуватися вздовж осі у разі дії сили *вздовж цієї осі*; він визначається як відношення напруги до подовження. Для кубічних кристалів E дорівнює кожній з трьох перших діагональних компонент пружної жорсткості (які однакові, як видно з таблиці на

рис. 1.22: $E = c_{11} = c_{22} = c_{33}$. Часто модуль Юнга, який характеризує *здатність чинити опір* деформації розтягування (або стиснення), називають **модулем пружності**. У нев'язких середовищах немає зсувного напруження, тому й зсувний модуль завжди дорівнює нулю. Це спричиняє також і рівність нулю модуля Юнга.

Для однорідного ізотропного тіла, наприклад дрібнозернистого полікристала з хаотичним орієнтуванням зерен (тобто немає текстури), модулі пружності й коефіцієнт Пуассона однакові в усіх напрямках, при цьому величини E , G , K і ν пов'язані співвідношеннями

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}; \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}.$$

Отже, лише дві з цих величин є незалежними, так що пружні властивості для *ізотропного тіла* можна визначити *лише двома пружними сталими*. До таких параметрів відносять сталі Ламе λ та μ , які залежать тільки від властивостей матеріалу й зручні для досліджень у теорії пружності, коли напруги виражені через деформації. Сталі Ламе пов'язані з різними модулями пружності формулами

$$\mu = G; \quad \lambda = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} = K - \frac{2G}{3},$$

де E – модуль Юнга (модуль поздовжньої пружності); K – модуль об'ємного стиснення; ν – коефіцієнт Пуассона; G – модуль зсуву. Сталі Ламе обчислюють за отриманими експериментально значеннями модулів пружності за допомогою наведених вище залежностей.

Отже, гомогенні та ізотропні тверді матеріали, що характеризуються **лінійними** пружними властивостями, повністю описуються двома модулями пружності, які являють собою пару будь-яких модулів. Якщо відома пара модулів пружності, всі інші модулі можуть бути отримані через розрахунки.

Лише для ізотропного пружного тіла кількість незалежних пружних сталих зводиться до двох. П'єзоелектрики, однак, анізотропні. У крайньому разі кількість пружних модулів анізотропного тіла, позбавленого будь-якої симетрії відносно пружних властивостей, становить 21. За наявності симетрії в матеріалі кількість модулів пружності скорочується: наприклад, пружні властивості кристалів моноклінної системи визначають 13 модулів пружності, для ромбічної системи – 9 і т. д.

1.2.4. Пружні хвилі у кристалах і текстурах

У зв'язку з вивченням динамічних властивостей електричної поляризації раніше було розглянуто поняття про хвилю як просторово-часовий періодичний процес. Коливання у часі описувалися на основі моделі осцилятора, параметром якої є маса m , пов'язана з пружною силою F_x , що залежить від зміщення $F_x = -cx$:

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = F_x.$$

Поширення хвилі збуджень уздовж лінійного ланцюжка пружно зв'язаних атомів (тобто *просторова* характеристика хвилі) зумовлене пружним зв'язком атомів. У підсумку плоску хвилю, що поширюється уздовж одновимірного кристала, можна записати сумарним виразом

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

де колова частота $\omega = 2\pi/T$ (де T – період коливань) і хвильове число $K = 2\pi/\lambda$ (де λ – довжина хвилі). Частота осцилятора $\omega_0 = \sqrt{c/m}$.

Аналогічно можна описати хвилі в *наближенні пружного континуума*. Розглянемо коливання елементарного об'єму, взятого всередині кристала у вигляді куба $\Delta x \Delta y \Delta z$ (рис. 1.22, а). Маса цього куба дорівнює добутку його об'єму на щільність: $m = \rho \Delta V = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$. Прискорення $d^2 x/dt^2$, що відповідає описаній раніше моделі осцилятора, визначається другою похідною за часом від компоненти деформації x_1 , тобто dx_1/dt^2 (для спрощення розглядають коливання тільки уздовж одного напрямку – по осі x).

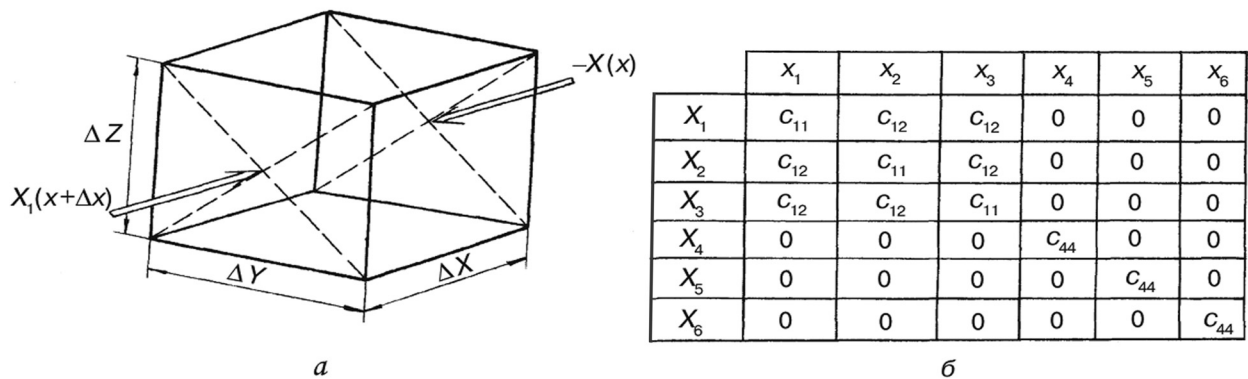


Рис. 1.22. Пояснення до розгляду динаміки пружних хвиль і матриця пружної жорсткості для кристала кубічної симетрії

Пружну силу F_x (компоненту сили вздовж осі x) можна розрахувати за допомогою моделі, за якою порівнюють напруження на двох

гранях куба: $X_1(x)$ та $X_1(x + \Delta x)$. Їх різницю можна розкласти в ряд, у якому достатньо залишити лише перший член ряду (лінійне наближення):

$$X_1(x + \Delta x) - X_1(x) = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right) \Delta x.$$

Результуюча сила дорівнює різниці напружень, помножених на площу, нормальну до діючого напруження:

$$F_x = \left[\frac{\partial X}{\partial x} \Delta x \right] \Delta y \Delta z.$$

Інші сили ($\partial X_2/\partial y$ та $\partial X_3/\partial z$) також діють у розглянутому елементарному кубі в напрямку зміщення x_1 й зумовлені змінами всередині елементарного об'єму напружень X_2 та X_3 (на рис. 1.22, *a* цих компонент сил не показано). Аналогічні рівняння можна отримати для хвиль деформацій x_2 та x_3 .

Підставляючи отримані результати в рівняння осцилятора, отримаємо

$$\rho \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = \frac{\partial X_1}{\partial x} + \frac{\partial X_2}{\partial y} + \frac{\partial X_3}{\partial z}.$$

Розв'язання зведеного рівняння залежить від конкретної симетрії кристала або текстури, оскільки їх визначають набором компонент матриці c_{mn} (табл. на рис. 1.2). Для порівняно простого випадку центросиметричного кубічного кристала (не п'єзоелектрика) поширення плоскої хвилі деформацій уздовж осі x (тобто уздовж осі $[100]$), коли напрямок пружних зміщень збігається з хвильовим вектором K ,

$$x = x_0 \exp[i(\omega t - Kx)],$$

приводить до такого дисперсійного співвідношення:

$$\omega^2 \rho = c_1 K^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho K}}.$$

На відміну від аналогічного *дискретного* «атомного ланцюжка», де закон дисперсії $\omega(K)$: $\omega = 2\sqrt{c/m} \sin(Ka/2)$, – у наближенні *пружного континуума*, коли дискретність структури не враховується, просторової дисперсії не відбувається: *швидкість пружних хвиль не залежить від частоти*. Швидкість поздовжніх хвиль уздовж напрямку $[100]$ у кубічних кристалах залежить тільки від щільності кристала та одного з компонентів пружної жорсткості (рис. 1.6, *б*):

$$v_{LA[100]} = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}}.$$

Так само простим є для кубічних кристалів вираз для швидкості *поперечних* пружних хвиль, коли компонента деформації x_2 або x_3 перпендикулярна до напрямку поширення хвилі:

$$v_{TA[100]} = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}.$$

Швидкість поперечних хвиль у кубічних кристалах однакова за будь-якої орієнтації пружного зміщення. Якщо хвильовий вектор спрямований уздовж осей [100] і [111], то розв'язання хвильового рівняння ускладнюється. Для кристалів низької симетрії, зокрема п'єзоелектриків, швидкість різних пружних хвиль визначають комбінаціями компонентів тензора c_{ij} .

Отже, в однорідному пружному середовищі можуть існувати два типи **об'ємних хвиль**: поздовжні хвилі, в яких зміщення частинок відбувається у напрямку поширення хвилі, й поперечні хвилі, в яких частинки зазнають зміщення у площинах, перпендикулярних до напрямку поширення хвилі. Поздовжні й поперечні хвилі – це об'ємні власні коливання пружного середовища. Об'ємні хвилі використовують у приладах п'єзoeлектроніки як режимі біжучих хвиль і в резонансних пристроях.

Крім об'ємних хвиль у пружному середовищі можуть існувати (і широко використовуються в акустoeлектроніці) ПАХ. Ці хвилі поширюються уздовж вільної поверхні твердого тіла або уздовж межі твердого тіла з іншими середовищами і загасають з віддаленням від них, рис. 1.23.

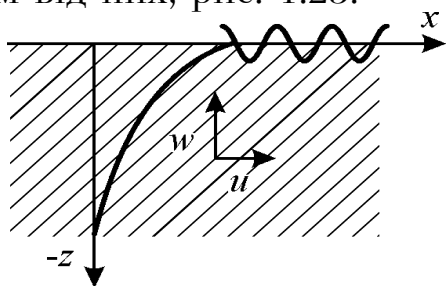


Рис. 1.23. Схематичне зображення поверхневої хвилі Релея на вільній межі твердого тіла

Поверхневі хвилі бувають двох типів: з *вертикальною поляризацією*, коли вектор коливального зміщення частинок середовища розміщений у площині, перпендикулярній до межі, й з *горизонтальною поляризацією*, коли вектор зміщення частинок середовища паралельний межі, але перпендикулярний до напрямку поширення хвилі.

Найбільш часто трапляються такі окремі випадки поверхневих хвиль:

1. **Хвилі Релея** (або релєївські хвилі), що поширюються уздовж межі пружного півпростору з вакуумом (або з достатньо розрідженим газовим середовищем). Фазова швидкість хвиль Релея $v_R \approx 0,9v_T$,

де v_T – фазова швидкість плоскої поперечної хвилі. Фазова швидкість таких хвиль спрямована паралельно поверхні, а коливні поблизу неї частинки середовища мають як поперечну, перпендикулярну поверхні, так і поздовжню складову вектора зміщення. Ці частинки описують під час коливань еліптичні траєкторії у площині, перпендикулярній поверхні. Таку площину називають сагітальною.

Амплітуди поздовжніх і поперечних коливань зменшуються з віддаленням від поверхні углиб середовища за експоненціальним законом з різними коефіцієнтами загасання (рис. 1.23). Це призводить до того, що з поширенням хвилі еліпс деформується, і поляризація далеко від поверхні може стати лінійною. Проникнення хвилі Релея в глибину звукопровідника становить величину, яка приблизно дорівнює довжині поверхневої хвилі. Якщо хвиля Релея збуджена у п'єзоелектрику, то як усередині нього, так і над його поверхнею у вакуумі буде існувати *повільна хвиля електричного поля*, викликана прямим п'єзоефектом.

2. Загасальні хвилі релєївського типу на межі твердого тіла з рідиною. Природно, що в ненапруженій *рідині* пружні поверхневі хвилі існувати не можуть, однак на частотах ультразвукового діапазону в реальній рідині все ж можуть виникати поверхневі хвилі, для яких визначальним є не пружні сили, а *поверхневий натяг (капілярні хвилі)*. Якщо ж з рідиною межує тверде тіло і швидкість звуку в рідині менша від швидкості звуку $v_{зв}$ у твердому тілі (це справедливо майже для всіх реальних середовищ), то на межі твердого тіла та рідини можливе поширення загасальної хвилі релєївського типу (рис. 1.24).

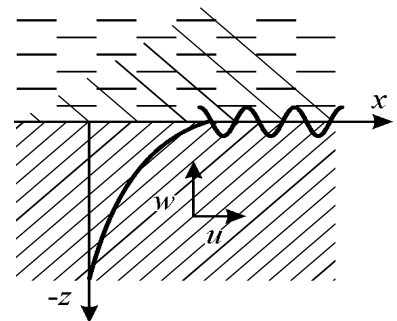


Рис. 1.24. Схематичне зображення загасальної поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла й рідини

Загасальна хвиля під час поширення неперервно випромінює енергію в рідину, утворюючи в ній неоднорідну хвилю, що віддаляється від межі. Фазова швидкість загасальної хвилі Релея майже дорівнює $v_{зв}$, а коефіцієнт її загасання на довжині хвилі не перевищує 0,1, так що на шляху в 10 довжин хвиль хвиля загасає приблизно в e разів. У твердому тілі розподіл за глибиною зміщень і напружень в такій хвилі подібний розподілу в релєївській хвилі.

3. Незагасальні хвилі з вертикальною поляризацією, що поширюються на межі рідини і твердого тіла. Швидкість звуку в рідині менша за швидкість звуку в твердому тілі, і тому незагасальна

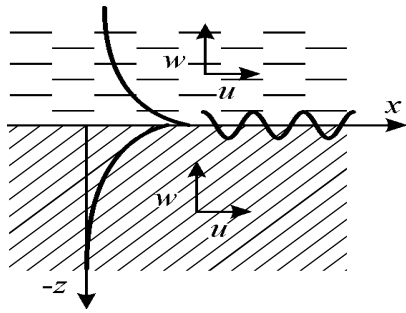


Рис. 1.25. Схематичне зображення незахисної поверхневої хвилі Релея на межі твердого тіла й рідини

льню убуває з видаленням від межі, і двох сильно неоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої й поперечної). Завдяки цьому енергія хвилі й рух частинок локалізовані переважно в рідині, а не в твердому тілі. На практиці подібний тип хвилі майже не використовують.

4. **Хвилі Стоунлі**, що поширюються вздовж плоскості межі двох твердих середовищ, модулі пружності та щільності яких майже однакові (рис. 1.26)

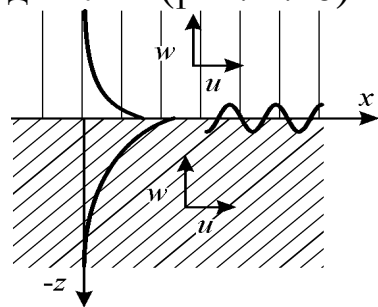


Рис. 1.26. Схематичне зображення поверхневої хвилі Стоунлі на межі двох твердих тіл

хвиля в твердому тілі існує одночасно із загасальною. Незгасальна хвиля поширюється вздовж межі середовищ з фазовою швидкістю, меншою за швидкість $v_{\text{рід}}$ хвилі у рідині і швидкостей поздовжніх v_L і поперечних v_T хвиль у твердому тілі (рис. 1.25).

Незахисальна хвиля як хвиля з вертикальною поляризацією має зовсім іншу структуру та швидкість, ніж релеївська хвиля. Вона складається із слабонеоднорідної хвилі у рідині, амплітуда якої повільно убуває з видаленням від межі, і двох сильно неоднорідних хвиль у твердому тілі (поздовжньої й поперечної).

Хвиля Стоунлі складається ніби з двох релеївських хвиль (по одній у кожному середовищі). Фазова швидкість хвиль Стоунлі менша від швидкостей поздовжніх v_L і поперечних v_T в обох межових середовищах. Вертикальна і горизонтальна компоненти зміщень у кожному середовищі убувають з віддаленням від межі так, що енергія хвилі виявляється зосередженою у двох межових шарах товщиною, близькою до довжини хвилі.

5. **Хвилі Лява** – поверхневі хвилі з горизонтальною поляризацією, які можуть поширюватися в шаруватій структурі: «пружний шар на пружному півпросторі» (рис. 1.27). Це хвилі суто поперечні, їх фазова швидкість укладена в межах між фазовими швидкостями поперечних хвиль у шарі й півпросторі.

Хвилі Лява поширюються якщо є дисперсія; за малої товщини шару їх фазова швидкість прямує до швидкості v_T у півпросторі. Шарів може бути декілька. У загальному випадку рух хвилі може бути таким, що енергія хвилі перерозподілятиметься між твердим

півпростором і шарами, а фазова швидкість залежатиме від частоти і товщі шарів.

На межі **анізотропних кристалів** можуть існувати всі ті ж типи поверхневих акустичних хвиль, що і в ізотропних твердих тілах, тільки рух частинок у хвилях ускладнюється. Так, на деяких площинах кристалів, що мають п'єзоелектричні властивості, хвилі Лява, як і хвилі Релея, можуть *існувати на вільній поверхні* (без додаткового шару на поверхні), ці хвилі називають «**електрозвуковими**». Поряд зі звичайними хвилями Релея в деяких орієнтаціях кристалів уздовж вільної межі може поширюватися загасальна хвиля, яка випромінює енергію вглиб кристала (псевдорелеївська хвиля). Нарешті, у п'єзонапівпровідниковому кристалі можлива **взаємодія поверхневої хвилі з електронами провідності**, що спричиняє посилення цих хвиль.

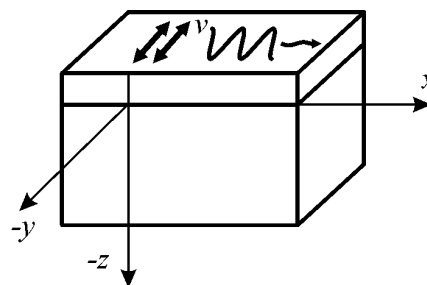


Рис. 1.27. Схематичне зображення поверхневої хвилі Лява на межі «твердий півпростір – твердий шар»

В анізотропних пружних середовищах структура і властивості релеївських хвиль залежать від типу анізотропії та напрямку поширення хвиль. Ці хвилі можуть поширюватися не тільки по площинній, але і по криволінійній вільній поверхні твердого тіла, при цьому змінюються їх швидкість, розподіл зміщень і напружень із глибиною, а також спектр допустимих частот, який з безперервного може стати дискретним, як, наприклад, для випадку релеївської хвилі на поверхні сфери.

Ультра- і гіперзвукові поверхневі хвилі широко використовують у техніці для всебічного неруйнівного контролю поверхні й поверхневого шару зразка, який вивчають (дефектоскопія). Якщо поверхня твердого зразка вільна, то застосовують звичайні релеївські хвилі. Коли зразок контактує з рідиною, з іншим твердим тілом або твердим шаром, релеївські хвилі замінюються іншим відповідним типом поверхневих акустичних хвиль. Гіперзвукові релеївські хвилі (на частотах $10^8 \dots 10^{10}$ Гц) широко використовуються в акустoeлектроніці під час створення перетворювачів електричних сигналів, ультра- і гіперзвукових ліній затримки, підсилювачів електромагнітних коливань і систем для обробки інформації. Застосовують їх також в сенсорних дисплеях з поверхневими акустичними хвилями.

Резюме

1. Найважливішою властивістю п'єзоелектриків є їх здатність до механоелектричного та електромеханічного перетворення енергії, тому крім електричних властивостей для фізики п'єзоелектриків окремо слід виділити також і їх механічні властивості. До них належать пружність, твердість, міцність та ін. Але для розгляду саме п'єзоелектрики найбільш важливими механічними властивостями слід вважати пружність (яка залежить від сили зв'язку атомів у кристалах) та швидкість пружних хвиль у п'єзоелектрику (на яку, крім пружності, впливає питома густина).

2. Зовнішній механічний вплив на п'єзоелектрик характеризується тензором механічної напруги X_{ij} . Цей симетричний ($X_{ij} = X_{ji}$) тензор другого рангу за фізичною суттю відрізняється від теж симетричного тензора другого рангу – діелектричної проникності ($\epsilon_{mn} = \epsilon_{nm}$), структура якого узгоджується із внутрішньою симетрією кристала. Тензор діелектричної проникності – це матеріальний тензор, тоді як тензор механічних напружень – польовий тензор, який характеризує структуру сил, прикладених до кристала ззовні.

3. У різних випадках технічного застосування п'єзоелектриків залежно від симетрії дії зовнішніх механічних сил (тобто від симетрії тензора X_{ij}) слід розрізняти п'ять важливих випадків: лінійно-напруженого стану (одновісне напруження), плосконапруженого стану (двовісне напруження), об'ємно-напруженого стану (тривісне напруження) та напруження чистого зсуву. Окремий важливий випадок – це гідростатичний тиск, за якого усі компоненти напруження однакові: $X_{11} = X_{22} = X_{33} = -p$, де p – питомий тиск.

4. Залежно від симетрії механічного навантаження і симетрії п'єзоелектрика деформація в ньому (яка теж є симетричним тензором другого рангу $x_{kl} = x_{lk}$) також класифікується на одновимірну, двовимірну та тривимірну. Двовимірні напруження та деформації розтягування–стискання треба враховувати в сучасній планарній мікроелектронній технології.

5. Закону Гука, що стверджує лінійну пропорціональність деформації й механічного напруження, відповідають два важливих для п'єзоелектриків тензори: тензор пружної жорсткості c_{mnkp} (який називають також модулем Юнга) та обернений до тензора c_{mnkp} тензор пружної піддатливості s_{mnkp} . Обидва вони – симетричні матеріальні тензори четвертого рангу. Важливий для деяких застосувань п'єзоелектриків окремий випадок об'ємної стискальності

$\langle s \rangle$ та об'ємного модуля визначають саме через компоненти тензорів пружної жорсткості або піддатливості.

6. Поширення одновимірних, поверхневих та об'ємних пружних хвиль у п'єзоелектриках, а також резонансні властивості п'єзоелектричних стрижней, балок, мембран тощо, теж описують за допомогою тензора пружної жорсткості. Збуджені електричним методом пружні хвилі широко використовують в сучасних акустоелектронних, акустооптичних, мікрохвильових та інших пристроях мікроелектроніки.

1.3. Електромеханічні властивості кристалів і текстур

1.3.1. Граничні умови

П'єзоефект спонукає нецентросиметричні кристали або текстури перетворювати механічну енергію в електричну (прямий ефект) або навпаки – електричну енергію у механічну (обернений ефект). Ці ефекти описуються різними лінійними співвідношеннями – залежно від поєднання тих чи тих **граничних умов**, відповідно до яких використовують або досліджують п'єзоелектрик. Під час розгляду тензора діелектричної проникності зазначалося, що різні *механічні умови*, за яких відбувається індукована полем електрична поляризація п'єзоелектриків, істотно впливають на їх діелектричні властивості. Так само й електричні умови (граничні) впливають на *механічні* (здебільшого пружні) *властивості* п'єзоелектриків.

Розглянемо ідеалізовані *граничні електричні й механічні умови*, в яких може перебувати п'єзоелектрик.

1. Якщо $\mathbf{E} = 0$, п'єзоелектрик *електрично вільний*, тобто вся його поверхня еквіпотенціальна.

Оскільки електрична індукція $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, то для електрично вільного п'єзоелектрика $\mathbf{D} = \mathbf{P}$. Наприклад, п'єзоелектричний датчик (з опором кілька тераомів) підключено до підсилювача з опором у десятки кілоомів. Це означає, що п'єзоелектрик можна вважати короткозамкненим ($\mathbf{E} = 0$), а змінна у часі механічно індукована поляризація визначає електричний струм, який генерує п'єзодатчик – *джерело струму*.

Так само під час **динамічних** випробувань *п'єзоелементів* кристал або п'єзотекстура є електрично вільними, наприклад для акустичних хвиль з *поперечною* п'єзоактивністю.

Під час **статичних** досліджень реалізувати умову $\mathbf{E} = 0$ можна повною металізацією досліджуваного п'єзоелектрика. На практиці

цю умову виконують за рахунок закорочених електродів, нанесених на п'єзоелектрик.

Для мікроскопічної моделі – динаміки кристалічної ґратки – умова $\mathbf{E} = 0$ виконується для поперечної оптичної моди коливань TE .

2. Якщо $\mathbf{D} = 0$, п'єзоелектрик *електрично «затиснений»*. Під час статичних досліджень реалізація такої умови потребує вкрай малої електропровідності п'єзоелектрика: тільки тоді п'єзоелектрична поляризація $\mathbf{P}$ *компенсується* індукованим механічно електричним полем: $\epsilon_0 \mathbf{E} = -\mathbf{P}$ (в електрично розімкненому кристалі $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$).

На практиці близько до такого режиму працює, наприклад, п'єзоелектрична запальничка: завдяки прямому п'єзоефекту стиснення генерує поляризацію і виникає велике електричне поле $\mathbf{E} = (1/\epsilon_0) \mathbf{P}$, що й призводить до електричного пробоя повітря та іскри.

У разі *динамічного* макроскопічного збудження п'єзоефекту умова $\mathbf{D} = 0$ виконується, наприклад, для акустичних хвиль з *поздовжньою* поляризацією. Мікроскопічний механізм коливань з $\mathbf{D} = 0$ було розглянуто на прикладі динамічної моделі іонного одновимірного кристала для коливальної оптичної моди LO .

3. Якщо $\mathbf{X} = 0$, спостерігається *механічно вільний* стан п'єзоелектрика, за якого всі компоненти тензора напружень дорівнюють нулю.

Під час *статичних* досліджень цю умову можна реалізувати, забезпечивши повну свободу для деформації досліджуваного п'єзоелектрика (який, наприклад, можна підвісити на гнучких підвісках або помістити на м'який поролон, що не перешкоджає деформаціям).

У *динаміці* умову $\mathbf{X} = 0$ виконують з такою ж обережністю, а, крім того, п'єзоелектрик досліджують за частот, *нижчих від частоти п'єзорезонансу*. Досить наближеним до виконання умови механічно вільного кристала є дослідження низькочастотних поздовжніх коливань брусків або циліндрів.

4. Якщо $\mathbf{x} = 0$, п'єзоелектрик *механічно «затиснений»*. Теоретично для виконання цієї умови у статистиці п'єзоелектрик має бути оточений «нескінченно жорсткою» оболонкою й «жорстко приклеєним» до неї. Такі дослідження або неможливі, або недоцільні.

На практиці механічне затиснення реалізується *динамічним методом* під час високочастотних досліджень, за яких вимірювання виконуються на частотах, що набагато перевищують частоту електромеханічних резонансів кристала. У цьому разі деформаціям

перешкоджає власна інерція п'єзоелектрика, і тому умову $\mathbf{x} = 0$ виконати в експерименті нескладно – а саме під час високо частотних досліджень.

Наведені граничні умови ідеалізовані, і наблизитися до їх виконання можна тільки у разі спеціальної постановки дослідницького завдання – вивчення електромеханічних властивостей того чи того кристала. На практиці п'єзоелементи використовують за *проміжних умов* (вони частково затиснені – частково вільні; не короткозамкнені й не розімкнені, а навантажені на визначену величину імпедансу). Для вивчення п'єзоефекту доводиться брати за основу поєднання різних ідеалізованих граничних умов.

1.3.2. Прямий п'єзоелектричний ефект

Для короткозамкненого і механічно затисненого кристала рівняння прямого п'єзоефекту має вигляд

$$P_m = d_{mnk} X_{nk}, \quad (1.25)$$

де P_m – компоненти вектора поляризованості (тензор першого рангу); X_{nk} – компоненти тензора другого рангу – тензора механічних напружень; d_{mnk} – п'єзоелектричний модуль, тензор третього рангу.

Зі співвідношення (1.25) випливає розмірність п'єзомодуля: $[d] = P/X$. З огляду на те, що $[P] = \text{Кл/м}^2$ та $[X] = \text{Н/м}^2$, розмірність п'єзомодуля: $[d] = \text{Кл/Н}$.

Компоненти d_{mnk} являють собою компоненти *тензора третього рангу*; за індексами n і k у виразі (1.25) малось на увазі підсумовування. У повному записі з цього рівняння випливає, що для кристалів найнижчої симетрії тензор d_{mnk} міг би мати 27 компонент.

Насправді ж через симетричність тензора пружного напруження $X_{mn} = X_{nm}$ тензор п'єзомодулів є симетричним за двома останніми індексами: $d_{mnp} = d_{mpn}$, унаслідок чого кількість *незалежних компонент* тензора п'єзомодуля знижується до 18.

Доцільно використовувати зручніший *скорочений матричний запис* тензора третього рангу, аналогічний тому, як у матричній формі раніше були подані тензори четвертого рангу (пружної жорсткості та піддатливості). У цьому разі перший індекс у d_{mnp} залишається незмінним, набуваючи значень $m = 1, 2, 3$, і тільки два інші індекси, n і p , що також набувають значень 1, 2 і 3, «згортаються» в один індекс й становлять 1, 2, ..., 6 за правилом, наведеним у табл. 1.3 у підрозділі 1.2.3. У матричному записі рівняння прямого п'єзоефекту набуває вигляду

$$P_m = d_{mi} X_i. \quad (1.26)$$

У правій частині рівнянь (1.25) та (1.26) тепер уже не по дев'ять, а по шість членів суми.

Кожна з таких компонент – це коефіцієнт пропорційності між відповідною компонентою механічного напруження X_i і поляризованістю P_m , яка виникла під дією X_i (табл. 1.5).

Таблиця 1.5

	X_{11}	X_{12}	X_{13}	X_{21}	X_{22}	X_{23}	X_{31}	X_{32}	X_{33}
P_1	d_{111}	d_{112}	d_{113}	d_{121}	d_{122}	d_{123}	d_{131}	d_{132}	d_{133}
P_2	d_{211}	d_{212}	d_{213}	d_{221}	d_{222}	d_{223}	d_{231}	d_{232}	d_{233}
P_3	d_{311}	d_{312}	d_{313}	d_{321}	d_{322}	d_{323}	d_{331}	d_{332}	d_{333}

У правій частині табл. 1.6 тепер уже не по дев'ять, а по шість компонент п'єзомодуля. Видно, що насправді кількість незалежних компонент п'єзомодуля для низькосиметричних кристалів вже не 27, а 18.

Таблиця 1.6

	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
P_1	d_{11}	d_{12}	d_{13}	d_{14}	d_{15}	d_{16}
P_2	d_{21}	d_{22}	d_{23}	d_{24}	d_{25}	d_{26}
P_3	d_{31}	d_{32}	d_{33}	d_{34}	d_{35}	d_{36}

Чим нижча симетрія, тим менша кількість ненульових компонент у матриці. Як приклад наведемо матриці п'єзомодулів кварцу і титанату барію.

Компоненти п'єзомодуля кварцу SiO_2 такі:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_2 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому } \begin{cases} d_{11} = -d_{12}; \\ d_{25} = -d_{14}; \\ d_{26} = -2d_{11}. \end{cases}$$

Видно, що з 18 можливих компонент п'єзомодуля кварцу в певній (головній) установці кристалу залишаються незалежними тільки дві компоненти.

Незалежних компонент п'єзомодуля титанату барію BaTiO_3 всього три:

$$d_{mj} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причому } \begin{cases} d_{24} = d_{25}; \\ d_{32} = d_{31}. \end{cases}$$

Матриці п'єзоелектричних модулів двох інших, найбільш вивчених і широко застосовуваних у техніці п'єзоелектриків,

мають такий вигляд:

– для кристала СС у температурному інтервалі $t = (-18...+24)^\circ\text{C}$:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix};$$

– для кристалів дигідрофосфату калію (KDP) за температури 300 К:

$$d_{mi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ при цьому } d_{25} = d_{14}.$$

П'єзомодулі різних кристалів і текстур можна істотно розрізняти за величиною та знаком: наприклад, для гідрофосфату амонію ADP основні п'єзомодулі $d_{14} = -1,34 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н і $d_{36} = 20 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н (інші компоненти матриці – нульові). Видно, що обрана одиниця виміру п'єзомодуля велика, тому на практиці зручніше застосовувати одиницю пКл/Н (пікокулон на ньютон), де $1 \text{ пКл} = 10^{-12} \text{ Кл}$. У титанаті барію $d_{33} = 150 \text{ пКл/Н}$, $d_{31} = 70 \text{ пКл/Н}$ і $d_{15} = 250 \text{ пКл/Н}$, причому $d_{24} = d_{25}$ і $d_{32} = d_{31}$.

Виділимо з рівняння (1.26) тільки компоненти поляризації уздовж осі 1:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{13} X_3 + d_{14} X_4 + d_{15} X_5 + d_{16} X_6. \quad (1.27)$$

Для кварцу компонента $d_{13} = d_{15} = d_{16} = 0$, тому що рівняння (1.26) спрощується:

$$P_1 = d_{11} X_1 + d_{12} X_2 + d_{14} X_4.$$

Компонента тензора напруження X_1 характеризує напруження стискання або розтягування уздовж осі 1 (рис. 1.28, а).

Аналогічний фізичний зміст мають компоненти d_{22} і d_{33} , що характеризують поздовжній п'єзоефект уздовж осей 2 і 3 відповідно. Якщо індекси в матричному записі п'єзомодуля d однакові, то ці компоненти описують один із трьох можливих поздовжніх п'єзоефектів, однак у кристалах кварцу *L-ефект* відзначається тільки уздовж осі 1, а в титанаті барію – тільки уздовж осі 3.

Отже, п'єзомодуль d_{11} характеризує **поздовжній п'єзоефект**, тобто поляризованість виникає уздовж того ж напрямку, в якому діє механічне напруження. Поздовжній ефект іноді називають також *L-ефектом* (*longitudinal*).

П'єзомодуль d_{12} (рис. 1.28, а) характеризує **поперечний п'єзо-ефект** або *T-ефект* (*transversal*). Справді, пружне напруження

прикладене вздовж осі 2, а п'єзоефект спостерігається уздовж осі 1, перпендикулярної до осі 2. Зміст поперечних п'єзомодулів мають також коефіцієнти d_{13} , d_{21} , d_{31} і d_{32} , що є компонентами матриці d_{mi} (рис. 1.28, б). Вони виражають появу поляризації уздовж однієї з осей (1, 2 або 3) під впливом напружень розтягування–стискання уздовж однієї з осей, перпендикулярної до осі відгуку. Матричні позиції п'єзомодулів L - і S -ефектів показано на рис. 1.28, б (ліва частина матриці).

На прикладі п'єзомодуля d_{14} (рис. 1.28, а) видно, що п'єзоелектрична поляризація може виникати не тільки від напруження стискання–розтягування, але й під впливом напружень зрушення. **Зсувний п'єзоефект** спостерігається і використовується в кристалах і текстурах досить часто. Наприклад, у кристалах кварцу, як видно з матриці його п'єзомодулів, є три відмінні від нуля зсувні модулі: d_{14} , d_{25} і d_{36} . Фізичний зміст d_{14} пояснює рис. 1.28, а – пара сил, прикладена уздовж осі 2, індукує поляризацію уздовж осі 1. У кварці $d_{14} = d_{123} + d_{132}$ ($d_{123} = d_{132}$), оскільки матриця механічних напружень симетрична, тобто компоненти зсувного напруження $X_{23} = X_{32}$.

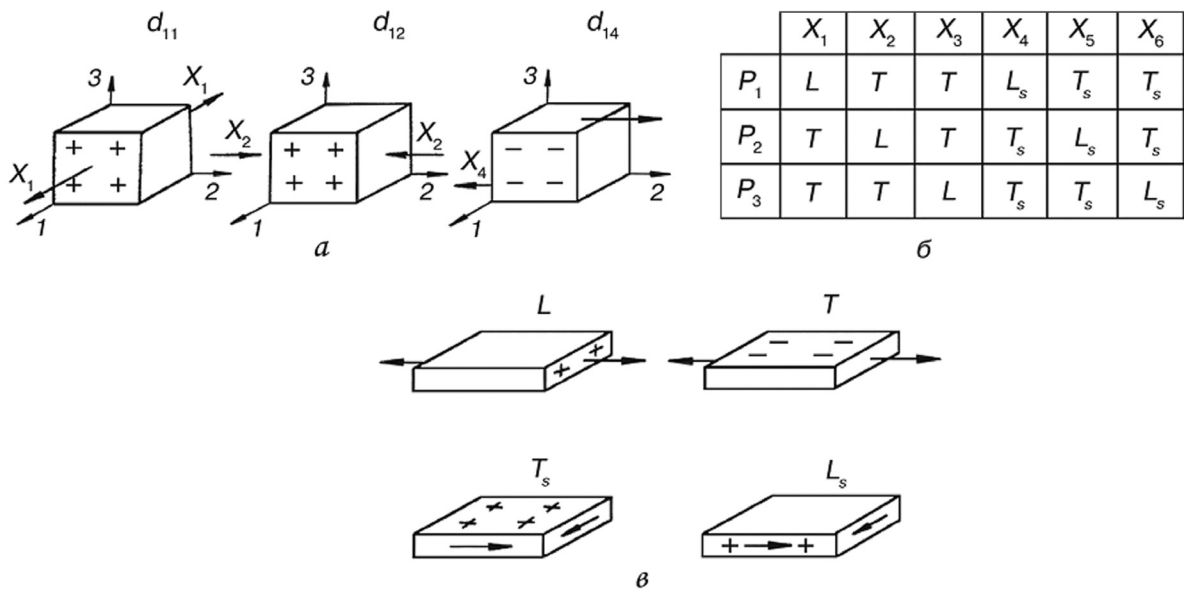


Рис. 1.28. Геометричні моделі, що пояснюють поздовжній, поперечний і зсувний п'єзоелектричні ефекти

У титанаті барію відмінні від нуля зсувні п'єзомодулі d_{15} і d_{24} , а в кристалах KDP – від нуля відмінний тільки зсувний модуль d_{36} . Як розрізнити зсувні п'єзоефекти двох типів – поздовжній L_s та поперечний T_s зсуви – показано на рис. 1.28, в. Зазначимо, що L_s -ефект відповідає модулям d_{14} , d_{25} та d_{36} і відрізняється тим,

що вектор індукованої п'єзоелектричної поляризованості паралельний осі зсуву і перпендикулярний до площини зсуву. Поперечному зсуву, тобто T_s -ефекту, відповідають п'єзомодулі d_{15} , d_{16} , d_{24} , d_{26} , d_{34} і d_{35} . За такого зсуву вектор поляризованості перпендикулярний до осі зсуву й лежить у площині зсуву.

Вираз (1.26) описує тільки один із чотирьох можливих варіантів прямого п'єзоефекту і характеризує **електрично вільний** ($E = 0$), **механічно затиснений** ($x = 0$) кристал: $P_n = d_{ni}X_i$. Поєднавши інші ідеалізовані граничні умови отримаємо ще три рівняння п'єзоефекту:

$$\begin{aligned} P_m &= e_{mi}x_i; \\ E_n &= -g_{nj}X_j; \\ E_n &= -h_{nj}x_j. \end{aligned} \quad (1.28)$$

Тут і надалі використано матричний запис компонент тензорів третього рангу e_{mi} , g_{nj} і h_{nj} . Ці п'єзоекоєфіцієнти, як і п'єзомодуль d_{nj} , характеризують п'єзоелектричні властивості нецентросиметричних кристалів і текстур. Одиниці виміру всіх п'єзоекоєфіцієнтів такі:

$$\begin{aligned} d &= \text{Кл/Н}; & g &= (\text{В} \cdot \text{м})/\text{Н}; \\ e &= \text{Кл/м}^2; & h &= \text{В/м}. \end{aligned}$$

Відповідно до розглянутих граничних умов, вимірюючи d_{in} , незалежно визначають компоненту діючого на п'єзоелектрик тензора механічного напруження X_n та компоненту виниклого в результаті цього впливу вектора електричної поляризованості P_i , рис. 1.29, а. Компонента напруженості X_n визначається силою, що діє на площу п'єзoeлемента S . Цей метод вимірювання п'єзомодуля є статичним; саме таким методом уперше було виявлено п'єзоефект.

Для визначення п'єзоекоєфіцієнта e_{mi} із прямого п'єзоефекту кристал має бути електрично ($E = 0$) й механічно ($X = 0$) вільним, тобто вимірюють деформацію x і густину електричного заряду (рис. 1.29, б).

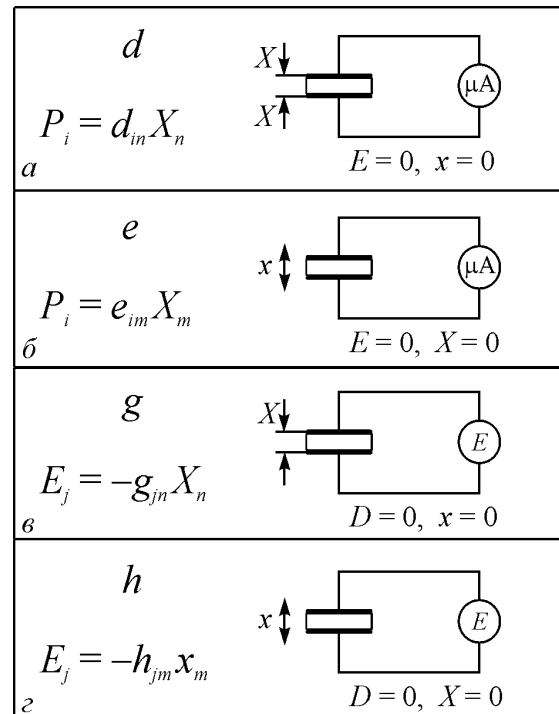


Рис. 1.29. Експериментальне визначення п'єзоекоєфіцієнтів за прямого п'єзоефекту

Мікроамперметр μA призначений для вимірювання п'єзозаряду $Q = PS$, де S – площа поверні електродів, а P – поляризація, що дорівнює густині поверхневого заряду, який компенсується зарядами на електродах (за умов $E = 0$ і $D = P$). Під час визначення п'єзоефекту e_{im} із прямого п'єзоефекту, як видно з рис. 1.29, б, кристал залишається електрично вільним ($E = 0$) і він вільний також механічно ($X = 0$), тобто вимірюється деформація x і густина електричного заряду.

Для визначення коефіцієнтів g_{in} і h_{jm} використовується електрометр E (рис. 1.29, в, г), який визначає різницю потенціалів $U = Et$, індуковану відповідно деформацією або механічною напругою. Чим більша товщина зразка t , тим вищий потенціал U .

Крім вимірювань кожний із чотирьох п'єзоефектів – d_{ni} , e_{mi} , g_{nj} і h_{mj} – можна обчислити за будь-яким іншим коефіцієнтом, якщо відомі пружні (c_{ij} або s_{ij}) та діелектричні тензори п'єзoeлектрика: ϵ_{mn} або β_{mn} (діелектрична непроникність, тобто тензор, обернений тензору ϵ_{mn}). Наприклад, з рівняння (1.25) випливає $P_n = d_{ni}X_i$, а в підрозділі 1.3 показано, що $X_j = c_{ji}x_i$, звідки $P_n = d_{ni}c_{ij}x_j$. Порівнюючи ці вирази з рівнянням (1.28), можна отримати одне з рівнянь зв'язку п'єзоефектів:

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}. \quad (1.29)$$

У цьому й інших подібних співвідношеннях не можна не враховувати, за яких електричних умов визначено компоненти c_{ij} та s_{ij} : для короткозамкненого ($E = 0$) або для розімкненого ($D = 0$) п'єзoeлектрика, оскільки $c_{ij}^E \neq c_{ij}^D$ та $s_{ij}^E \neq s_{ij}^D$. В інші співвідношення між п'єзоефектами входять компоненти тензорів ϵ_{mn} і β_{mn} , що розрізняються для механічно вільних (ϵ_{mn}^X , β_{mn}^X , тобто $X = 0$) та затиснених (ϵ_{mn}^x , β_{mn}^x , тобто $x = 0$) кристалів і текстур.

Відповідно до співвідношення (1.26), що відповідає прямому п'єзоефекту (див. рис. 1.28, а), з урахуванням електричної вільності кристала визначимо, що пружна жорсткість має входити в це співвідношення з індексом E , тобто її визначають, якщо $E = 0$. Отже, співвідношення (1.29) можна записати у вигляді

$$e_{mi} = d_{nj}c_{ij}^E. \quad (1.30)$$

Для визначення коефіцієнта e_{mi} із прямого п'єзоефекту п'єзoeлектрик також має бути електрично вільним ($E = 0$), тому в іншому рівнянні п'єзоефектів визначають так:

$$d_{mi} = e_{mj}s_{ij}^E. \quad (1.31)$$

Інші співвідношення п'єзоефіцієнтів наведемо у більш повних рівняннях, в яких враховано умови визначення діелектричних і пружних параметрів:

$$d_{mj} = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn}^X g_{nj} = e_{mi} s_{ij}^E = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn}^x h_{ni} s_{ij}^E;$$

$$e_{mi} = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn}^x h_{ni} = d_{mj} s_{ij}^E = \varepsilon_0 \varepsilon_{mn}^x g_{nj} c_{ji}^E;$$

$$g_{mi} = \left(\frac{\beta_{mn}^X}{\varepsilon_0} \right) d_{ni} = h_{mi} s_{ji}^D = \left(\frac{\beta_{mn}^x}{\varepsilon_0} \right) e_{nj} s_{ji}^D;$$

$$h_{mj} = \left(\frac{\beta_{mn}^x}{\varepsilon_0} \right) e_{nj} = g_{mi} c_{ij}^D = \left(\frac{\beta_{mn}^x}{\varepsilon_0} \right) d_{ni} c_{ij}^E.$$

1.3.3. Обернений п'єзоелектричний ефект

Електричне напруження, прикладене до будь-якого діелектрика, спричиняє його деформацію, оскільки в процесі електричної поляризації зміщуються заряджені частинки. За цим механізмом у всіх діелектриках спостерігається *квадратичний* електромеханічний ефект, або *електрострикція*, яка зазвичай дуже мала. Але в деяких твердих діелектриках, зокрема в кристалах, що мають нецентросиметричну структуру, спостерігається значно більший *лінійний* електромеханічний ефект, який являє собою **обернений п'єзоефект**:

$$x_i = d_{ni} E_n, \quad (1.32)$$

де $i = 1, 2, \dots, 6$ і $n = 1, 2, 3$ відповідно до **матричних** позначень.

У рівняння (1.32) входить такий самий п'єзомодуль, що й за прямого п'єзоефекту (рівняння (1.26)) і з такими компонентами, які були показані на рис. 1.28, б.

Рівняння (1.32), що характеризує обернений п'єзоефект для «механічно вільного» ($x = 0$) й незамкненого («електрично вільного», $D = 0$) кристала являє собою тільки один із можливих описів лінійної електромеханічної взаємодії в нецентросиметричних кристалах і текстурах. З урахуванням різних граничних умов обернений п'єзоефект можна описати чотирма рівняннями:

$$\begin{aligned} x_i &= d_{mi} E_m; \quad X_j = e_{nj} E_n; \\ x_i &= g_{mi} P_m; \quad X_j = h_{nj} P_n, \end{aligned} \quad (1.33)$$

де d_{mi} , g_{mi} , e_{nj} і h_{nj} – п'єзоефіцієнти, використовувані у виразі (1.28) для опису прямого п'єзоефекту.

Обернений п'єзоефект, так само як і прямий, дозволяє визначити різні п'єзоефіцієнти з експерименту (рис. 1.30).

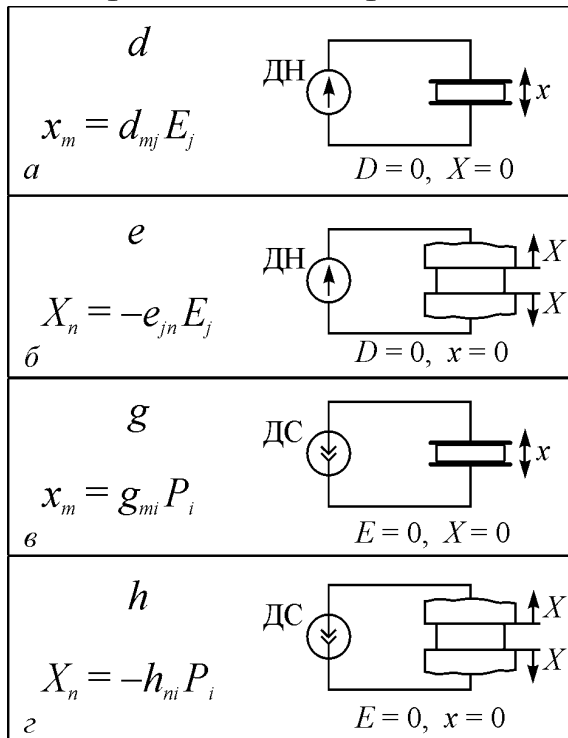


Рис. 1.30. Експериментальне визначення п'єзоефіцієнтів у разі оберненого п'єзоефекту

Для вимірювання п'єзомодуля d_{mi} (рис. 1.30, а), потрібно, по-перше, виміряти електричне поле, прикладене до кристала: $E = U/t$ (де U – електрична напруга, яка подається від низькоомного джерела живлення; t – товщина зразка); по-друге, за допомогою дилатометра визначити індуковану полем E механічну деформацію Δt , за якою можна знайти безрозмірну відносну деформацію: $x = \Delta t/t$.

У разі оберненого п'єзоефекту п'єзоефіцієнт e_{mj} визначити складніше, оскільки кристал має бути механічно затиснений ($x = 0$, рис. 1.30, б). Тому вимірювальний елемент, що визначає механічну силу F , яка розвивається п'єзoeлементом площею S ($X = F/S$), має

бути вмонтований у масивну опору, що забороняє п'єзоелектричну деформацію, однак експериментально реалізувати такий метод не просто.

Відповідно до рівняння (1.33) можна, використовуючи обернений п'єзоефект, експериментально визначити також і коефіцієнти g_{mi} та h_{ni} (рис. 1.30, в, г). У цих експериментах п'єзоелектрик поляризується електричним джерелом струму з *високим внутрішнім електричним опором*, що забезпечує на п'єзоелектрику $E \sim 0$. Під час визначення коефіцієнта g_{mi} важливо забезпечити вільну деформацію п'єзоелектрика, а знайшовши h_{ni} , цю деформацію варто вилучити й вимірювати механічне напруження.

Вираження п'єзоелектричного ефекту чотирма різними коефіцієнтами виправдано різними прикладами технічного застосування п'єзоелектриків. Наприклад, вибираючи п'єзоелектрики для **випромінювачів ультразвуку**, які зазвичай використовують в ехолотах та гідролокаторах (у домашній техніці – у пральних машинах), потрібно генерувати великі механічні деформації під впливом електричної напруги. Для оцінювання ефективності різних п'єзоелек-

тричних матеріалів їх треба порівнювати за значеннями п'єзомодуля d (відповідно до рівняння $x = dE$).

Як *приймачі ультразвуку* також застосовують п'єзоелементи, але вимоги до них інші: потрібно використовувати прямий п'єзоефект, за якого була б максимальна електрична напруга від механічно затисненого п'єзоелектрика – «датчика зусиль», тобто оціночним є коефіцієнт g . Отже, тут кращі п'єзоелектрики ті, що мають високий коефіцієнт: $g = d/\epsilon_0\epsilon$. В інших випадках, наприклад для оцінювання ефективності роботи п'єзоелектричних **адаттерів**, важливими будуть коефіцієнти h та e .

Наведені вище рівняння п'єзоефекту (як прямого, так і оберненого) характеризують різні зв'язки між механічними параметрами X та x і електричними параметрами P та E , тому ці рівняння можна подати у вигляді діаграми – «п'єзоелектричного квадрата» (рис. 1.31), у кутах якого розміщено параметри x , X , P і E .

У лівих вершинах квадрата показано **механічне напруження** та деформацію, а їх **лінійний зв'язок**, зображений прямою лінією, символічно характеризує різне подання закону Гука: $x = sX$ або $X = cx$.

Праві вершини зображеного на рис. 1.31 «квадрата» характеризують **електричне поле** E й поляризованість P , а з'єднувальна лінія, відповідно, тільки **електричну взаємодію**: $P = \epsilon_0\chi E$; $E = (\epsilon_0\chi)^{-1}P$.

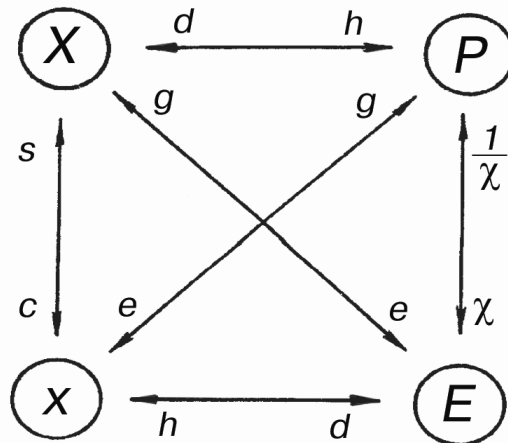


Рис. 1.31. Схема, що пояснює зв'язок різних описів п'єзоефекту залежно від електричних і механічних граничних умов

Горизонтальні лінії діаграми, а також діагоналі квадрата характеризують усі **лінійні рівняння прямого й оберненого п'єзоефектів**. Біля прямих ліній цих зв'язків зображено п'єзоекоєфіцієнти. П'єзоекоєфіцієнт біля стрілки на лінії зв'язку має бути помножений

на найближчий до нього параметр: наприклад, верхній лінії п'єзоелектричного квадрата відповідають рівняння п'єзоефекту $P = dE$ та $X = hP$, а нижній лінії – рівняння $x = dE$ та $E = hx$.

Вже зазначалось, що тільки у 20 класів кристалів (із 32 класів) може спостерігатися п'єзоелектрика, усі ці класи – **нецентросиметричні**, їх наведено в табл. 1.7. Умовні позначення цих класів подано за міжнародною класифікацією (зокрема основні елементи симетрії, що породжують інші, властиві для цього класу). Указано кількість відмінних від нуля компонент тензорів пружної жорсткості (або піддатливості) усіх класів, а також кількість ненульових компонент тензорів п'єзоефіцієнтів (відповідно до матриці, показаної на рис. 1.28, б). Видно, що з підвищенням симетрії кристалів кількість незалежних компонент тензорів стає меншою. Кількість ненульових компонент п'єзомодулів знижується до двох або трьох останніх з наведених у табл. 1.7 класів п'єзоелектричних кристалів, причому з них **незалежною** виявляється тільки одна компонента. Такі п'єзоелектрики – найлегші об'єкти для дослідження.

Матриця пружних постійних c_{ij} й обернена їй матриця пружних піддатливостей s_{ij} симетрична відносно діагональних компонент таблиці з 6×6 елементів, і тому в загальному випадку кількість незалежних компонент у ній дорівнює 21, що характерно для триклинних кристалів. Збільшення кількості елементів симетрії в кристалі зумовлює зростання нульових компонент матриці та зменшення кількості її незалежних компонент, і для найбільш симетричних кубічних кристалів у матриці сталих коефіцієнтів пружності наховується лише три незалежні компоненти з 12 ненульових.

Наприклад, наявність простої осі четвертого порядку, розміщеної паралельно осі x_3 , приводить до таких співвідношень:

$$\begin{aligned} c_{11} &= c_{22}; \quad c_{13} = c_{23}; \quad c_{44} = c_{55}; \quad c_{16} = -c_{26}; \\ c_{14} &= c_{15} = c_{24} = c_{25} = c_{34} = c_{35} = c_{36} = c_{45} = c_{46} = c_{56} = 0. \end{aligned}$$

Отже, для кристалів точкових груп 4 і $\bar{4}$ маємо сім незалежних постійних пружності (за 16 ненульових та 20 нульових компонент): c_{11} , c_{33} , c_{12} , c_{13} , c_{44} , c_{66} і c_{16} .

Щодо **центросиметричних** кристалів (цих класів симетрії в табл. 1.7 не наведено), то в них усі 18 компонент п'єзоефіцієнтів дорівнюють нулю, тобто в них лінійного електромеханічного ефекту – п'єзоефекту – немає, але виявляється квадратичний ефект – електрострикція.

Таблиця 1.7

**Кількість компонент основних «матеріальних» тензорів
у п'єзоелектричних класах кристалів**

Симетрія кристала	Кристалографічна система (сингонія)	Кількість ненульових компонент тензора ε_{ij}	Кількість незалежних компонент тензора ε_{ij}	Кількість ненульових пружних модулів c_{mn}	Кількість залежних пружних модулів c_{mn}	Кількість ненульових компонент тензора d_{in}	Кількість незалежних компонент тензора d_{in}
1	Триклінна	9	6	36	21	18	18
2	Моноклінна	5	4	20	13	8	8
m		5	4	20	13	10	10
222	Ромбічна	3	3	12	9	3	3
$mm2$		3	3	12	9	5	5
4	Тетрагональна	3	2	16	7	7	4
422		3	2	12	6	2	1
$\bar{4}$		3	2	16	7	7	4
$4mm$		3	2	12	6	5	3
$\bar{4}2mm$		3	2	12	6	3	2
3	Тригональна (ромбоєдрична)	3	2	24	7	13	6
32		3	2	18	6	5	2
$3m$		3	2	18	6	8	4
6	Гексагональна	3	2	12	5	7	4
$\bar{6}$		3	2	12	5	6	2
622		3	2	12	5	2	1
$6mm$		3	2	12	5	5	3
$\bar{6}m2$		3	2	12	5	3	1
23	Кубічна	3	1	12	3	3	1
$\bar{4}3m$		3	1	12	3	3	1
$\infty \cdot m$	П'єзокерамічна текстура	3	2	16	7	5	3

Поляризована п'єзоелектрична кераміка, широко використовується в сучасній техніці, – це **текстура**, яка характеризується віссю симетрії нескінченного порядку (∞) та площиною симетрії m , що проходить через цю вісь. Полярна вісь симетрії ∞ порядку спрямована в кераміці вздовж напрямку електричного поля, яке прикладається ззовні під час штучної «поляризації» кераміки. Позначення поляризованої текстури $\infty \cdot m$ відповідає позначенню полярного вектора й узгоджується із «симетрією конуса» (див. рис. 1.4). Після вимикання «поля поляризації» така структура довгостроково зберігається і має такий набір пружних параметрів та п'єзоефіцієнтів, який відповідає тетрагональним кристалам класу $4mm$ (табл. 1.7).

Зазвичай неполяризована *ізотропна сегнетоелектрична кераміка* після синтезу має «*симетрію кулі*» (максимально можлива висока симетрія у твердій речовині), яка перетворюється в нецентросиметричну текстуру $\infty \cdot t$ (із «симетрією конуса») за допомогою «електричної поляризації». У процесі цієї технології, застосованої в сильному електричному полі за підвищеної температури, сегнетоелектричні домени спочатку орієнтуються в кераміці хаотично, а потім переорієнтуються уздовж прикладеного поля, формуючи стійку *уніполярну текстуру доменів*.

1.3.4. Ефективна діелектрична проникність п'єзоелектриків

Різні механізми електричної поляризації було розглянуто в підрозділі 1.2.4. У полярних кристалах – п'єзоелектриках і піроефектриках – на порівняно низьких частотах до «фундаментальної» діелектричної проникності, зумовленої мікроскопічними процесами поляризації (іонної, електронної, дипольної), додається «діелектричний внесок», пов'язаний з електромеханічною ϵ_{em} або електротепловою ϵ_{et} реакцією всього досліджуваного зразка як цілого. Цей вплив на властивості діелектриків інколи зберігається й у мікрохвильовому діапазоні – у вигляді підвищення діелектричних втрат у речовинах, що містять у своїй структурі полярну фазу.

Розглянемо тільки ***п'єзоелектричний*** діелектричний внесок ϵ_{em} . Індукована електричним полем E поляризація P характеризується індукцією $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$, де ϵ_0 – електрична стала (у системі СІ); ϵ – діелектрична проникність. У п'єзоелектрику, що вільно деформується, слід враховувати п'єзоефект: $P = -ex$, де e – п'єзомодуль; x – механічна деформація:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex. \quad (1.34)$$

Тим же п'єзомодулем e характеризується й *електропружний внесок* у механічну напругу X : до закону Гука, поданому у вигляді $X = cx$ (c – стала пружності), додається *зворотний п'єзоефект* $X = -eE$ у такий спосіб:

$$X = cx - eE. \quad (1.35)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є відсутність у ньому механічних деформацій ($X = 0$), внаслідок чого з рівняння (1.35) випливає

$$x = \frac{eE}{c}. \quad (1.36)$$

Підставивши вираз (1.36) у рівняння (1.34), отримаємо

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E + \left(\frac{e^2}{c} \right) E = \left(\varepsilon_0 \varepsilon + \frac{e^2}{c} \right) E. \quad (1.37)$$

Як видно з виразу (1.35) і рис. 1.32, п'єзоелектрична реакція підвищує електричну індукцію. У закріпленому (затисненому) кристалі, у якому п'єзодеформації неможливі ($x = 0$), поле E_1 індуктує $D_1 = \varepsilon_0 \varepsilon^x E$. У вільному кристалі ($X = 0$) у такому ж полі E_1 індукція більша – вона становить $D_2 = \varepsilon_0 \varepsilon^X E$.

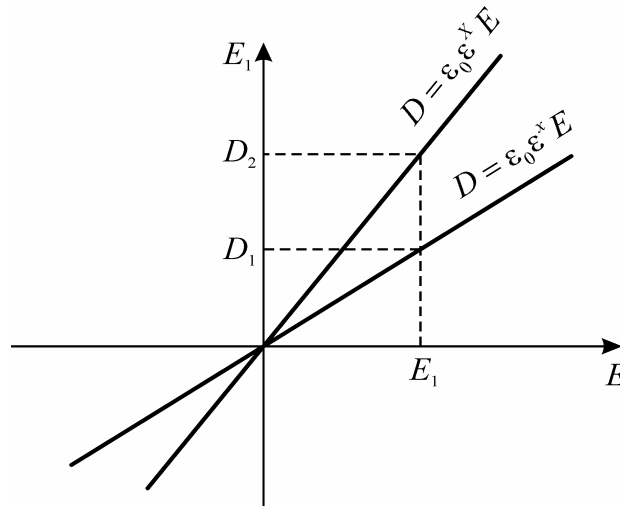


Рис. 1.32. Електрична індукція D залежно від поля E для вільного ($X = 0$) і затисненого ($x = 0$) п'єзоелектрика

П'єзореакція є додатковим механізмом електричної поляризації, тому що імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є механічно затисненим, то $\varepsilon = \varepsilon^x$, а якщо він вільний, то $\varepsilon = \varepsilon^X$. З рівняння (1.37) випливає співвідношення між ε^x та ε^X :

$$\varepsilon^X = \varepsilon^x + \frac{e^2}{\varepsilon_0}. \quad (1.38)$$

На **низькій частоті** вимірюють ε^X , оскільки п'єзореакція у зразку встигає вільно ($X = 0$) встановлюватися і впливає на діелектричну проникність. На **надвисокій частоті**, набагато вищій від частоти п'єзореzonансів, коли через власну механічну інерцію досліджуваного зразка його п'єзодеформація в зовнішньому полі неможлива ($x = 0$), визначають ε^x . Порівняння діелектричних проникностей вільних і затиснених п'єзоактивних кристалів показано на рис. 1.33, а, б – на прикладі найбільш відомих і добре вивчених сегнетоелектриків.

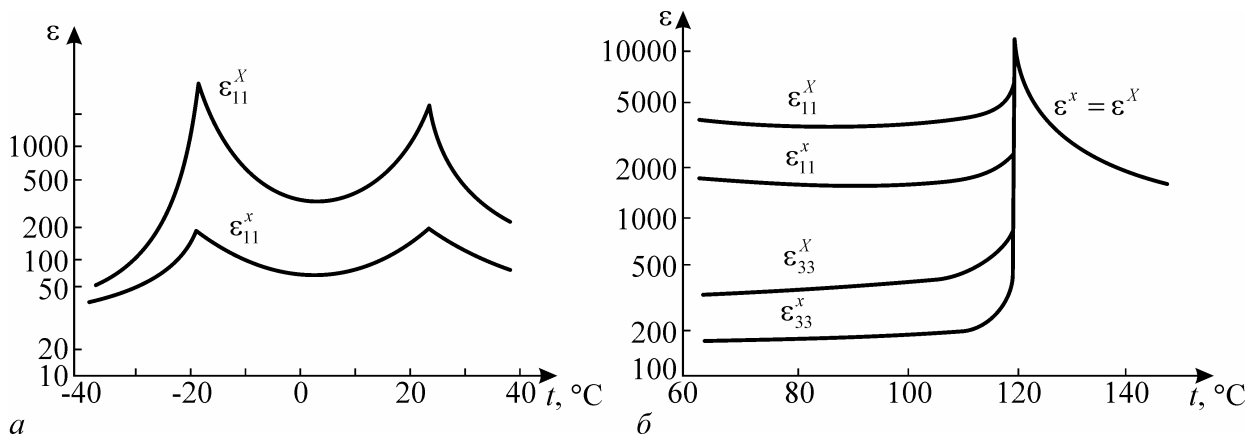


Рис. 1.33. Температурна залежність діелектричної проникності вільних (на частоті 10^3 Гц) і затиснених (на частоті 10^{10} Гц) кристалів:
а – сегнетової солі; б – титанату барію

У кристалах сегнетової солі п'єзоефект спостерігається у всьому дослідженому інтервалі температур, тому всюди в інтервалі досліджень $\epsilon_{11}^X > \epsilon_{11}^x$. В околі сегнетоелектричних точок Кюрі ефект впливу п'єзозатиску особливо великий: $\epsilon^X/\epsilon^x \approx 50$.

У титанаті барію вище від точки Кюрі в кубічній (центросиметричній) фазі $\epsilon^X = \epsilon^x = \epsilon$, оскільки п'єзоефекту немає. Нижче від точки Кюрі $T_K = 120$ °С в однодомному (поляризованому) кристалі BaTiO_3 $\epsilon_{11}^X > \epsilon_{11}^x$ і $\epsilon_{33}^X > \epsilon_{33}^x$, причому поблизу кімнатних температур їх відношення дорівнює приблизно двом. У поляризованої сегнетоп'єзокераміки це відношення $\epsilon^X/\epsilon^x < 2$.

1.3.5. Електрострикція і п'єзоефект

На відміну від оберненого п'єзоефекту, що характеризується **лінійною** («*непарною*») залежністю деформації від електричного поля, електрострикція являє собою квадратичний («*парний*») ефект. Знак деформації під час електрострикції **не залежить від напрямку електричного поля**, причому вздовж прикладеного поля у більшості твердих діелектриків спостерігається розширення діелектрика ($\chi > 0$). У не надто великих електричних полях величина електрострикції для нецентросиметричних діелектриків у 100–1000 разів менша від п'єзоефекту. Тільки в дуже великих електричних полях електрострикційна деформація може зрівнятися з п'єзоелектричною.

Ідеально виконані граничні умови для електрострикції такі самі, що й для п'єзоефекту. Залежно від того, чи є діелектрик електрично й механічно вільний чи затиснений, залежність χ або X

від E або P можна описати чотирма рівняннями. Розглянемо лише електрострикцію для *механічно вільних* діелектриків – для $E = 0$ і $D = 0$ відповідно маємо:

$$\begin{aligned} x_{mn} &= Q_{mnkl}P_kP_l + Q'_{mnklgh}P_kP_lP_gP_h + \dots; \\ x_{mn} &= R_{mnkl}E_kE_l + R'_{mnklgh}E_kE_lE_gE_h + \dots \end{aligned} \quad (1.39)$$

У рівняннях (1.39) досить враховувати тільки перші члени рядів, квадратичні за ступенями поляризованості або електричного поля. Лише в особливому випадку **гігантської електрострикції** в сегнетоелектриках з розмитим ФП у розкладаннях (1.39) у ряд доводиться утримувати два або навіть три члени ряду:

$$x(E) = RE^2 + RE^4 + RE^6. \quad (1.40)$$

Коефіцієнти електрострикції Q_{mnkl} і R_{mnkl} ($m, n, k, l = 1, 2, 3$) являють собою *тензори четвертого рангу*. Унаслідок симетричності тензора деформацій ці тензори мають не 81 незалежну компоненту, а «тільки» 36. На практиці для вираження електрострикції використовують *матричний запис* компонент тензора четвертого рангу Q_{ij} та R_{ij} , де $i, j = 1, 2, \dots, 6$.

Оскільки тензори четвертого рангу (пружна жорсткість c й пружна піддатливість s) у матричному записі симетричні, то й для низькосиметричних кристалів існує, щонайбільше 21 незалежна компонента. Тензори електрострикції у граничному випадку найнижчої симетрії можуть мати всі $6 \times 6 = 36$ *незалежних компонент*. Але на практиці ці складні випадки не трапляються: більшість із цих компонент зазвичай дорівнюють нулю.

Із підвищенням симетрії діелектриків кількість ненульових компонент тензорів Q_{ij} і R_{ij} істотно зменшується, але ніколи не буває такого (як у разі п'єзоефекту для d_{ni}), щоб у нуль перетворилися усі компоненти тензорів електрострикції. Навіть для найвищої симетрії, тобто для ізотропного середовища, залишаються дві компоненти: Q_{11} і Q_{12} (або R_{11} і R_{12}), що характеризують відповідно *поздовжнє розширення* і *поперечне стиснення* діелектрика в електричному полі. Саме цей випадок найчастіше використовують на практиці, оскільки гігантську електрострикцію застосовують у неполяризованій сегнетоелектричній кераміці.

Тензор електрострикції Q_{ij} більше відповідає «істинній» електрострикції, оскільки його компоненти незначно відрізняються для різних твердих тіл і майже не залежать від зміни зовнішніх умов. Навіть у сегнетоелектриках компоненти тензора Q_{ij} мало змінюються зі зміною температури та частоти і майже не залежать

від полів. Тому вважатимемо, що саме Q_{ij} характеризує **фундаментальний електромеханічний зв'язок** атомів, іонів або молекул у тій чи іншій структурі діелектрика. Навпаки, компоненти тензора R_{ij} дуже залежать від діелектричної проникності, а отже, і від температури, частоти та прикладеного поля, – всі ці умови істотно впливають на значення діелектричної проникності.

Саме тому для сегнетоелектриків, у яких діелектрична проникність ϵ може перевищувати 10^4 (вона в тисячі разів більша за ϵ звичайних діелектриків), електрострикційна деформація може досягати таких самих значень, що й п'єзоелектрична деформація, тобто вона стає гігантською за коефіцієнтами R_{ij} (але не за коефіцієнтами Q_{ij}). Гігантську електрострикцію використовують для безгістерезисного керування мікропереміщеннями (в «актюаторах»), також вона дає змогу керувати *електроіндукованим п'єзоефектом*.

Електричне керування параметрами електронних схем, зокрема **електричне керування п'єзоефектом**, становить великий науково-технічний інтерес. П'єзоелектричні властивості, змінені під впливом електричного (керувального) поля, набувають застосування в електрично керованих лініях затримки, у пристроях на ПАХ, зокрема в конвольверах, а також для електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів.

У п'єзоелектриках, сегнетоелектриках і параелектриках механізми електричного керування п'єзоактивністю розрізняються, хоча всі вони зводяться до керування швидкістю звуку через зміну в електричному полі пружної піддатливості (пружної жорсткості).

Типову для п'єзоелектричних кристалів залежність зміни швидкості звуку від електричного зміщення показано на рис. 1.34. Кристал – ніобат літію – це п'єзоелектрик (і сегнетоелектрик) зі спонтанною поляризацією (полярною структурою) і симетрією $3m$ (див. табл. 1.7). Швидкість звуку v_0 у кристалі LiNbO_3 *змінюється в електричному полі* всього на соті частки відсотка, що, однак, цілком достатньо для ефективного керування пристроями на ПАХ (їх розглянуто далі). Лінійність характеристики $\{\Delta v/v_0\}(E)$ свідчить про те, що в полярному кристалі LiNbO_3 існує сильне внутрішнє кристалічне поле F_0 , яке визначає його п'єзоелектричні властивості. Зовнішнє (керувальне) поле E , навіть у разі наближення за величиною до поля електричного пробою, залишається дуже малим порівняно із внутрішнім кристалічним ($F_0 > E$).

Ефективнішого електричного керування швидкістю звуку $v_{\text{зв}}$ можна домогтися в сегнетокераміці, яку після поляризації можна

перетворити в п'єзоелектричну текстуру (рис. 1.34, б). Тут внутрішнє кристалічне поле порівнянне з керувальним електричним полем, яке у процесі переорієнтування сегнетоелектричних доменів істотно впливає на швидкість звуку $v_{зв}$.

Механізм змінювання швидкості звуку в електричному полі в цьому випадку складний: одночасно впливають і ефект *підвищення пружності* п'єзоелектрика внаслідок доменної орієнтації, й *електрострикційний внесок*, який спричиняє збільшення внутрішніх напружень між кристалітами кераміки, і *зміна діелектричної проникності* сегнетоелектричної п'єзокераміки в керувальному електричному полі. Прагнення сегнетоелектричних доменів зберегти отриману в прикладеному полі орієнтацію призводить до гістерезису (післядії) у характеристиці керування, що вкрай небажано для практичних пристроїв.

У прикладах електричного керування п'єзоефектом, поданих на рис. 1.34, а, б, аналізується зміна *п'єзоелектричних властивостей* матеріалів в електричному керувальному полі: у першому випадку – для нецентросиметричного кристала, у другому – для нецентросиметричної текстури. Однак п'єзоефект може бути індукований електричним полем у неполярному (центросиметричному) діелектрику. Залежність поперечного п'єзомодуля d_{31} від електричного поля зміщення показано на рис. 1.34, в для трьох різних центросиметричних діелектриків. Якщо немає електричного поля, п'єзоефект у таких структурах неможливий, але, як видно з рис. 1.34, в, г, п'єзоефект у діелектриках може бути **електроіндукованим**, а не тільки електрокованим, як було показано на рис. 1.34, а, б.

Електричне поле внаслідок електрострикції перетворює структуру *будь-якого* ізотропного діелектрика в нецентросиметричну, індуюючи в ньому електромеханічний зв'язок – п'єзоактивність. У діелектриках з малою діелектричною проникністю ϵ цей ефект настільки незначний, що його важко навіть виявити (через дуже малу електрострикцію). У діелектриках з підвищеним значенням ϵ електроіндукований п'єзоефект уже помітніший, хоча наведений зовнішнім полем п'єзомодуль порівняно невеликий. Характеристики для кераміки оксиду титану (рутилу) зі значенням $\epsilon \sim 100$, титанату кальцію CaTiO_3 з $\epsilon \sim 150$ й титанату стронцію SrTiO_3 , у якому $\epsilon \sim 300$, показано на рис. 1.34, в.

Електроіндукований п'єзоефект не лише дозволяє пояснити мікроскопічну природу електромеханічного зв'язку, але й знаходить технічне застосування (в актюаторах, п'єзорезонаторах і фільтрах з електрично перенастроюваною частотою резонансу та керованою смугою пропускання).

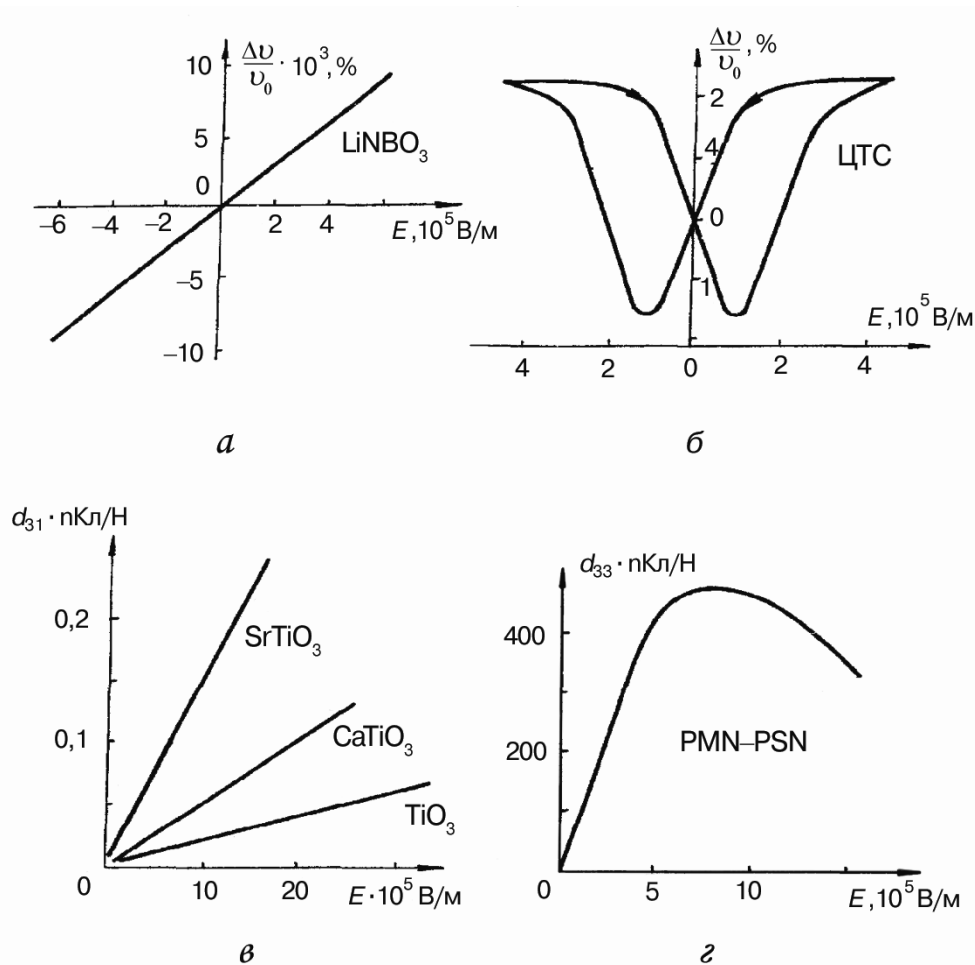


Рис. 1.34. Електроіндукований п'єзоелектричний ефект:

- а* – кристал ніобату літію, застосовуваний у керованих лініях затримки;
- б* – кераміка ЦТС, що не піддавалася процесу термічної поляризації;
- в* – парaeлектрична кераміка з підвищеною діелектричною проникністю;
- г* – спеціальна електрострикційна кераміка (з розмитим ФП)

1.3.6. Механізми електромеханічного зв'язку

Електромеханічний зв'язок у твердих тілах, тобто їх механічна реакція на електричний вплив, виявляється у двох основних ефектах – *електрострикції* та *п'єзоелектриці*. Розглянемо лише *однорідні* механічні деформації й *однорідні* електричні поля, однакові у всьому кристалі або в текстурі. За неоднорідних деформацій можливі й інші електромеханічні явища, наприклад флексоелектричний ефект, досить важливий для рідких кристалів.

Квадратична електрострикція не має *оберненого ефекту* і властива всім непровідникам; п'єзоэффект – *лінійна й обернена властивість* тільки нецентросиметричних кристалів і текстур. Проте п'єзоелектрику можна вважати явищем, *похідним від електрострикції* (рис. 1.35).

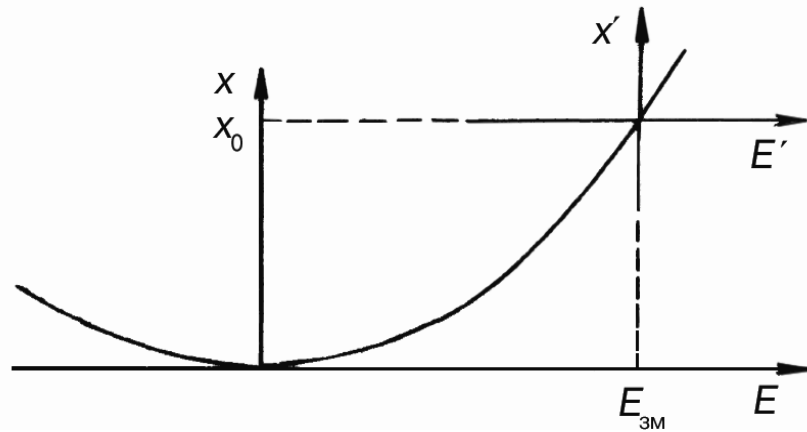


Рис. 1.35. Порівняння п'єзоелектричного ефекту та електрострикції

Як було показано у підрозділі 1.2, електричну поляризацію супроводжує механічне зміщення всіх іонів кристала. Завдяки несиметричному потенціальному рельєфу (зумовленому короткодією сил відштовхування та далекодією сил притягання іонів) у результаті іонних зміщень деформується весь кристал, тобто відбувається *електрострикція*. Зазвичай у процесі електрострикції кристал розширюється уздовж деякого напрямку *1* прикладеного поля, а в поперечному напрямку (уздовж осі *2*) кристал стискається. Відносна деформація розтягування $\Delta l/l = x_1$ і деформацію стиснення x_2 описують співвідношеннями

$$x_1 = R_{11}E^2_1; \quad x_2 = R_{12}E^2_2,$$

де R_{11} і R_{12} – коефіцієнти електрострикції; $R_{11} > 0$, $R_{12} < 0$.

Парна залежність деформації від поля відповідає тому, що зі зміною знака E деформації x_1 і x_2 знака не змінюють. Отже, спостерігається *квадратичний електромеханічний ефект* (електрострикція).

У випадку *лінійного електромеханічного ефекту* (оберненого п'єзоефекту) вихідна структура кристала (у полі $E = 0$) має бути нецентросиметричною, наприклад полярною. Завдяки особливостям електронної взаємодії катіони й аніони в полярному кристалі *спонтанно* зміщені, що зумовлює мимовільну поляризованість структури, спрямовану вздовж осі *1*. Із простих двойонних полярних кристалів можна назвати, наприклад, цинкіт ZnO та сульфід кадмію CdS. За низьких температур молекулярні кристали HBr або HCl також спонтанно утворюють просту полярну структуру без прикладання зовнішніх полів.

Внутрішній кристалічний (спонтанний) розподіл електричних зарядів можна умовно характеризувати «ефективним внутрішньо-кристалічним полем». Якщо воно достатньо велике, то зовнішнє

електричне поле може призвести лише до деякого збільшення взаємного спонтанного зміщення іонів, або до його зменшення, але *не змінює загального напрямку внутрішньої поляризації*. На відміну від електрострикції, що виникає в електричному полі, деформація $x_1 = \Delta l/l$ залежить не лише від величини, але й від полярності поля E , тобто електромеханічний ефект виявляється непарним. Деформація x_1 (*поздовжній* обернений п'єзоефект) і деформація x_2 (*поперечний* обернений ефект) описують виразами

$$x_1 = d_{11}E_1; \quad x_2 = d_{12}E_1,$$

де d_{11} і d_{12} – відповідні п'єзомодулі.

Лінійність електромеханічного ефекту зумовлена, очевидно, власною полярністю вихідного кристала. Оскільки саме *полярність кристала* зумовлює лінійний (непарний) зв'язок електричного поля з механічною деформацією кристала, розглянемо можливі причини існування або виникнення полярних властивостей кристалів і текстур.

По-перше, полярна (*спонтанно* поляризована) структура може бути наслідком власних асиметричних електронних взаємодій атомів тих чи тих кристалів. Ці взаємодії сприяють утворенню внутрішнього кристалічного поля та спонтанних електричних моментів кристалів (у результаті вони – нецентросиметричні). Якщо жорсткість зв'язків велика (тобто «ефективне внутрішньокристалічне поле» велике й не може переорієнтуватися зовнішнім електричним полем), то кристал належить до *піроелектриків*. Якщо зовнішнє електричне поле може змінювати орієнтацію «ефективного внутрішньокристалічного поля», то кристал – *сегнетоелектрик*. Усі полярні кристали (і сегнетоелектрики, й піроелектрики) – нецентросиметричні й тому всі вони є п'єзоелектриками.

По-друге, полярна структура може бути індукована в кристалах і текстурах прикладеним ззовні електричним полем. *Наведена полярна структура* у принципі не відрізняється від власної, рівноважної полярної структури. Отже, прикладаючи до діелектрика сильне електричне поле зміщення $E_{\text{зм}}$, можна зробити «полярними» як прості кубічні кристали типу NaCl, так і атомні (гомеополярні) кристали типу алмазу (C, Si, Ge) і також різні тверді аморфні речовини. Якщо ці діелектрики мають досить досконалу структуру, то наведені полярність і лінійний електромеханічний ефект зберігаються в них тільки під час дії поля $E_{\text{зм}}$. За високої концентрації дефектів під дією поля зміщення в раніше неполярних діелектриках створюється *поляризована текстура дефектів* і виникає *залишкова (електретна) поляризація*,

тому навіть після вимикання поля зміщення $E_{\text{зм}}$ у таких діелектриках як електрет може спостерігатися лінійний електромеханічний ефект.

Отже, лінійний електромеханічний ефект – характерну властивість полярних структур – можна сприймати як *лінеаризовану електрострикцію*. Електричне поле зміщення, прикладене ззовні, як і внутрішнє кристалічне поле, дещо змінює первісну структуру: початок координат «вихідної» центросиметричної структури ($x = 0$; $E = 0$) внаслідок електрострикції в полі $E_{\text{зм}}$ зміщується в точку $(x_0, E_{\text{зм}})$ – нову вихідну позицію вже «полярної» структури (див. рис. 1.35). У цій області «на крилі» квадратичної електрострикційної залежності $x'(E')$ невелике порівняно з полем $E_{\text{зм}}$ електричне поле E' відповідає лінійній залежності $x'(E')$ – до п'єзоелектричного ефекту

$$x' = d'E.$$

Розрахунки п'єзомодуля $d' = 2\varepsilon_0\varepsilon^2QE_{\text{зм}}$, який відповідає цій моделі, подано у підрозділі 3.6. Неодмінна умова п'єзоактивності – це полярність кристалів або полярні напрямки в їх структурі. Справді, із наведених у табл. 1.7 двадцяти п'єзоелектричних класів кристалів 10 класів *полярні* в одному з напрямків – 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Це не тільки п'єзоелектрики, а передусім піроелектрики. Якщо такий полярний кристал не розбивається на домени (тобто не є сегнетоелектриком), то у ньому неодмінно спостерігається п'єзоефект. Якщо полярний кристал – сегнетоелектрик і має *полідоменну структуру*, то «інтегрального» п'єзоефекту у ньому може не виявлятися, хоча в кожному домені спостерігається п'єзоефект. Однак з полідоменних сегнетоелектриків (зокрема із сегнетокераміки) п'єзоелектрики отримують попередньою електричною поляризацією за підвищеної температури, унаслідок чого велика частина доменів орієнтується, утворюючи полярну текстуру.

Крім 10 полярних класів у табл. 1.7 наведено 10 класів кристалів, що мають у структурі полярні напрямки, але в цілому все-таки неполярних (структурно скомпенсованих) кристалів: 222 , 422 , $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 32 , $\bar{6}$, 622 , $\bar{6}m2$, 23 , $\bar{4}3m$. Такі кристали називаються «істинними п'єзоелектриками» (які не є одночасно піроелектриками або сегнетоелектриками). *Компенсація полярних напрямків* у них може відбуватися як в одній із площин, як то, наприклад, спостерігається у класах 622 , $\bar{6}m2$ і 32 (до класу 32 належить кварц), так і в об'ємі кристала (клас $\bar{4}3m$). Усі ці *полярно нейтральні* кристали нецентросиметричні, що й обумовлює їх п'єзоактивність.

Для з'ясування *мікроскопічної природи* електромеханічного зв'язку доцільно розглянути саме прості структури, в яких він індукується зовнішнім електричним полем. У підрозділі 1.2.5 було розглянуто модель нескінченного одноатомного кристала, в якому можливі тільки акустичні коливання LA і TA . Вони електрично неактивні (не роблять внеску в поляризацію). Електрична поляризація в *одноатомних* кристалах – тільки електронна, тобто в їх електричному полі відбувається тільки зміщення електронної оболонки кожного атома відносно ядра. Ця «швидка» поляризація обумовлює *оптичний внесок* у діелектричну проникність $\epsilon_{\text{опт}}$, який випробовує *дисперсію* за частот близько 10^{16} Гц. Такий атомний кристал неполярний, центросиметричний, і п'єзоефекту в ньому не виявляється (це такі кристали, як алмаз, силіцій, германій).

Якщо ззовні прикладається електричне поле, у кристалі штучно індукується полярність («нецентросиметричність»), оскільки внаслідок електронної поляризації кожен атом або кожна молекула, раніше електрично нейтральні, перетворюються в електричні диполі (рис. 1.36). Однак у «нескінченному» кристалі нового електромеханічного діелектричного внеску $\epsilon_{\text{ем}}$ не виникає: такий кристал завжди механічно затиснений і йому нікуди деформуватися, а його *власна механічна частота* дорівнює нулю. Щоб виявлялася п'єзоелектрична деформація, кристал має бути скінченним; отже, для лінійного «ланцюжка *диполів*» потрібно ввести граничні умови. Такі диполі можуть не лише бути індукованими зовнішнім електричним зміщенням, але й відображати особливий електронний зв'язок сусідніх іонів або зв'язок усередині полярної молекули, що й викликає спонтанну поляризацію структури, у якій два найближчі іони зв'язані досить жорстко (c_1), елементарні (дипольні) комірки між собою – менш жорстко (c_2), рис. 1.36, б.

Можливий варіант ***граничних умов*** показано на рис. 1.35, в: кристал закріплений з одного боку і вільний з другого (при цьому дозволені тільки *поздовжні деформації*). Передбачається, що жорсткість зв'язку c_1 усередині диполя набагато вища, ніж зв'язку c_2 між елементарними комірками, тому «полярну молекулу» (як реальну, що відповідає рис. 1.36, б, так і індуковану, показану на рис. 1.36, а), зображено на рис. 1.36, в так, що в одній «структурній одиниці» утримується елементарний електричний момент p_0 . Одновимірний полярний кристал містить N таких диполів і має обмежену довжину l (без зовнішніх впливів); цей кристал поляризований: $P_c = Np_0/l$.

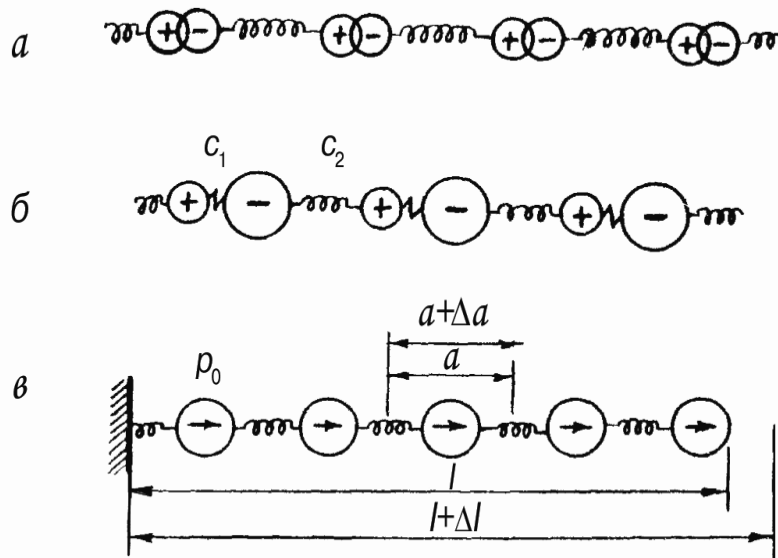


Рис. 1.36. Одновимірна модель для опису п'єзоелектричного ефекту

За поздовжнього п'єзоефекту за рахунок прикладених ззовні механічних зусиль кристал деформується, розширюється на величину Δl ; при цьому відносна деформація $x = \Delta l / l$. Унаслідок деформації змінюється поляризованість (питомий електричний момент). Зміна *поляризованості* P індукована деформацією x :

$$P_c + P = \frac{Np_0}{l + \Delta l} = \frac{Np_0}{1 + \Delta l / l} \approx \frac{Np_0}{l} (1 - x), \quad (1.41)$$

$$P = -P_c x.$$

Знак « $-$ » означає, що поляризованість за позитивної деформації (розтягування) зменшується. Порівнюючи отриманий вираз з формулою для прямого п'єзоефекту за відповідних граничних умов, тобто $P = ex$, з'ясовуємо, що $-P_c = e$. Обидва параметри збігаються й за одиницями виміру: $P_c = e$ Кл/м².

Згідно з цією моделлю передбачається, що всі диполі зміщуються *синфазно* й на однакову відстань, що можливо лише у *квазі-статичному* випадку – за низької частоти і зміни полів (механічного або електричного). За високих частот ситуація змінюється: *швидкість поширення пружних хвиль* у кристалах скінченна (зазвичай $v_{зв} = 2000 \dots 6000$ м/с). Пружні хвилі зміщення відбиваються від граней кристала або текстури і можуть за досить високої частоти утворювати стоячі хвилі.

Чим більша частота, тим менша довжина пружної (акустичної) хвилі, але в п'єзоелектриках хвиля пружних зміщень **електрично активна** – вона забезпечує електромеханічний діелектричний внесок $\epsilon_{ем}$. За низької частоти довжина п'єзоелектрика менша на половину

акустичної довжини хвилі. У разі п'єзоелектричного *резонансу* амплітуда коливань за такої самої величини поля збурення різко зростає, причому зміщення залишаються синфазними. У результаті за *частоті резонансу* ω_p діелектричний внесок ϵ_{em} різко підвищується. Із підвищенням частоти зміщення диполів стають *протифазними* відносно поля збурення, й ϵ_{em} стає від'ємною величиною (антирезонанс за частоти ω_a). Випадок антирезонансу цілком аналогічний випадку $D = 0$; на рис. 1.36 це відповідає частоті, за якої $\epsilon(\omega) = 0$. Резонансні властивості п'єзоелектричної квазіодновимірної пластинки можна описати *резонансним контуром* із двома конденсаторами й індуктивністю.

П'єзорезонанси повторюються, якщо довжина «п'єзоелектричного стрижня» стає кратною $\lambda/2$, тобто якщо $l = \lambda$; $l = 3\lambda/2$; $l = 2\lambda$ і т. д. Це супроводжується множинними резонансними сплесками за частотної залежності діелектричної проникності (див. рис. 1.36). Поступово з підвищенням частоти амплітуда цих сплесків стає дедалі меншою й електромеханічний діелектричний внесок ϵ_{em} поступово зникає. Очевидно, що частота резонансів, пов'язаних з ϵ_{em} , залежить не лише від властивостей кристала, але й від його геометричних розмірів.

1.3.7. П'єзоелектричний резонанс

Резонанс (від лат. *resono* – відгукуватися) – це різке зростання амплітуди вимушених коливань, яке настає з наближенням частоти зовнішнього впливу до деяких значень (**резонансних частот**), що визначаються властивостями системи. Зростання амплітуди коливань є лише наслідком резонансу, а її причина – збіг зовнішньої частоти (що збуджує систему) із внутрішньою (власною) частотою коливальної системи. За допомогою явища резонансу можна виділити або підсилити навіть дуже слабкі періодичні коливання. Під час резонансу на деякій частоті коливальна система виявляється особливо чутливою до дії збуджувальної сили. Ступінь чутливості в теорії коливань описується величиною, яку називають добротністю.

Резонансні коливання у твердому пружному тілі спостерігаються тоді, коли частота збуджувальної сили виявляється близькою до частоти його власних коливань. Будь-який механічний елемент має масу, пружність і показник, що характеризує незворотні енергетичні втрати, наприклад тертям або випромінюванням коливань у навколишнє середовище. Відомо, що механічний елемент чинить опір впливу зовнішньої сили і в ньому виникають реактивні сили

(сили протидії), обумовлені масою, пружністю, тертям. Сучасна механіка широко використовує поняття механічного опору для вирішення різних механічних завдань, що переважно стосуються коливань реальних систем.

Кожен механічний елемент (маса, пружність, тертя) надає протидію (реакцію) силі, що на нього впливає, і тому коливальна швидкість їх руху залежить не лише від величини зовнішньої сили, але й від реакції механічного елемента. Для твердих тіл механічний опір будь-якого елемента визначається як відношення сили до коливальної швидкості.

Оскільки реакції маси, пружності й тертя під час механічних коливань мають різний характер, механічний опір має комплексний характер. Для зовнішньої періодичної сили механічний опір, обумовлений масою, зростає з частотою і дорівнює добутку маси на колову частоту. Механічний опір, обумовлений пружністю, навпаки, обернено пропорційний коловій частоті й гнучкості елемента.

На низьких частотах реакція маси елемента незначна і може не братися до уваги, а значення реакції визначається пружністю елемента. Зі зростанням частоти реакція пружності зменшується, а реакція маси зростає і, нарешті, настає момент, коли на певній частоті механічні опори маси і пружності виявляються рівними і компенсують один одного. Формально ця компенсація пояснюється різницею знаків цих опорів, фізично ж тим, що на низьких частотах зовнішня сила долає тільки пружні сили і зміщення збігаються за фазою із зовнішньою силою. Коли ж частота зовнішньої сили велика, то їй доводиться долати переважно інерцію маси, додаючи останній прискорення. При цьому фаза прискорення збігається з фазою зовнішньої сили, фаза ж зсувів виявляється протилежною фазі зовнішньої сили (прискорення є другою похідною зміщень за часом). Отже, напрямки реакцій маси і пружності протилежні.

Резонансні явища в електричному колі п'єзоеlementів обумовлені резонансами його механічних коливань.

Добротність резонансу – важлива характеристика коливальної системи, що визначає смугу резонансу і показує, у скільки разів запаси енергії в системі більші, ніж втрати енергії за один період коливань. Якби втрат механічного або електричного походження в резонаторі не було, то й механічні напруги в момент резонансу досягли б нескінченно великого значення і резонатор був би зруйнований. Однак реально механічні та електричні втрати завжди наявні і руйнування не відбувається.

Струм у колі резонатора під час резонансу завжди має кінцеве значення й активний характер, що визначається наявністю втрат; добротність обернено пропорційна швидкості загасання власних коливань у системі. Тобто чим вища добротність коливальної системи, тим менші втрати енергії за кожний період і тим повільніше загасають коливання. Загальна формула для добротності коливальної системи має вигляд

$$Q = \frac{2\pi f W}{P_d}, \quad (1.42)$$

де f – частота коливань; W – енергія, збережена в коливальній системі; P_d – енергія розсіювання потужності. В електричних резонансних колах енергія розсіюється через кінцевий опір кола, в об'ємних електромагнітних резонаторах енергія губиться у стінках резонатора, в його матеріалі та в елементах зв'язку, в оптичних резонаторах – на дзеркалах. У розглядуваному далі п'єзoeлектрику загасання коливань зумовлено внутрішнім тертям у кристалі чи кераміці.

Як відомо, для послідовного коливального контура в електричних RLC колах, коли всі три елементи включено послідовно,

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}},$$

де R , L і C – опір, індуктивність і ємність резонансного кола відповідно. Для паралельного контура, в якому індуктивність, ємність і опір включені паралельно,

$$Q = R \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Для електричного кола набагато простіше виміряти амплітуду (струм або напругу), ніж енергію або потужність. Оскільки потужність і енергія пропорційні квадрату амплітуди осциляції, то смуга на амплітудно-частотній характеристиці (АЧХ) буде віддалена від піку на приблизно $2^{-1/2}$, що становить приблизно -3 дБ. Тому частіше використовують інше (еквівалентне) визначення добротності, яке пов'язує ширину амплітудної резонансної кривої $\Delta\omega$ за рівнем з коловою частотою резонансу $\omega = 2\pi f$:

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} = \frac{\omega}{2\delta} = \pi N_e,$$

де δ – декремент загасання; N_e – частота коливань за час релаксації.

Резонанс у п'єзoeлектриках. П'єзoeлектричний перетворювач енергії зазвичай має яскраво виражені резонансні властивості

поблизу власних частот коливань механічної системи. Вони визначаються швидкістю звуку в п'єзоелектричному матеріалі та типом електромеханічних коливань (поздовжні, поперечні, радіальні, згинні та ін.).

З експериментів видно, що узагальнена провідність п'єзoeле-мента в колі змінного струму, частота якого плавно змінюється в широких межах, лінійно зростає з ростом частоти, тобто провід-ність має реактивний **ємнісний** характер. Однак цей закономірний ємнісний характер провідності порушується на деяких частотах, за яких відбувається спочатку різке зростання провідності, слідом за яким спостерігається її різке спадання. У момент, коли провід-ність стає максимальною, а її характер змінюється – вона стає активною. Активний характер провідності спостерігається також у момент, коли вона мінімальна. У проміжку між максимальним і мінімальним значеннями провідність має **індуктивний** характер. Ці зміни провідності мають типово резонансний характер (рис. 1.37).

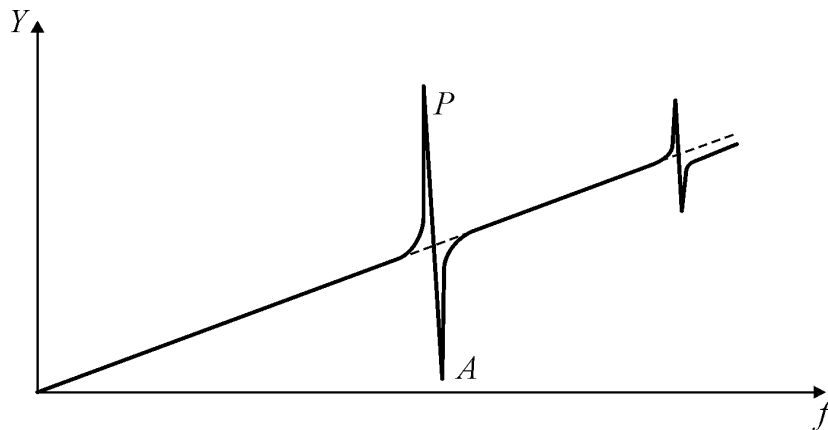


Рис. 1.37. Частотна залежність повної провідності Y п'єзoeле-мента: у точках P (резонанс) та A (антирезонанс) провідність має активний характер, між цими точками характер індуктивний, а на частотах нижче точки P і вище точки A – ємнісний

Для опису характеристик електричних довгих ліній і кіл з роз-поділеними параметрами широко використовують еквівалентні елек-тричні схеми, складені з елементів із зосередженими параметрами. Доцільно і для резонаторів використовувати такі еквівалентні схеми, враховуючи, що п'єзoeлемент, зазвичай, являє собою механічну коли-вальну систему з розподіленими параметрами – масою, пружністю і параметром, що визначає втрати, наприклад тертям або акустичним випромінюванням.

У діапазоні частот, близьких до резонансу, характер зміни прові-дності п'єзореzonатора виявляється подібним до провідності електри-

чного послідовного коливального контура, шунтованого конденсатором. Це дає підставу використовувати для опису провідності або опору в околі частот, близьких до резонансу, еквівалентну електричну схему (схему заміщення), складену з елементів із зосередженими параметрами (індуктивності, ємності та опору), значення яких постійні й не залежать від амплітуди коливань і частоти. Таку еквівалентну схему у вигляді коливального контура зображено на рис. 1.38.

За зовнішньої частоти $f = f_p$ настає механічний резонанс і струм в електричному колі п'єзореzonатора досягає максимального значення. З підвищенням частоти до $f_a > f_p$, яку називають частотою антирезонансу, імпеданс резонатора стає максимальним, а струм у його ланцюгу – мінімальним (резонанс струмів).

П'єзореzonансу відповідають дві резонансні частоти – f_p і f_a , на яких опір резонатора має активний характер. Перший резонанс, що спостерігається на більш низькій частоті, характеризується малим опором, а другий – на більш високій частоті – має високий опір.

Нижчий резонанс еквівалентної схеми (рис. 1.38) обумовлений **резонансом напруг** (послідовним резонансом) гілки кола, що складається з послідовного з'єднання індуктивності L_1 , ємності C_1 та опору R_1 . Цю гілку називають **динамічною** або п'єзоелектричною, її елементів фізично не існує, а їх параметри можуть бути визначені тільки в умовах резонансного збудження.

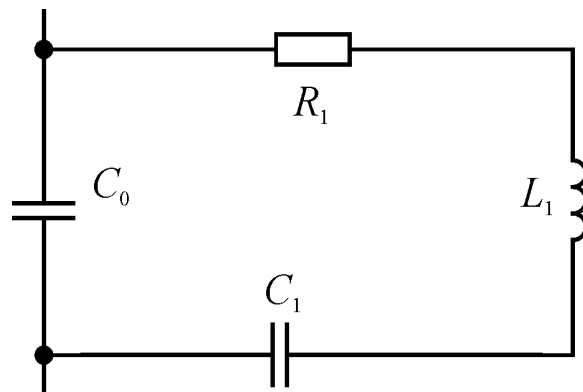


Рис. 1.38. Еквівалентна електрична схема п'єзоелектричного резонатора:
 C_1 , L_1 , R_1 – динамічні електричні параметри (ємність, індуктивність та опір);
 C_0 – паралельна ємність

Другий резонанс, що відбувається на більш високій частоті – **резонанс струмів** або паралельний резонанс – виникає у паралельному контурі, одна гілка якого містить ємність C_0 , а на іншій послідовно з'єднані елементи L_1 , C_1 і R_1 . Цей резонанс характеризується *високим опором*.

Елементи еквівалентної електричної схеми називають еквівалентними електричними (або динамічними) параметрами резонатора – це динамічна (еквівалентна) індуктивність L_1 , динамічна (еквівалентна) ємність C_1 , динамічний (еквівалентний) опір R_1 і паралельна ємність C_0 .

Реактивні динамічні параметри L_1 і C_1 визначаються пружними, діелектричними і п'єзоелектричними коефіцієнтами, а також густиною п'єзоелектриків. Значення цих параметрів істотно залежать від зрізу й орієнтації п'єзоелемента, від виду та частоти порушуваних механічних коливань, від розмірів п'єзоелементів та електродів. Динамічний опір R_1 залежить від внутрішнього тертя та джерел інших механічних втрат. Втрати електричного походження у п'єзоелектричному резонаторі зазвичай малі й не беруться до уваги. Тільки для деяких видів кристалів і п'єзокераміки електричні втрати помітні, й тоді їх слід враховувати.

Динамічний опір може бути виміряний безпосередньо, наприклад за допомогою мостового вимірювача повних опорів. Динамічні індуктивність і ємність можуть бути виміряні тільки непрямыми методами.

Величину $\Delta f = f_a - f_p$ називають резонансним проміжком. Якість п'єзорезонатора визначається гостротою його частотної характеристики (рис. 1.39) і значенням ККД. Знання частот f_a і f_p дозволяє визначити ряд важливих характеристик резонатора, і насамперед коефіцієнт електромеханічної зв'язку: $K_{EM} \approx (2\Delta f/f_p)^{1/2}$. Резонансна частота розраховується з формули $f_p = 1/2\pi(L_1 C_1)^{1/2}$, а механічна добротність визначається як $M = 1/(2\pi f_p C_0 R_1)$.

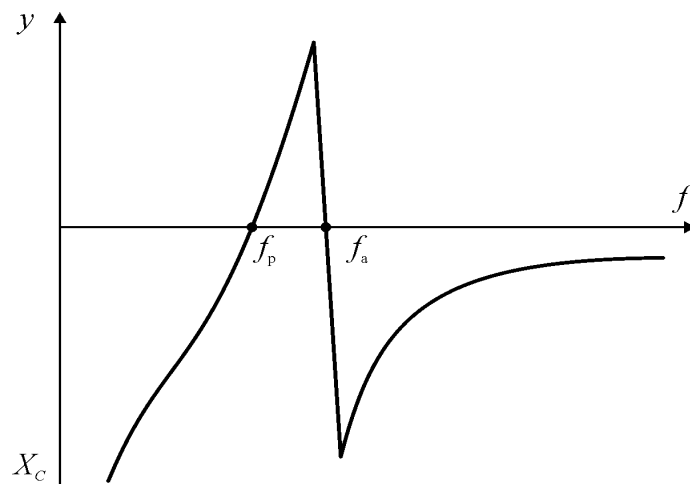


Рис. 1.39. Залежність реактивного опору п'єзоелектричного резонатора від частоти коливань

З чотирьох еквівалентних параметрів тільки паралельна ємність має конкретне фізичне втілення, її значення визначається міжелектродною ємністю п'єзоелектрика, ємностями корпусу і монтажу. Вона може бути безпосередньо виміряна з деяким наближенням відомими методами. Якщо п'єзоелектрики «сильні», ємність C_0 помітно залежить від частоти: на частотах, нижчих від резонансу, вона більша, а на частотах, вищих від резонансу, менша. Паралельну ємність не можна вимірювати на резонансній частоті – її вимірюють на частотах, досить віддалених від резонансної. Для «сильних» п'єзоелектриків ємність C_0 вимірюють на частоті, вищій від резонансу, тобто в умовах частково або повністю затисненого п'єзoeлемента. Паралельна ємність включає ємність п'єзoeлемента як конденсатора, ємності корпусу й утримувача та ємність монтажу. Донедавна паралельну ємність помилково називали «статичною», вважаючи, що вона не залежить від частоти. Якщо останнє допустимо для «слабких» п'єзоелектриків, таких як кварц, то для резонаторів із «сильних» п'єзоелектриків (п'єзoкераміка, танталат літію та ін.) залежність ємності C_0 від частоти слід враховувати. Тому надалі не застосовуватимемо термін «статична ємність»; замінімо його більш точним терміном «паралельна ємність».

Іноді еквівалентну схему доводиться ускладнювати, вводячи в неї параметри інших елементів, наприклад індуктивність провідників, ємності між корпусом і п'єзoeлементом та ін. П'єзореzonатори зазвичай мають кілька резонансів, обумовлених коливаннями різних видів або обертонами будь-якого виду коливань. Тоді еквівалентна схема, яка відображає наявність декількох резонансів, має вигляд паралельного з'єднання ряду динамічних гілок, шунтованих загальною паралельною ємністю.

Експериментально параметри п'єзореzonара визначаються методами резонансу – антирезонансами, зміною електричного навантаження, методом колових діаграм та ін.

Застосування п'єзореzonансу. Важливо, що добротність Q механічних коливальних систем істотно більша, ніж електричних коливальних контурів, і характеризується значеннями від тисяч до сотень тисяч. Тому амплітуди механічних коливань п'єзoeлемента під час механічного резонансу в Q разів більші за амплітуди його коливань поза областю резонансу. Електричні величини, що характеризують коливання п'єзoeлемента, наприклад електричний струм, пов'язані прямою залежністю з механічними напруженнями і деформаціями. У момент механічного резонансу відповідно зростає

струм через п'єзоелемент і частотна характеристика струму набуває резонансного характеру, який точно відповідає характеристиці механічних резонансних коливань. Саме такі резонансні явища спостерігаються в п'єзоелектричному резонаторі, що пояснює виникнення резонансу в електричному колі.

Через високу добротність та з інших причин п'єзореzonанс широко використовують у радіотехніці, електроніці, електроакустиці тощо як фільтри, резонатори, у генераторах, у резонансних п'єзоперетворювачах і в п'єзотрансформаторах. П'єзоелектриками у резонаторах служать кристали (кварц, ніобіт літію та ін.) або п'єзокераміка з малими втратами. Кварцові резонатори застосовують як резонансні контури генераторів електричних ВЧ-коливань. Висока добротність ($10^5 \dots 10^6$) кварцового резонатора визначає мале зміщення частоти генератора від її номінального значення ($10^{-3} \dots 10^{-5} \%$) зі зміною навколишньої температури, тиску й вологості. Розроблено мікромініатюрні кварцові резонатори на частоти коливань 30 кГц...8,4 МГц, які застосовують в електронних годинниках, у системах електронного запалювання двигунів внутрішнього згорання та ін. П'єзореzonатори на основі кварцу використовують в акустoeлектронних пристроях фільтрації та обробки сигналів: монолітних п'єзоелектричних фільтрах, у фільтрах і резонаторах на ПАХ. Основна перевага резонаторів на ПАХ – можливість їх використання у пристроях стабілізації частоти і вузько-смуговій фільтрації в діапазоні частот 100...1500 МГц.

П'єзоелектричні фільтри з п'єзокераміки зазвичай багатоланкові – їх виготовляють на частоти 1 кГц...10 МГц, – при цьому на частотах до 3,5 кГц використовують біморфні п'єзоелементи, коли п'єзореzonатор здійснює резонансні коливання вигину по грані; в діапазоні 40...200 кГц застосовують п'єзореzonатори з поздовжніми коливаннями по довжині, а на частотах 200...800 кГц – п'єзореzonатори у вигляді дисків, в яких реалізуються радіальні коливання. На частотах понад 1 МГц використовується товщинні коливання п'єзокерамічних кілець. Розглянуті фільтри мають просту конструкцію, малі (порівняно з LC-фільтрами) габарити і стабільні робочі характеристики.

Резонансні явища в електричному колі резонатора спостерігаються для тих видів механічних коливань, які збуджуються п'єзоелектрично. Якщо частота зовнішньої електричної напруги збігається з частотою власних механічних коливань (що у п'єзоелектрика не порушуються), то резонансу в електричному ланцюгу спостерігатися не буде або він буде виражений дуже слабо й обумовлений наявністю

механічного зв'язку з коливанням. Однак якщо такий резонанс близький до частоти резонансу, збуджуваного п'єзоелектричним шляхом, зв'язок зростає і побічний резонанс виявляється досить інтенсивним.

П'єзоелементи здебільшого мають тільки два електроди й резонатори з таким п'єзоелементом; резонатори відповідають електричним двополюсникам. Але іноді в резонаторах використовують п'єзоелементи з великою кількістю електродів, що мають окремі виводи (наприклад, з чотирма електродами). Такі резонатори з багатоелектродними п'єзоелементами слід розглядати як електричні багатополюсники. Резонатори з чотириелектродним п'єзоелементом досить часто використовують у генераторах і фільтрах, оскільки вони дозволяють замінити два резонатори на одну частоту одним чотириполісним резонатором, усунути небажані омічні зв'язки, використовувати зрушення фаз на 180° між двома парами виводів, трансформацію напруги і перетворення опору.

Резюме

1. На феноменологічному рівні розглянуто основні властивості п'єзоелектриків, електромеханічний зв'язок у кристалах і текстурах, а також подано математичний опис для прямого й оберненого п'єзо-ефектів. Ці відомості потрібні для розроблення сучасних і перспективних електронних пристроїв, у яких застосовуються п'єзоелектрики.

2. П'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію – в механічну. Спочатку спостерігали перший із цих ефектів, який назвали «прямим» п'єзоефектом. П'єзоефект є непарним (лінійним) ефектом, за якого механічно індукована поляризація прямо пропорційна деформації (і навпаки, викликана електрично деформація прямо пропорційна величині електричного поля). П'єзоефект спостерігається в нецентросиметричних кристалах і структурах.

3. Електрострикція властива всім діелектрикам і є парним ефектом, за якого деформація діелектрика, викликана електричним полем, перебуває у квадратичній залежності від величини цього поля. Отже, знак електрострикційної деформації не змінюється зі зміною знака поля. Електрострикція відрізняється від п'єзоефекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект є виключно електромеханічним, але не «механоелектричним».

4. П'єзоефект описується п'єзомодулями – тензорами третього рангу. Математичні співвідношення, що описують п'єзоефект або електрострикцію, залежать від поєднання тих чи інших межових

умов, за яких використовують або досліджують п'єзоелектрики. Основні «механічні» умови зводяться або до можливості деформацій (якщо кристал вільний), або до їх неможливості (коли кристал зати-снений). Межові електричні умови полягають у тому, що кристал може бути короткозамкненим або розімкненим.

5. Проявом п'єзоефекту, наприклад частотою п'єзореzonансу або параметрами фільтрів на поверхневих акустичних хвилях, можна керувати електричним полем. Ефективність електрокерування п'єзоефектом найбільш значна в діелектриках з великою діелек-тричною проникністю.

6. П'єзоефект може бути індукований електричним полем в будь-якому твердому діелектрику («лінеаризована електрострик-ція»), причому в суперпараелектриках величина електроіндукова-ного п'єзоефекту може перевершувати п'єзоелектричний ефект кращих п'єзоелектричних матеріалів.

2. Теоретичні аспекти п'єзоелектрики

П'єзоелектрика – це науково-технічний напрям з дослідження проблем на стику двох класичних наукових напрямів: по-перше, механіки твердого деформованого тіла й електродинаміки суцільних середовищ.

Рівняння електродинаміки встановлюють диференціальний зв'язок між векторами напруг електричного поля E , електричної індукції D , напруженості магнітного поля H та магнітної індукції B . Майже всі п'єзоелектрики є діелектриками, а п'єзоелектричні ефекти, які в них спостерігаються, можна умовно назвати квазімеханічними, оскільки вони пов'язані зі швидкостями, значно меншими від швидкості світла в діелектрику. У цьому разі магнітними ефектами можна знехтувати і замість рівнянь електродинаміки розглядати рівняння електростатики, які для діелектрика, що не має п'єзоефекту, можна записати у вигляді $\operatorname{rot} E = 0$; $\operatorname{div} D = 0$. Основи цієї теорії щодо п'єзоелектриків було викладено у підрозділі 1.2.

Лінійну теорію пружності як математичну модель, яка описує поля напруг і деформацій твердих тіл, що виникають у них під впливом зовнішніх механічних сил, було побудовано в 20–40-х роках XIX ст. Коші, Пуассоном та Гріном. Основи теорії п'єзоелектриків коротко було викладено в підрозділі 1.3. Перші кількісні виміри, що встановлюють зв'язок величини заряду з тиском у п'єзоелектричних кристалах, провів Поккельс 1894 р. У математичній формі ці кількісні співвідношення були викладені німецьким вченим Фойгтом – у 1910–1920 рр. він розробив повну систему цих співвідношень, яка узагальнювала накопичені знання з п'єзоелектрики за попередній період. Співвідношення, отримані Фойгтом, є основоположними для побудови математичної моделі п'єзоефекту.

Детальніше розглянемо теорію електромеханічного зв'язку в нецентросиметричних кристалах, відповідні термодинамічні співвідношення та спорідненість п'єзоелектричного й піроелектричного ефектів; опишемо тільки *однорідні* механічні деформації та *однорідні* електричні поля (однакові в усьому кристалі або у текстурі). Для неоднорідних деформацій, крім п'єзоефекту та електрострикції, характерні також й інші електромеханічні явища, наприклад *флексоелектричний* ефект (вельми важливий для рідинних кристалів). Під впливом градієнта температури у п'єзоелектрику виникає *третинний піроефект* (актіноелектрика). Теорію флексоелектрики та актіноелектрики не розглядатимемо.

2.1. Електромеханічний зв'язок у п'єзоелектриках

П'єзоелектрик – це перетворювач енергії: під час прямого ефекту механічна (пружна) енергія перетворюється в електричну, а під час оберненого ефекту електрична енергія – в механічну. Тому пружні та електричні властивості п'єзоелектрика слід розглядати нерозривно, оскільки будь-яка зміна в його електричному стані призводить до зміни механічного стану, і навпаки.

Взаємозв'язок електричних та механічних властивостей нецентросиметричних кристалів і текстур, що демонструють п'єзоефект, характеризується **коефіцієнтом електромеханічного зв'язку** $K_{зв}$. Це один із найбільш важливих параметрів не тільки п'єзоелектричних матеріалів, але й п'єзоелектричних приладів і пристроїв.

2.1.1. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку

Різні визначення $K_{зв}$ по суті зводяться до такого: квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрики енергії $W_{під}$ перетвориться в енергію іншого виду $W_{перетв}$:

$$K_{зв}^2 = \frac{W_{перетв}}{W_{під}}.$$

Визначення $K_{зв}$ нагадує визначення ККД, однак втрати енергії в цьому виразі не враховуються: електричною провідністю, механічними і діелектричними втратами під час визначення $K_{зв}$ нехтують.

За прямого п'єзоефекту підведена до кристала механічна енергія витрачається не тільки на пружну деформацію, приводячи не лише до накопичення пружної енергії $W_{пруж}$, але й до створення електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії $W_{ел}$:

$$K_{зв}^2 = \frac{W_{ел}}{W_{під}} = \frac{W_{ел}}{W_{пруж} + W_{ел}}. \quad (2.1)$$

У разі оберненого п'єзоефекту, а також електрострикції, формула для коефіцієнта зв'язку змінюється:

$$K_{зв} = \frac{W_{пруж}}{W_{під}} = \frac{W_{пруж}}{W_{пруж} + W_{ел}}. \quad (2.2)$$

Тут підведена до кристала електрична енергія витрачається не лише на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика. Різниця співвідношень (2.1) і (2.2) не означає, що $K_{зв}$ для одного і того самого п'єзоелектрика розрізняється для прямого і

зворотного ефектів: під час розрахунку відповідних енергій по-різному враховуються граничні умови (кристал може бути вільним або затисненим, короткозамкненим або розімкненим).

Пружна енергія може бути визначена як квадратична форма від деформації x або від механічної напруги X – відповідно до різних можливостей вибору параметрів, що характеризують пружний процес:

$$W_{\text{пруж}} = \frac{1}{2}xX = \frac{1}{2}cx^2 = \frac{1}{2}sX^2,$$

де c – пружна жорсткість; s – пружна піддатливість (тензор, обернений до c). Відповідно, енергія електричної поляризації в електричному полі E виражається через індукцію D та діелектричну проникність ϵ , або через обернений до ϵ тензор β :

$$W_{\text{ел}} = \frac{1}{2}ED = \frac{1}{2}\epsilon_0\epsilon E^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon_0}{\beta}\right)D^2.$$

Для змішаних пружно-електричних процесів внески в енергію $W_{\text{ел}}$ і $W_{\text{пруж}}$ можуть виражатися також іншими співвідношеннями.

Крім співвідношень (2.1) і (2.2), коефіцієнт електромеханічного зв'язку визначають як відношення густини пружної електричної енергії $W_{\text{ел}}$ до середнього геометричного значення густини пружної та електричної енергії:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{ем}}^2}{W_{\text{пруж}}W_{\text{ел}}}. \quad (2.3)$$

У разі механічно затисненого (недеформованого) п'єзоелектрика $W_{\text{ем}} = dXE$, а для механічно вільного п'єзоелектрика $W_{\text{ем}} = exE$, де d , e – відповідні п'єзомодулі, $d = P/X$; $e = P/x$. Тензорними індексами біля компонентів модулів e і d знехтуємо для спрощення запису співвідношень.

Розробники та дослідники п'єзоелектричних та електрострикційних матеріалів, а також конструктори п'єзоелектричних приладів на поверхневих акустичних хвилях, ліній затримки, фільтрів, конвольверів та інших перетворювачів сигналів іноді використовують для визначення $K_{\text{зв}}$ зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектрику:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{2\Delta v}{v_0} + \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)^2, \quad (2.4)$$

де v_0 – швидкість пружної хвилі без урахування п'єзоефекту; Δv – зміна цієї швидкості, зумовлена електромеханічним зв'язком.

Попри те, що $K_{зв}$ є скалярним параметром, цей коефіцієнт залежить від напрямку зовнішніх впливів на п'єзоелектрик і від напрямку п'єзовідгука. Наприклад, для поляризованої п'єзокераміки (текстури із симетрією ∞m) можна визначити 12 різних коефіцієнтів зв'язку залежно від системи межових умов, які задаються формою п'єзоелемента і способом його закріплення. Чисельні значення $K_{зв}$ визначаються як п'єзоматеріалом, так і конструкцією п'єзоперетворювача. У більшості застосовуваних на практиці кристалів і текстур $K_{зв} = 0,1...0,5$, хоча для деяких кристалів за певної орієнтації впливу і п'єзореакції $K_{зв}$ сягає величини 0,8...0,95.

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку використовують для порівняння різних п'єзоелектриків, тому що він включає співвідношення різних пружних та діелектричних параметрів, що визначають застосування п'єзоелектриків у промислових пристроях. Оскільки різні формули (2.1) і (2.5) описують один і той самий (і досить універсальний) параметр, то вони, очевидно, мають бути еквівалентними, що підтверджується результатами наступного розгляду.

2.1.2. Електромеханічна взаємодія за прямого п'єзоефекту

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку можна розрахувати, якщо відомі основні параметри п'єзоелектрика. Рівняння електричної поляризації $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E$ з урахуванням внеску в поляризацію від прямого п'єзоефекту $P_{п'єзо} = dX$ набуває вигляду

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + dX. \quad (2.5)$$

Відповідно в рівнянні для лінійної деформації (закон Гука $x = sX$) у п'єзоелектрику слід врахувати внесок в деформацію від оберненого п'єзоефекту $x_n = dE$:

$$x = sX + dE. \quad (2.6)$$

Розглянемо прямий п'єзоефект у пластинці з нецентросиметричного кристала або текстури (рис. 2.1). На пластинку діє однорідне механічне напруження X , унаслідок чого вона деформується, залишаючись електрично розімкненою ($D = 0$). Відповідно з рівняння $D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 \epsilon E$ можна отримати співвідношення

$$E = -\left(\frac{d}{\epsilon_0 \epsilon}\right)X. \quad (2.7)$$

Підставивши співвідношення (2.7) у вираз (2.6), отримаємо

$$x = \left(\frac{s - d^2}{\epsilon_0 \epsilon}\right)X. \quad (2.8)$$

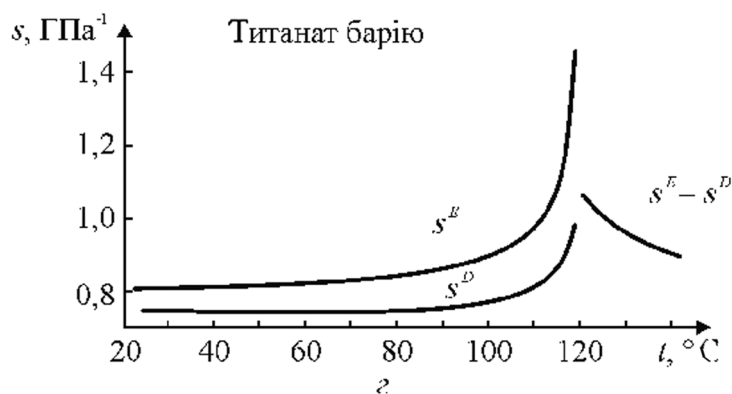
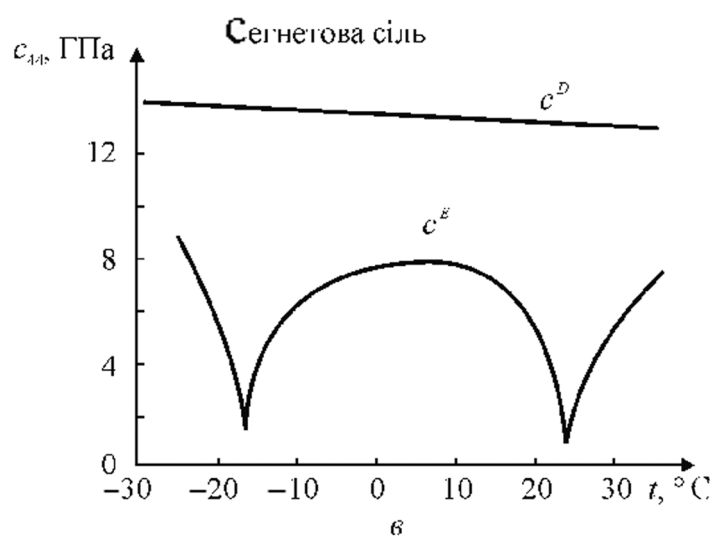
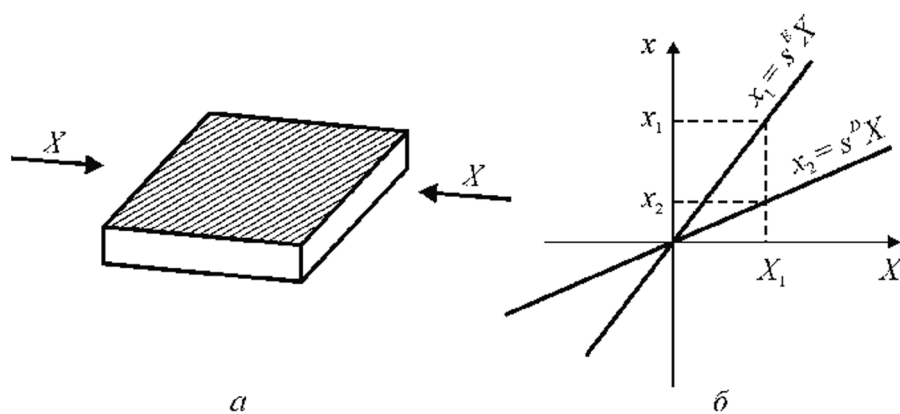


Рис. 2.1. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзоелектриків – електрично розімкненого ($D = 0$) і короткозамкнутого ($E = 0$):
 а – механічна дія на пластину; б – закон Гука; в – компонента пружної жорсткості сегнетової солі; г – компонента пружної піддатливості титанату барію

У дужках рівняння (2.8) – новий тензор пружної піддатливості з поправкою на п'єзоефект. Як видно з формули (2.8) та з рис. 2.1, б, за рахунок п'єзоелектричної реакції *підвищується жорсткість* пластинки (зменшується її піддатливість s), тому за прикладення механіч-

ного зусилля $X = X_1$ пластинка деформується не до значення $x = x_1$ (як то було б без п'єзоефекту), а до значення $x = x_2 < x_1$.

Робота пружних сил, прикладених до пластинки ($W_{\text{під}}$), витрачається не лише на пружну деформацію з накопиченням пружної енергії $W_{\text{пруж}}$, але й на створення електричної енергії поляризації $W_{\text{ел.}}$. За цих умов деформація п'єзоелектрика стає меншою настільки $(x - x_1)$, наскільки зниження пружної енергії компенсує поява електричної енергії.

Використовуючи рівняння (2.8), з формули для пружної енергії $W_{\text{пруж}} = \frac{1}{2} s X^2$ можна визначити пружноелектричний внесок:

$$W_{\text{пруж}} = W_{\text{підвед}} - W_{\text{ел}} = \frac{1}{2} s X^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon} \right) X^2.$$

Перетвореною енергією в цьому випадку, очевидно, і є електрична енергія $W_{\text{ел.}}$. Підставляючи отримані вирази у формулу (2.1), маємо

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{W_{\text{ел}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{1/2 (d^2 / \epsilon_0 \epsilon) X^2}{1/2 s X^2} = \frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon s}. \quad (2.9)$$

Відношення енергій $W_{\text{підвед}} / W_{\text{перетв}}$ не залежить від амплітуди полів (механічного напруги X або електричного поля E). Таким чином, $K_{\text{зв}}$ – це параметр, що характеризує конкретний п'єзоелектрик. Співвідношення (2.9) дозволяє отримати також формулу (2.3) для коефіцієнта зв'язку через взаємну електромеханічну енергію $W_{\text{ем}}$. Помножимо у формулі (2.9) чисельник і знаменник на $1/4 E^2 X^2$:

$$K_{\text{зв}}^2 = \frac{(1/2 d E X)}{(1/2 \epsilon_0 \epsilon E^2) (1/2 s X^2)} = \frac{W_{\text{ем}}^2}{W_{\text{ел}} W_{\text{пруж}}},$$

де знаменник є добутком енергій $W_{\text{ел}} = 1/2 \epsilon_0 \epsilon E^2$ і $W_{\text{пруж}} = 1/2 s X^2$, а чисельник відповідає $W_{\text{ем}} = 1/2 d E X$. Отже, формули (2.1) і (2.3) еквівалентні, хоча останнє співвідношення і не є таким загальним, як перше.

Порівнюючи вирази (2.9) і (2.8) можна переконатися, що пружна піддатливість знижується у $(1 - K_{\text{зв}}^2)$ разів: $d^2 / \epsilon_0 \epsilon = K_{\text{зв}} s$, однак для закороченого кристала ($E = 0$) п'єзоелектричні властивості не впливають на відповідну пружну піддатливість s^E . Таким же чином s^D – це знижена піддатливість для розглянутого випадку

розімкненої пластини ($D = 0$). Вираз (2.8) можна переписати відповідно до цих позначок:

$$x = \left(\frac{s^E - d^2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \right) X = (s^E - K_{\text{зв}}^2 s^E) X = s^D X;$$

$$s^D = s^E (1 - K_{\text{зв}}^2).$$

З наведених співвідношень слідує ще один вираз для коефіцієнта електромеханічного зв'язку:

$$\frac{s^E - s^D}{s^E} = K_{\text{зв}}^2. \quad (2.10)$$

Пружна жорсткість c_{mn} , де $m, n = 1, 2, \dots, 6$ (підрозділ 1.3.3) – це тензор, обернений до тензора пружної піддатливості s_{mn} , і тому з формули (2.10) випливає

$$\frac{c_{mn}^D - c_{mn}^E}{c_{mn}^D} = K_{\text{зв}}^2. \quad (2.11)$$

Відмінність між жорсткістю замороченого (c_{14}^E) і розімкненого (c_{14}^D) кристалів сегнетової солі показано на рис. 2.1, в. На цьому рисунку у всьому наведеному інтервалі температур сегнетова сіль є п'єзoeлектриком. У сегнетоелектричних точках Кюрі різко змінюється пружна жорсткість c_{14}^E короткозамкненого кристала, майже на порядок відрізняючись від c_{14}^D . Очевидним є дуже сильний вплив **електричних умов** на **механічні властивості** цього сегнетоелектрика.

Оскільки пружні модулі c та густина п'єзoeлектрика ρ визначають швидкість пружних (звукових) хвиль,

$$v_{\text{зв}} = \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2},$$

то різниця у пружних модулях $\Delta c = c^D - c^E$ призводить і до розбіжності у швидкості звуку в розімкненому і короткозамкненому кристалах. Як видно з рис. 2.1, в, швидкість звуку у визначеному напрямку (відповідно компоненті c_{44}) у точках Кюрі сегнетової солі знижується приблизно у кілька разів порівняно з кімнатною температурою. За рахунок п'єзоefекту жорсткість кристала значно змінюється, що відповідає рівнянню (2.4).

Під час експериментальних досліджень п'єзoeлектриків спостерігається також суттєва різниця пружної піддатливості корот-

козамкненого (s^E) і розімкненого (s^D) кристалів. Як приклад на рис. 2.1, з показано температурну залежність цих параметрів для титанату барію. Вище 120 °C (сегнетоелектрична точка Кюрі) титанат барію має кубічну, центросиметричну структуру і тому він не є п'єзоелектриком, так що у параелектричній фазі $s^E = s^D$. Але нижче цієї температури BaTiO_3 стає тетрагональним, полярним (нецентросиметричним) і має п'єзоэффект, тому й $s^E > s^D$.

З рис. 2.1, з видно, що швидкість звукової хвилі у титанаті барію, по-перше, критично зменшується в самій точці Кюрі, а по-друге, нижче точки Кюрі ця швидкість приблизно у два рази більша для короткозамкненого кристала. У параелектричній фазі, де немає п'єзо-ефекту, швидкість звуку не залежить від того, чи є зразок титанату барію розімкненим, чи він є короткозамкненим.

2.1.3. Електромеханічна взаємодія за оберненого п'єзоэффекту

Співвідношення (2.9) і (2.10) отримані під час розгляду прямого п'єзоэффекту. Подібним чином можна визначити $K_{\text{зв}}$ з оберненого п'єзоэффекту, коли до кристала підводиться електрична енергія, що поляризує діелектрик і, крім того, веде до його пружної деформації. Оскільки п'єзопластинка передбачається механічно вільною, то вихідні рівняння змінюються порівняно з (2.5) і (2.6). У рівнянні для електричної поляризації $D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P$ враховується п'єзоэффект вільного кристала $P_n = ex$:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex. \quad (2.12)$$

До того ж, до п'єзомодуля e , що характеризує електропружний внесок у механічне напруження до закону Гука, поданому у вигляді $X = cx$, додається обернений п'єзоэффект $X_n = -eE$:

$$X_n = cx - eE. \quad (2.13)$$

Умовою вільної деформації п'єзоелектрика в електричному полі є рівняння $X = 0$, внаслідок чого з рівняння (2.13) слідує $x = eE/c$. Підставивши цей вираз у рівняння (2.12), запишемо:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + \left(\frac{e^2}{c} \right) E = \left(\epsilon_0 \epsilon + \frac{e^2}{c} \right) E. \quad (2.14)$$

Як видно з виразу (2.14), п'єзоелектрична реакція підвищує електричну індукцію в закріпленому (затисненому) кристалі, коли п'єзодеформації неможливі.

П'єзоелектрична реакція виглядає як додатковий механізм електричної поляризації, який зумовлює відповідний внесок у діелектричну проникність:

$$\epsilon^X = \epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon_0 c}. \quad (2.15)$$

Вираз (2.15) дозволяє визначити коефіцієнт електромеханічного зв'язку для оберненого п'єзоефекту:

$$W_{\text{підвед}} = W_{\text{ел}} + W_{\text{пруж}} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \left[\epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon^2 c} \right] E^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon^X E^2,$$

де $W_{\text{ел}} = 1/2 \epsilon_0 \epsilon^x E^2$ й $W_{\text{пруж}} = 1/2 (e^2/c) E^2$.

Відповідно до виразу (2.14),

$$K_{\text{св}}^2 = \frac{W_{\text{пруж}}}{W_{\text{пруж}} + W_{\text{ел}}} = \frac{e^2}{\left\{ \epsilon_0 c \left[\epsilon^x + e^2 / (\epsilon_0 c) \right] \right\}}. \quad (2.16)$$

Отримані співвідношення дають можливість визначити $K_{\text{зв}}$ зі співвідношення між діелектричною проникністю вільного і затисненого кристалів:

$$\epsilon^X = \epsilon^x + K_{\text{зв}}^2 \epsilon^x; \quad \frac{\epsilon^X - \epsilon^x}{\epsilon^x} = K_{\text{зв}}^2. \quad (2.17)$$

На низькій частоті вимірюють ϵ^X , коли п'єзоелектрична реакція встигає встановлюватися і впливає на діелектричну проникність. На високій частоті (багато вищій від частоти п'єзорезонансів) визначають ϵ^x і за формулою (2.17) розраховують $K_{\text{зв}}$.

З формули (2.16) можна отримати вираз, подібний до виразу (2.3) – відношення квадрата взаємної енергії електромеханічної енергії $W_{\text{ем}}$ до добутку механічної (пружної) енергії на електричну:

$$\frac{W_{\text{ем}}^2}{W_{\text{пруж}} W_{\text{ем}}} = \frac{K_{\text{зв}}^2}{1 - K_{\text{зв}}^2},$$

видно, що остання формула відрізняється від формули, отриманої під час аналізу прямого п'єзоефекту.

З цих рівнянь можна отримати також наведене вище визначення $K_{\text{зв}}$ (2.1) через зміну швидкості пружних хвиль у п'єзоелектричному середовищі. Рівняння коливань пружного середовища з густиною ρ під дією напруги X записують як

$$\rho \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = X, \quad (2.18)$$

тобто подібно до рівняння осцилятора (розділ 1), яке описує коливання маси m , пов'язаної пружною силою cx :

$$m \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = -cx.$$

Роль маси у рівнянні (2.18) відіграє густина ρ ; підставляючи в нього вираз (2.13), отримуємо:

$$\rho \left(\frac{d^2 x}{dt^2} \right) = cx - eE,$$

а з виразу (2.12), якщо у пружному середовищі немає вільних зарядів ($\text{div} D = 0$, $D = 0$), маємо:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + ex = 0.$$

Останні рівняння означають, що просторово змінні електричні поля збуджують у п'єзоелектрику акустичні хвилі, і навпаки, пружні деформації п'єзоелектричного середовища супроводжуються хвилями електричних полів. Зі спільного розв'язання цих рівнянь у наближенні плоских хвиль отримуємо рівняння Крістофеля:

$$(\Gamma - \rho v^2)x = 0, \quad (2.19)$$

де Γ – тензор Крістофеля (модифікований тензор пружних жорсткостей), $\Gamma = c + e/\epsilon_0 \epsilon$.

Хоча рівняння (2.16) записано для механічних деформацій, електричний потенціал поширюється у п'єзоелектрику з такою самою швидкістю $v_{зв}$, що і пружні зміщення. З рівняння (2.16) випливає, що $\Gamma = c(1 + K_{зв}^2)$. Підставляючи змінену швидкість $v + \Delta v$ і враховуючи, що за відсутності п'єзоефекту $v = v_0$, $\Delta v = 0$ та $\Gamma = c$, можна отримати співвідношення (2.4):

$$\frac{2\Delta v}{v_0} + \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2 = K_{зв}^2.$$

Зазвичай зміна швидкості пружних хвиль у п'єзоелектриках невелика, тому в наведеному виразі можна знехтувати членом $(\Delta v/v_0)^2$ та вважати, що $K_{зв}^2 \approx 2\Delta v/v_0$.

Для **п'єзоелектричних пристроїв** коефіцієнти електромеханічного зв'язку характеризують ефект перетворення енергії у п'єзоелектрику краще, ніж набір пружних, діелектричних і п'єзоелектричних констант. Наприклад, ширина смуги частот електромеханічного фільтра або перетворювача безпосередньо залежить від відповідного коефіцієнта зв'язку. Більше того, за допомогою коефіцієнтів зв'язку

можна безпосередньо порівнювати п'єзоелектричні матеріали, що мають суттєво різні (за величиною) діелектричні проникності й модулі пружності, проте слід враховувати, що коефіцієнт зв'язку не є тензором і формули перетворення тензорів у цьому разі не можуть бути використані.

У динамічних випадках коефіцієнти зв'язку залежать від механічних напруг і загалом мають меншу величину, ніж коефіцієнти зв'язку для статичної системи, оскільки не вся пружна енергія перетворюється в електричну енергію. Проте є винятки для певних резонансних мод коливань кристалів деяких класів. Наприклад, основна резонансна мода п'єзокерамічного кільця, поляризованого радіально або аксіально, не має обертонів, і отже, статичний та динамічний коефіцієнти зв'язку виявляються ідентичними. Це справедливо і для основної моди коливань радіально поляризованої сферичної оболонки. П'єзоелектричний стрижень, кінці якого навантажені великими масами, також має ідентичні статичний і динамічний коефіцієнти зв'язку, оскільки в цьому випадку також уся пружна енергія бере участь в утворенні електричної поляризації.

Вплив граничних умов на величину коефіцієнта зв'язку можна побачити на прикладі характеристик **поляризованої сегнетоелектричної кераміки**, що має симетрію ∞t – це порівняно простий, але з точки зору техніки найбільш важливий випадок. Залежно від форми керамічного п'єзoeлемента, від напрямку його поляризації, від розміщення електродів та ін., коефіцієнт зв'язку може бути поздовжнім, поперечним, радіальним, товщинним тощо. П'єзокераміка має 11 різних коефіцієнтів зв'язку, що описують п'єзоелектричні ефекти для електричного поля, прикладеного паралельно осі поляризації Z , і ще один коефіцієнт зв'язку для поля, перпендикулярного осі Z . Кожному з цих коефіцієнтів відповідає певна система граничних умов.

Насамперед розглянемо стрижень або пластинку з електродами, нанесеними на площині (перпендикулярно осі Z), і механічною напругою, прикладеною вздовж осі 1 (рис. 2.2). Пластина (або стрижень) може вільно розширюватися у поперечному напрямку, і тому всі інші механічні напруги дорівнюють нулю. Для поля, прикладеного таким чином, **поперечний коефіцієнт** ефектормеханічного зв'язку

$$k_{31} = d_{31}(\epsilon_{33}s_{11})^{-1/2}. \quad (2.20)$$

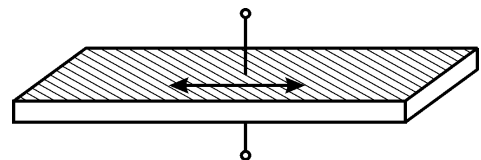


Рис. 2.2. П'єзоелектрична пластина, поляризована по товщині, штрихуванням показано електроди, стрілками – деформацію

У загальному випадку k_{31} – це коефіцієнт зв'язку, який відповідає резонансу нижчої моди коливань – по довжині пластини, що має електроди на найбільших поверхнях, а полярний вектор (поляризація) перпендикулярний найбільшим площинам.

Розглянемо планарну систему напруг $X_1 = X_2$ (за умови, що $X_3 = 0$). Симетрія вимагає, щоб деформації $x_1 = x_2$, проте у загальному випадку деформація $x_3 \neq 0$. Прикладом може служити дисковий п'єзoeлемент, показаний на рис. 2.3.

Для деформації, паралельної осям 1 або 2, знаходять **планарний** (або **радіальний**) коефіцієнт зв'язку, який називають так тому, що він визначений для площини, перпендикулярної осі $Z = 3$, в якій діють ізотропні механічні напруги:

$$k_p = k_{31} \left(\frac{2}{1 - \sigma} \right)^{1/2}, \quad (2.21)$$

де σ – коефіцієнт Пуассона, $\sigma = -s_{12}/s_{11}$.

Для системи напруг $X_1 = X_2 \neq 0$, $X_3 \neq 0$, і деформацій у площині, перпендикулярній осі Z , немає: $x_1 = x_2 = 0$, але $x_3 \neq 0$. Можна визначити **товщинний коефіцієнт зв'язку**, який характеризує перетворення енергії для одновимірної деформації:

$$k_t = h_{33} \left(\frac{\epsilon_{33}}{c_{11}} \right)^{-1/2}. \quad (2.22)$$

Коефіцієнт зв'язку k_t відповідає резонансу коливань по товщині пластини, яка має електроди на найбільших поверхнях і поляризована між цими електродами.

Якщо коливання відбуваються на вищій, товщинній моді (рис. 2.4) (основною, нижчою модою є планарна мода, для якої діють коефіцієнти зв'язку k_{31} і k_p відповідно), то мода коливань по товщині, яка відповідає k_t , спостерігається на

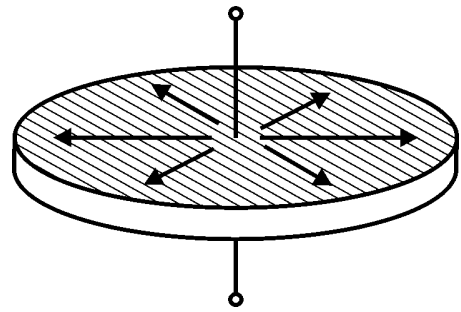


Рис. 2.3. П'єзoeлектричний дисковий елемент, поляризований по товщині, деформується радіально, штрихуванням показано електроди

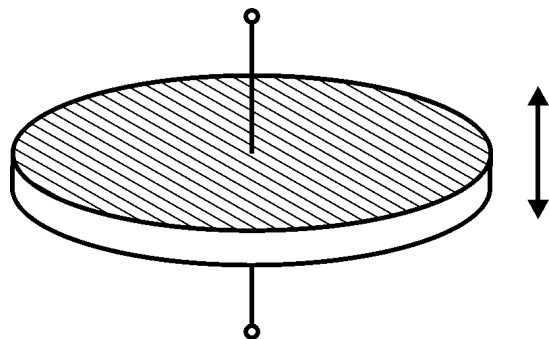


Рис. 2.4. П'єзoeлектричний дисковий елемент, поляризований по товщині, що деформується також по товщині (штрихуванням показані електроди)

значно вищій частоті, за якої бічні поверхні пластини можна вважати закріпленими.

Ще один важливий для практики застосування п'єзoeлементів коефіцієнт зв'язку визначають розглядаючи *одновимірну напругу*, паралельну осі Z ; у цьому разі деформації $x_1 = x_2 \neq 0$, $x_3 \neq 0$, а напруженості $X_1 = X_2 = 0$, $X_3 \neq 0$ (рис. 2.5).

Тоді **поздовжній коефіцієнт зв'язку**

$$k_{33} = d_{33} \left(\frac{\varepsilon_{33}}{s_{33}} \right)^{-1/2}. \quad (2.23)$$

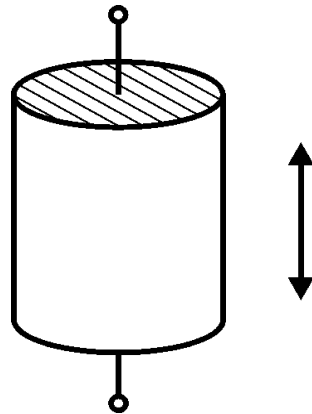


Рис. 2.5. П'єзoeлектричний витягнутий циліндричний елемент, поляризований по довжині; деформацію показано стрілками, електроди – штрихуванням

Коефіцієнт зв'язку k_{33} є величиною, яка відповідає основній (низькочастотній) резонансній моді коливань аксіально поляризованого твердого циліндра з електродами, нанесеними на його кінцеві межі (рис. 2.5). Тут бічні поверхні зразка не закріплені, але резонанси плоского (планарного) типу мають

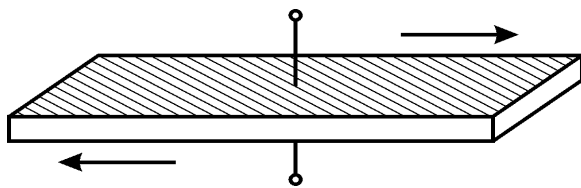


Рис. 2.6. П'єзoeлектрична пластина, поляризована по товщині, штрихуванням показано електроди, деформація зсувна

значно більш високі частоти, ніж поздовжня мода коливань.

Зсувні коливання п'єзoeлектричної пластини зображено на рис. 2.6.

Відповідно коефіцієнт електромеханічного зв'язку знаходять за формулою

$$k_{15} = d_{15} \left(\frac{\varepsilon_{11}}{s_{44}} \right)^{-1/2}. \quad (2.24)$$

Вважатимемо, що у рівняннях коефіцієнт зв'язку має той самий знак, що і відповідний п'єзомодуль d , хоча загалом коефіцієнт зв'язку не має знака.

Оскільки в динамічних умовах коливань через граничні обмеження не вся механічна енергія перетворюється на електричну (і навпаки), то динамічні коефіцієнти зв'язку мають бути меншими, ніж відповідні їм статичні коефіцієнти. Відмінності між ними залежать від значень коефіцієнтів зв'язку, але зазвичай динамічні коефіцієнти менші від статичних на 20...25 %.

Отже, є чимало коефіцієнтів зв'язку, які різняться значенням. Для практичних застосувань п'єзоелектриків для заданого електричного поля завжди може бути знайдена така система механічних напружень, якій відповідає найбільший коефіцієнт п'єзоефективного зв'язку.

Резюме

1. Механічні (пружність) та електричні (поляризація) властивості п'єзоелектриків сильно пов'язані, і тому їх треба розглядати одночасно. Цей взаємозв'язок характеризує коефіцієнт електромеханічного зв'язку $K_{зв}$ – один із найбільш важливих параметрів п'єзоелектричних матеріалів та пристроїв.

2. Підведена до кристала механічна енергія за прямого п'єзоефекту витрачається не лише на пружну деформацію, але й на створення електричної поляризації, що обумовлює накопичення електричної енергії. Навпаки, підведена до кристала електрична енергія за оберненого п'єзоефекту витрачається не лише на електричну поляризацію, але й на пружну деформацію п'єзоелектрика і накопичення пружної енергії.

3. Квадрат коефіцієнта електромеханічного зв'язку $K_{зв}^2$ показує, яка частина підведеної до п'єзоелектрика енергії перетворюється в енергію іншого виду, однак цей параметр не є ККД, по-перше, тому, що втрати електричної або механічної енергії не враховуються, а по-друге, дійсний ККД п'єзоелектричного перетворення залежить не лише від $K_{зв}$, але значною мірою й від форми, орієнтації та режиму застосування п'єзoeлемента.

4. У різних електричних та механічних умовах коефіцієнт електромеханічного зв'язку обчислюють різними формулами, які можуть бути, проте, зведені одна до одної.

2.2. Термодинамічний опис п'єзоелектричного ефекту

У термодинамічних теоріях (на відміну від мікроскопічних теорій) не враховується атомна структура речовини, яка розглядається як континуум, що має певні властивості. Для п'єзоелектрика цей континуум є анізотропним: його електричні й пружні властивості залежать від напрямку дії прикладених сил і полів.

2.2.1. Термодинамічні потенціали

Передбачається, що теплові, пружні та електричні властивості п'єзоелектрика можна описати шістьма параметрами: двома тепловими (T – температура, S – ентропія), двома механічними (X – напруження, x – деформація) і двома електричними (E – напруженість поля, D – електрична індукція).

Якщо діелектрик отримує малу кількість теплоти dQ , то зміну його внутрішньої енергії dU відповідно до першого принципу термодинаміки описують виразом

$$dU = dQ + dW = dQ + Xdx + EdD, \quad (2.25)$$

де dW – робота, що здійснюються електричними (EdD) і механічними (Xdx) силами.

Оскільки розглядаються зворотні процеси (до них належить як електрична поляризація, так і механічна деформація), то відповідно до другого принципу термодинаміки $dQ = TdS$. У результаті зміну внутрішньої енергії (2.25) можна подати у вигляді функції шести основних параметрів діелектрика:

$$dU = TdS + Xdx + EdD, \quad (2.26)$$

де основними параметрами обрані S , x і D . Решта параметрів – T , X і E визначаються як похідні від внутрішньої енергії U за ентропією S , за деформацією x та електричною індукцією D . Під час диференціювання за одним параметром передбачається сталість інших двох параметрів, що зазвичай позначають відповідними індексами:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{x, D} ; \\ X_n &= \left(\frac{\partial U}{\partial x_n} \right)_{S, D} ; \\ E &= \left(\frac{\partial U}{\partial D_i} \right)_{S, x} . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Співвідношення (2.27) у скороченому записі являють собою по суті три рівняння стану діелектрика – тепловий, пружний і діелектричний. У розділі 1 вказувалося на різноманітність межових умов – електричних і механічних; у цьому, більш загальному, розгляді до них додаємо **межові теплові умови** – адіабатичну (постійна ентропія: $S = \text{const}$, $dS = 0$) або ізотермічну (постійна температура: $T = \text{const}$, $dT = 0$).

Із трьох пар пов'язаних параметрів: $T - S$, $X - x$ та $D - E$ – три незалежних параметра можуть бути обрані, очевидно, вісьмома способами. Завдання різних межових умов опису теплових, пружних та електричних властивостей полярних кристалів визначає вибір восьми різних термодинамічних функцій (потенціалів), за допомогою яких можна виразити основні рівняння стану п'єзоелектрика. Рівняння (2.25) є тільки одним із них:

$$\begin{aligned} dU &= TdS + Xdx + EdD; \\ dH &= TdS - xdX - DdE; \\ dH_1 &= TdS - xdX + EdD; \\ dH_2 &= TdS + Xdx - DdE; \\ dA &= -SdT + Xdx + EdD; \\ dG &= -SdT - xdX - DdE; \\ dG_1 &= -SdT - xdX + EdD; \\ dG_2 &= -SdT + Xdx - DdE, \end{aligned} \tag{2.28}$$

де H – ентальпія; H_1 – пружна ентальпія; H_2 – електрична ентальпія; A – вільна енергія Гельмгольца; G – вільна енергія Гіббса; G_1 – пружна енергія Гіббса; G_2 – електрична енергія Гіббса. Індексомі біля векторних та тензорних параметрів можна знехтувати.

З рівняння (2.26) було отримано три рівняння стану (2.27). Зі збільшенням кількості термодинамічних функцій до восьми зростає й кількість рівнянь стану. Наприклад, як незалежні змінні можна обрати електричну індукцію D , деформацію x_m і температуру T . Тоді термодинамічним потенціалом виявляється **вільна енергія Гельмгольца**, і рівняння стану діелектрика відрізняються від рівнянь (2.26):

$$\begin{aligned} -S &= \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{x,D}; \\ X_m &= \left(\frac{\partial A}{\partial x_m} \right)_{T,D}; \\ E_i &= \left(\frac{\partial A}{\partial D_i} \right)_{T,x}. \end{aligned}$$

Рівняння стану можна записати у вигляді лінійних диференціалів із незалежними змінними:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{D, x} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial x_m} \right)_{D, T} dx_m + \left(\frac{\partial S}{\partial D_i} \right)_{x, T} dD_i; \\ dX_n &= \left(\frac{\partial X_n}{\partial T} \right)_{D, x} dT + \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_m} \right)_{D, T} dx_m + \left(\frac{\partial X_n}{\partial D_i} \right)_{x, T} dD_i; \\ dE_j &= \left(\frac{\partial E_j}{\partial T} \right)_{D, x} dT + \left(\frac{\partial E_j}{\partial x_m} \right)_{D, x} dx_m + \left(\frac{\partial E_j}{\partial D_i} \right)_{x, T} dD_i. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Оскільки потенціалів вісім, то усього таких рівнянь 24. Коефіцієнтами у цих рівняннях стану є **узагальнені піддатливості** – вони визначають зв'язок різних полів (електричних, механічних, температурних). Найбільш важливі з них вже згадувалися раніше у зв'язку з описом п'єзоефекту: тензори другого рангу (ϵ_{ij} й β_{ij}), тензори третього рангу (наприклад, d_{im} , e_{im} , h_{jm} , g_{jn}), тензори четвертого рангу (c_{mn} та s_{mn}); індекси $i, j, k = 1, 2, 3$; $m, n = 1, 2, \dots, 6$, тобто використано матрична запис.

2.2.2. Термодинаміка п'єзоефекту

Термодинамічні потенціали (2.28), зокрема вільна енергія Гельмгольца, дозволяють описати не лише п'єзоефект, але й піроелектричний ефект (розглядається далі), сегнетоелектрики та інші явища. Для опису тільки п'єзоефекту варто знехтувати тепловими змінами, розглядаючи перші 4 потенціали (2.2.4) як адіабатичні ($dS = 0$), а наступні чотири потенціали – як ізотермічні ($dT = 0$).

З вільної енергії Гельмгольца – з двох останніх рівнянь стану з урахуванням $dT = 0$ для п'єзоефекту можна отримати:

$$\begin{aligned} dX_n &= c_{mn}^D dx_m - h_{in} dD_i; \\ dE_j &= -h_{jm} dx_m + \left(\frac{\beta_{ij}^x}{\epsilon_0} \right) dD_i, \end{aligned}$$

де коефіцієнти

$$c_{mn}^D = \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_m} \right)_D = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_n \partial x_m} \right)_D$$

є пружним модулями в умовах постійної індукції, а параметр

$$\left(\frac{\beta_{ij}^x}{\varepsilon} \right) = \left(\frac{\partial E_i}{\partial D_j} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial D_i \partial D_j} \right)_x$$

це обернена діелектрична проникність затисненого кристала.

П'єзоефіцієнт h_{jm} також належить до однієї з узагальнених піддатливостей:

$$h_{jm} = - \left(\frac{\partial X_n}{\partial D_j} \right)_x = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial x_n} \right)_D = - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial x_n \partial D_i} \right).$$

Таку ж пару рівнянь можна отримати і з виразу для вільної енергії (2.26), і з інших термодинамічних потенціалів (2.29), кількість яких в умовах $dS = 0$ і $dT = 0$ скорочується до чотирьох.

У результаті з термодинамічних співвідношень впливають усі чотири пари основних рівнянь п'єзоефекту в нецентросиметричних кристалах і текстурах:

$$\begin{aligned} D_i &= d_{in} X_n + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j; \\ x_m &= s_{mn}^E X_n + d_{jm} E_j; \\ D_i &= \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^x E_j + e_{im} x_m; \\ X_n &= c_{nm}^E x_m - e_{jn} E_j; \\ E_j &= \left(\frac{\beta_{ji}^x}{\varepsilon_0} \right) D_i - h_{jm} x_m; \\ X_n &= c_{nm}^D x_m - h_{in} D_i; \\ E_j &= \left(\frac{\beta_{ji}^x}{\varepsilon_0} \right) D_i - g_{jn} x_n; \\ x_m &= s_{mn}^D X_n - g_{im} D_i. \end{aligned}$$

Коефіцієнт електромеханічного зв'язку

$$\begin{aligned} K_{зв}^2 &= \frac{d_{jn}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^x s_{mn}^E} = \frac{e_{jm}^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^x c_{mn}^E}; \\ K_{зв}^2 &= \frac{\varepsilon_0 h_{jm}^2}{\beta_{ij}^x c_{mn}^D} = \varepsilon_0 g_{im}^2 \left(\beta_{ij}^x s_{mn}^D \right). \end{aligned}$$

Дві пари з цих співвідношень було отримано й досліджено в підрозділі 2.1, з їх допомогою було знайдено вирази для коефіцієнтів електромеханічного зв'язку – (2.1) і (2.3). З решти рівнянь п'єзоефекту можна отримати ще два співвідношення для $K_{зв}$.

За умови, коли тепловими ефектами нехтують, внутрішня енергія п'єзоелектрики визначається сумою пружної та електричної енергій:

$$U = \frac{1}{2} x_m X_n + \frac{1}{2} D_j E_i.$$

Використовуючи першу пару рівнянь п'єзоефекту це рівняння можна перетворити:

$$U = \frac{1}{2} X_n s_{mn}^E X_n + \frac{1}{2} X_n d_{in} E_i + \frac{1}{2} E_i d_{in} X_n + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j E_i = W_{\text{ел}} + 2W_{\text{ем}} = W_{\text{пруж}},$$

звідки коефіцієнт електромеханічного зв'язку можна знайти як

$$\frac{W_{\text{ем}}^2}{W_{\text{пруж}} W_{\text{ел}}} = K_{\text{зв}}^2, \quad (2.30)$$

де $2W_{\text{ем}}$ – взаємна енергія, $2W_{\text{ем}} = dXE$; $W_{\text{пруж}}$ – пружна енергія, $W_{\text{пруж}} = 1/2 sX^2$; $1/2 \varepsilon_0 \varepsilon E^2$ – електрична енергія.

Це визначення справедливе і для третьої пари рівнянь п'єзоефекту, проте для другої та четвертої пар рівнянь буде справедливим інше вираження для відносини квадрата взаємної енергії до перетворення електричної енергії на механічну:

$$\frac{W_{\text{ем}}^2}{W_{\text{пруж}} W_{\text{ел}}} = \frac{K_{\text{зв}}^2}{1 - K_{\text{зв}}^2}. \quad (2.31)$$

Тільки за малих значень коефіцієнтів зв'язку ($K_{\text{зв}} < 0,3$) можна вважати, що формули (2.30) і (2.31) наближено збігаються (це питання розглянуто в підрозділі 2.2, де відповідні вирази було отримано іншими методами).

Резюме

1. Термодинамічна (феноменологічна) теорія дозволяє без уточнення молекулярних механізмів отримати всі основні рівняння, що описують прямий та обернений п'єзоефекти на макроскопічному рівні. Саме ці рівняння використовують в інженерних розрахунках, а параметри цих рівнянь можуть бути основою для порівняння властивостей різних п'єзоелектричних матеріалів.

2. Пружні, електричні та теплові властивості кристалів можна описати шістьма параметрами: двома механічними, двома електричними та двома тепловими. Теплові параметри слід враховувати під час термодинамічного аналізу піроелектричного ефекту та в поясненнях, за яких умов п'єзоелектрик може демонструвати піроелектричний ефект.

3. Завдання різних межових умов для опису пружних, електричних і теплових властивостей полярних кристалів визначає вибір восьми різних термодинамічних функцій (потенціалів), за допомогою яких можна виразити основні рівняння стану п'єзоелектрика. Найбільш доцільним для аналізу саме п'єзоефекту є обрання термодинамічного потенціалу «вільна енергія Гельмгольца». У результаті такого аналізу отримано вісім основних рівнянь п'єзоефектричного ефекту та основні формули для коефіцієнта електромеханічного зв'язку.

2.3. Фізична природа власної полярності кристалів

П'єзоелектрики відрізняються від інших кристалів особливим розміщенням електричних зарядів у структурі. Розміщення іонів у п'єзоелектричному кристалі (або інших заряджених структурних елементів у п'єзоелектричній текстурі) таке, що його можна охарактеризувати електричним моментом. Тільки в тих 10 класах п'єзоелектриків, що одночасно демонструють і піроелектричні властивості, полярний момент може бути описаний матеріальним *тензором першого рангу* – тобто поляризацією, що існує самовільно (інакше – спонтанною поляризацією). В інших 10 класах п'єзоелектриків, що у рівноважних умовах не демонструють піроефекту, теж існують полярні моменти як *тензори другого* або *третього рангу*. Вони мають скомпенсований електричний момент (латентну, або приховану полярність), що виявляється як п'єзоефект в умовах негідростатичного механічного впливу на кристал або текстуру.

2.3.1. Діаграма зв'язку пружних, електричних та теплових ефектів

Пружні, теплові й електричні властивості полярних кристалів взаємозалежні. Діаграму цих зв'язків у вигляді двох трикутників із з'єднаними вершинами показано на рис. 2.7. Дев'ять ліній, що з'єднують вершини, символізують дев'ять лінійних ефектів, можливих у полярних кристалах. Три лінії цієї діаграми, що з'єднують вершини внутрішнього і зовнішнього трикутників, зображають теплові, електричні й механічні взаємодії. Лінія, що з'єднує праві вершини трикутників, символізує співвідношення $\Delta Q = C\Delta T$, що описує зв'язок основних теплових параметрів кристала. Лінія, що з'єднує верхні вершини трикутників, вказує на зв'язок електричних параметрів кристала за індукованої поляризації $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$. У лівих вершинах діаграми відображено механічні властивості кристала $X_{kl} = c_{klmn} x_{mn}$ – закон Гука (c_{klmn} – тензор пружної жорсткості).

Шість сторін трикутників діаграми символізують лінійні ефекти, що відображають теплові, пружні й електричні властивості полярного кристала. Зокрема, нижні (горизонтальні) лінії показують термопружні явища – термічне розширення $x_{mn} = \alpha_{mn}\Delta T$ та ін. Залежно від того, як реалізується процес, – адіабатично ($\Delta Q = 0$) чи ізотермічно ($\Delta T = 0$), а також у яких механічних умовах перебуває кристал: чи він «вільний» ($X_{kl} = 0$, тобто дозволені деформації) або ж «затиснений» ($x_{mn} = 0$, заборонені деформації), – термопружні ефекти можна описувати різними лінійними співвідношеннями.

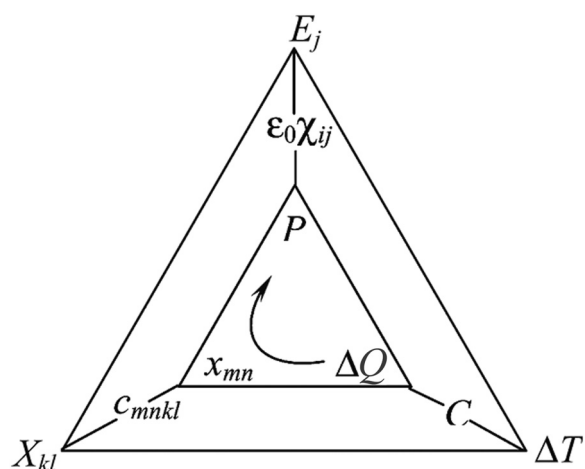


Рис. 2.7. Діаграма зв'язку теплових (ΔT , ΔQ), електричних (P_i , E_j) та механічних (X_{kl} , x_{mn}) властивостей полярного діелектрика

Можлива й різна спрямованість цих ефектів: первинним впливом може бути тепловий, а відгук – механічним (зміна деформацій x_{mn} або напруг X_{mn}), або, навпаки, первинним впливом може бути механічне збудження кристала, а теплові реакції – вторинними (наприклад, у разі розтягування кристала він має охолоджуватися, а під час стискання – нагріватися).

Ліва частина діаграми (рис. 2.7) відповідає електромеханічним явищам. Якщо первинним збурюванням рівноважного стану є механічна деформація x_{mn} (кристал «вільний») або механічне напруження X_{mn} (кристал «затиснений»), то електричними відгуками на цей вплив для розімкненого кристала буде поява електричного поля $E_i = h_{imn}x_{mn}$ та $E_i = g_{ikl}X_{kl}$ відповідно. Для короткозамкненого кристала електричним відгуком є виникнення поляризованості $P_j = e_{jmn}x_{mn}$ або $P_j = d_{jkl}X_{kl}$. Отже, як було показано у розділі 1, залежно від межових умов прямий п'єзоефект описується чотирма лінійними співвідношеннями. Оберненому п'єзоефекту відповідають аналогічні співвідношення: первинним збурюванням у цьому разі є електричне поле (для розімкненого кристала) або поляризація (для короткозамкненого), а відгуки також визначаються двома межовими механічними умовами (кристал вільний і кристал затиснений).

Права частина діаграми (рис. 2.7) характеризує електротеплові ефекти в полярному кристалі. Піроелектричний ефект виникає, коли фактором збурення є тепловий вплив, а відгук має електричну при-

роду. Залежно від характеру термодинамічного процесу (ізотермічний, якщо $\Delta T = 0$, або адіабатичний, якщо $\Delta Q = 0$), а також від електричних умов, у яких перебуває кристал (короткозамкнений або розімкнений), можливі чотири варіанти реалізації рівнянь, що описують піроефект:

$$\begin{aligned} P_i &= \gamma_i \Delta T; \\ P_i &= \gamma'_i \Delta Q; \\ E_j &= \gamma''_j \Delta T; \\ E_j &= \gamma'''_j \Delta Q, \end{aligned}$$

де різні γ_j – пірокоефіцієнти за різних межових умов.

Електрокалоричний ефект, очевидно, є оберненим до піроелектричного і також може бути описаний чотирма різними лінійними співвідношеннями – залежно від межових умов.

Одним із важливих наслідків зв'язку електричних, теплових і пружних ефектів у полярних кристалах є поява **вторинних ефектів**, шлях яких можна простежити за наведеною діаграмою. Наприклад, у п'єзоелектриках можна спостерігати вторинний піроефект, шлях якого позначено стрілкою усередині діаграми на рис. 2.7 і який спостерігається за певних межових умов, коли теплове розширення кристала зумовлює появу поляризації через п'єзоэффект. Інший наслідок цього взаємозв'язку – залежність перебігу теплових, електричних або механічних процесів у полярних кристалах від умов, у яких вони перебувають. Наприклад, теплоємність короткозамкненого піроелектрика C^E відрізняється від теплоємності C^P розімкненого кристала; різними виявляються і теплоємності вільного (C^X) та механічно затисненого (C^x) кристалів. Так само пружні постійні в законі Гука для полярного кристала залежать від того, чи кристал короткозамкнений (c_{klmn}^E), чи розімкнений (c_{klmn}^P), а також від того, досліджується залежність $X_{kl}(x_{mn})$ в ізотермічних (c_{klmn}^T) або адіабатичних (c_{klmn}^S) умовах.

2.3.2. Електричні моменти вищих порядків

П'єзоелектричні, піроелектричні та пружні властивості полярних кристалів мають спільну фізичну природу. Загальна електрична властивість усіх нецентросиметричних (ацентричних) кристалів – це п'єзоэффект. Він можливий у 20 класах кристалів (з 32 можливих класів точкової симетрії). Із цих 20 ацентричних класів кристалів 10 класів належать до піроелектричної симетрії, а інші 10 можна назвати

«істинними» п'єзоелектриками. Отже, кожний піроелектрик має п'єзо ефект, але не навпаки.

В «істинних» п'єзоелектриках симетрія забороняє (для механічно вільних кристалів) векторний відгук на будь-який *скалярний* вплив. В ідеальних умовах (без механічного напруження) у п'єзоелектриках зміна гідростатичного тиску або температури не викликає ні об'ємного п'єзо ефекту, ні піроелектричного ефекту. Ці ефекти можливі лише для кристалів піроелектричної симетрії.

Проте і в таких «істинних» п'єзоелектриках електричний відгук можна викликати *нескалярним* впливом, а також особливими межевими умовами кристала або текстури. Так, *об'ємний п'єзо ефект* реалізується у п'єзоелектричних композитах, а *третинний піро ефект* можливий у разі неоднорідного нагрівання п'єзоелектриків (під дією градієнта температури – вектора). Більше того, піроелектричний відгук можна отримати в «істинних» п'єзоелектриках навіть в умовах скалярного (однорідного) теплового впливу, коли мекові умови забороняють частину термічних деформацій.

Спонтанно поляризовані кристали (піроелектрики й сегнетоелектрики) відрізняються від інших п'єзоелектриків ***одновимірною упорядкованістю*** (1D), тобто «квазідипольною» структурою. За аналогією (і з таким самим рівнем наближення) в «істинних» п'єзо ефектриках-непіроелектриках можна припустити наявність власної *латентної* (прихованої) полярності (рис. 2.8).

На відміну від *дипольного* (піроелектричного) моменту P_i полярність деяких п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) можна було б подати *секстипольним* електричним моментом P_{nm} (розмірністю 2D, рис. 2.8, б). В інших «істинних» п'єзоелектриках (наприклад, у напівпровідникових кристалах класу $A^{III}B^V$) латентна полярність відповідає об'ємному (3D) *октупольному* електричному моменту P_{mnk} , який схематично показано на рис. 2.8, в.

Як відомо, енергія електричного поля, збудженого у навколишньому просторі *одиничним* електричним зарядом, зменшується з відстанню r повільно – як r^{-1} . Енергія електричного поля *диполя* (у цій моделі – спонтанна поляризація) зменшується з відстанню r значно швидше – пропорційно r^{-2} . З розрахунків видно, що в разі «потрійного диполя» – секстиполя – енергія зменшується в просторі ще швидше за законом r^{-3} , а у випадку «почетверного диполя» – октуполя – темп зниження енергії електричного поля з відстанню стає ще більшим: пропорційно r^{-4} .

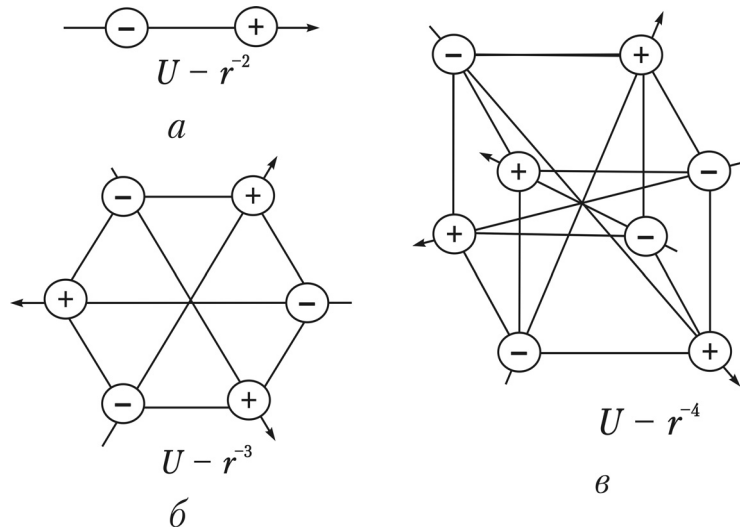


Рис. 2.8. Спрощене подання власної полярності

в нецентросиметричних кристалах: *a* – у піроелектриках 10 полярних класів домінує одновимірний полярний мотив диполя, а енергія взаємодії диполів спадає з відстанню як r^{-2} ; *б* – у п'єзоелектриках нижчої симетрії домінує двовимірний полярний мотив секстиполя, енергія взаємодії спадає з відстанню як r^{-3} ; *в* – у п'єзоелектриках вищої симетрії домінує тривимірний полярний мотив октуполя, енергія взаємодії октуполів спадає з відстанню як r^{-4}

Отже, в різних п'єзоелектриках те чи інше **несиметричне** розміщення електричних зарядів може бути охарактеризовано різними структурними мотивами, наприклад диполем, секстиполем або октуполем (квадруполь має центр симетрії). Дослідження піроелектричного відгуку п'єзоелектриків в умовах частково обмежених термодформацій дає змогу експериментально декомпенсувати як секстипольну $2D$, так і октупольну $3D$ власну полярність п'єзоелектричних кристалів і, таким чином, експериментально визначити компоненти як секстипольного, так і октупольного електричних моментів.

Температурні залежності полярних моментів різних рангів, розраховані за даними вимірювання ефективних пірокоефіцієнтів, показано на рис. 2.9. У лінійних піроелектриках спонтанна поляризація P_c (електричний момент першого порядку $M_{\pi} = P_c$) поступово знижується з підвищенням температури аж до температури плавлення T_m , а модуль пірокоефіцієнта $|\gamma|$ трохи зростає з підвищенням температури (рис. 2.8, *a*). У «нелінійних піроелектриках» (сегнетоелектриках) спонтанна поляризація зменшується з підвищенням температури швидше: $P_c \sim (\theta - T)^{1/2}$ і спадає до нуля в точці Кюрі θ , де пірокоефіцієнт $|\gamma| = dP_c/dT$ досягає максимальної величини (рис. 2.9, *б*).

У п'єзоелектриках з «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій з'ясовано, що компонента ΔP секстиполя (електричного моменту другого порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за лінійним законом: $\Delta P \sim (\theta - T)$. У такому разі пірокоефіцієнт $|\gamma|$ залишається майже незмінними (рис. 2.9, в). У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності, як показано на рис. 2.9, з, компонента ΔP октуполя (електричного моменту третього порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за законом $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$, і відповідний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ з підвищенням температури також зменшується. Темп температурного зниження електричних моментів різного рангу відповідає швидкості зменшення з відстанню електричної енергії елементарного диполя, секстиполя й октуполя (рис. 2.9).

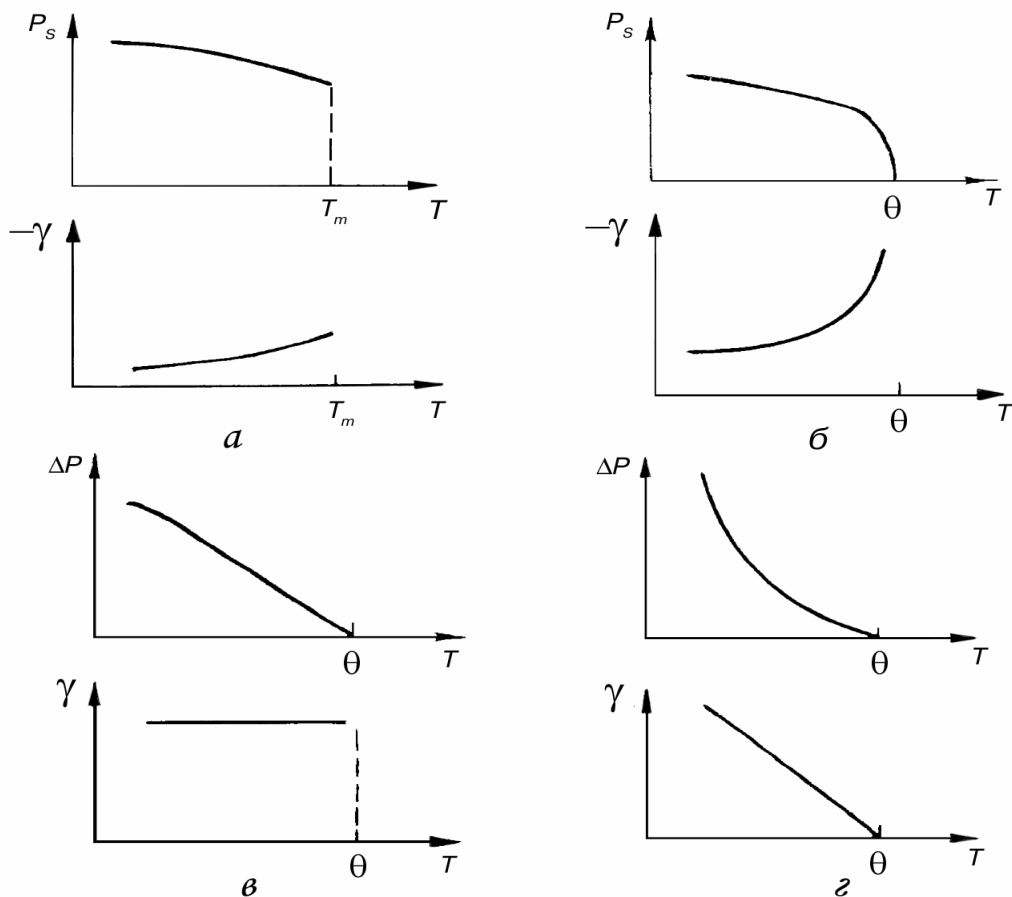


Рис. 2.9. Порівняння температурної залежності спонтанної поляризації P_s , пірокоефіцієнта γ і мультипольного моменту ΔP різних ацентричних кристалів: а – піроелектрики; б – сегнетоелектрики; в – п'єзоелектрики з планарно (2D) скомпенсованою полярністю; г – 3D п'єзоелектрики

Як приклад на рис. 2.10 подано результати докладного експериментального дослідження полярних властивостей найбільш вивченого

«істинного» п'єзоелектрика – кварцу. Видно, що температурні залежності різних теплових параметрів цього кристала (теплопровідність α_1 і α_3), його пружних параметрів (піддатливість s_{kl}) і п'єзоелектричних модулів (d_{11} і d_{14}) змінюються з підвищенням температури за складними законами. Водночас знайдена з «піроелектричних» вимірювань компонента секстиполя ΔP зменшується з підвищенням температури за регулярним і простим законом ($\theta - T$), де θ – температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ФП у кварці.

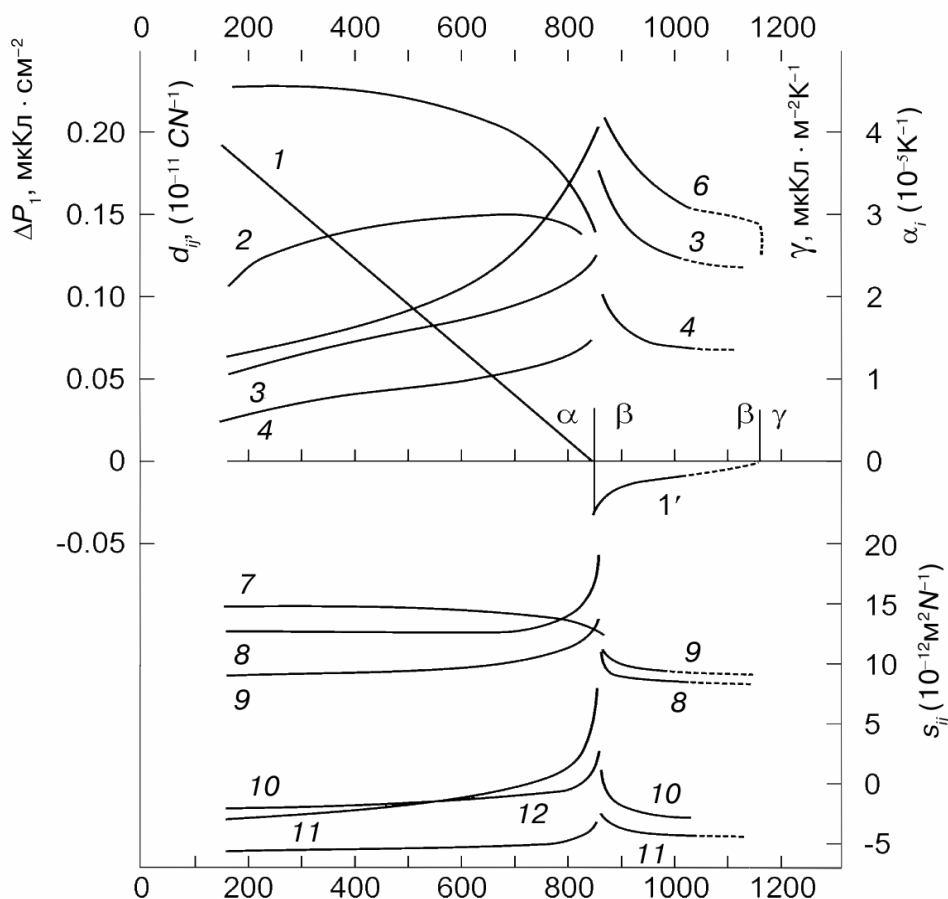


Рис. 2.10. Температурна залежність власної («прихованої») поляризованості кварцу порівняно з основними тепловими й пружними характеристиками цього кристала: 1 – компонента ΔP_1 – за дослідженням зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу; 1' – компонента ΔP_1 – за дослідженням стрижня [110] у високотемпературній β -фазі кварцу; 2 – пірокоефіцієнт ТПЕЛ для пластинки зрізу [100] низькотемпературної α -фази кварцу; 3, 4 – компоненти α_1 (3) і α_3 (4) – коефіцієнти термічного розширення кварцу; 5, 6 – компоненти d_{11} (5) і d_{14} (6) п'єзомодуль α -фази кварцу; 7–12 – компоненти пружної піддатливості $0,5S_{66}$ (7), S_{11} (8), S_{33} (9), S_{12} (10), S_{13} (11) і S_{44} (12)

Природа спонтанної поляризації піроелектриків (і тим більше, власної полярності п'єзоелектриків) не зводиться тільки до зсувів

іонних підґраток, але має бути врахована конфігурація **електронної** структури кристала. Відомо, наприклад, що вуглець кристалізується в структурі алмазу. Крім найпоширенішої в природі кубічної (центросиметричної) структури алмазу $m\bar{3}m$, кристалічний вуглець може іноді мати й піроелектричну (вюртцитну, $6mm$) модифікацію. Особливості розподілу електронної щільності в кристалі істотно впливають на симетрію кристалічних ґраток. У зв'язку з цим зазначимо, що навіть прості за хімічним складом кристали хімічних елементів селен Se і телур Te мають досить складну кристалічну структуру, – вони належать до п'єзоелектриків типу кварцу (клас симетрії 32). Власну полярність згаданих одноатомних кристалів, зумовлено, мабуть, асиметрією **електронної структури**.

2.3.3. Експериментальні дані про спорідненість п'єзоелектриків і піроелектриків

Спираючись на уявлення про *латентну (приховану) полярність* побачимо тісне споріднення фізичних механізмів піроелектриків і п'єзоелектриків. Найкращим прикладом подібності цих фізичних механізмів є **поліморфізм** $\bar{4}3m$ і $6mm$ симетрій у сульфаті цинку ZnS, що може існувати як у сфалеритній $\bar{4}3m$ (п'єзоелектричній), так і у вюртцитній $6mm$ (піроелектричній) формах.

Першу, сфалеритну полярну структуру можна описати *октупольним електричним моментом* елементарної комірки $4ZnS$. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу [111], що перетинаються під кутом $109,5^\circ$ (рис. 2.11, *а*). У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура електрично цілком скомпенсована.

Друга, вюртцитна модифікація ZnS має не лише октупольний момент, але також і *дипольний момент* (1D), що обумовлює його піроелектричні властивості. На рис. 2.11, *б* показано, як структура вюртциту із симетрією $\bar{4}3m$ та *скомпенсованим* октупольним моментом перетворюється в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією $6mm$, у якій, крім октупольного моменту, додатково з'являється й *дипольний момент* – спонтанна поляризація. Поліморфні структури $6mm$ і $\bar{4}3m$ у кристалі ZnS настільки близькі енергетично, що здатні трансформуватися одна в одну і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

В останні роки експериментально було знайдено просторовий розподіл механоелектричної чутливості полярних кристалів.

Як фактично виглядає розподіл поздовжнього та поперечного п'єзомодулів кристалу ніобіту літію показано на рис. 2.12.

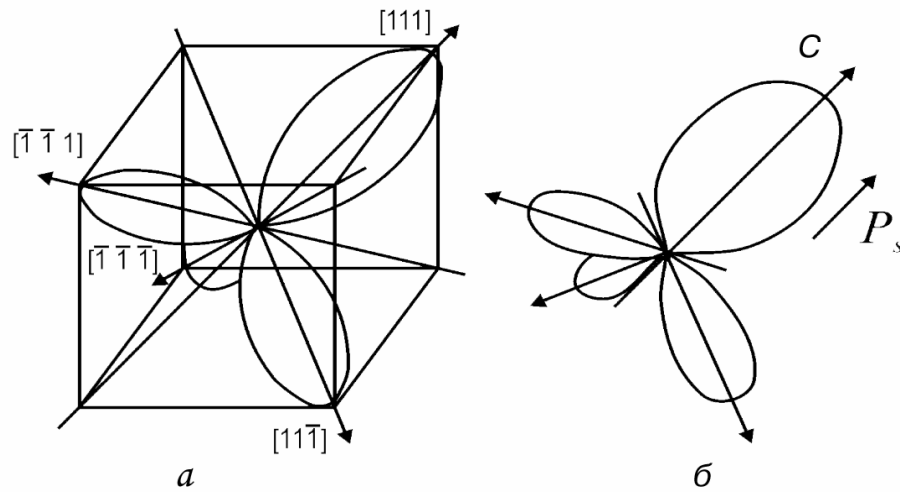


Рис. 2.11. Спрощене подання октупольного електричного моменту в п'єзоелектрику полярної кубічної симетрії (зі структурою вюртциту) і його зміна за умови часткового обмеження механічних деформацій

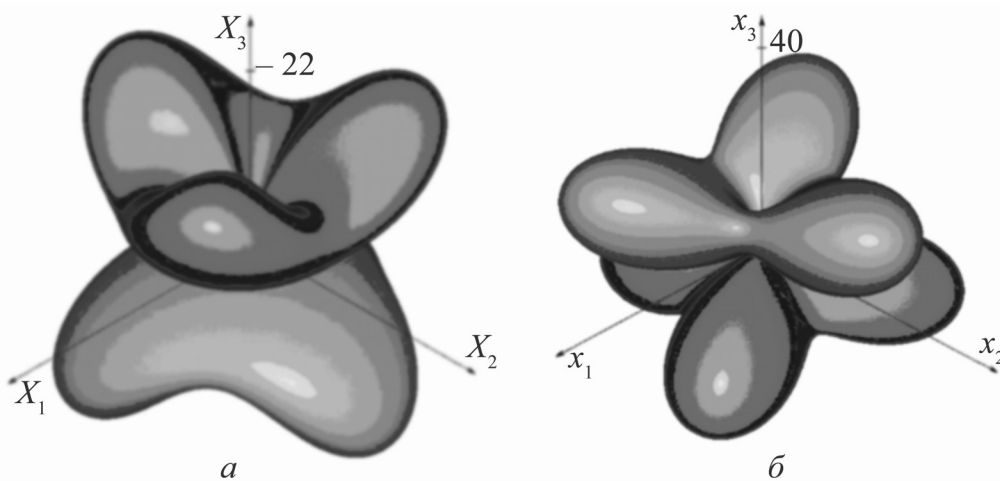


Рис. 2.12. Вказівні поверхні поперечного (а) та поздовжнього (б) п'єзоелектричного ефекту в кристалах $\text{LiNbO}_3\text{:MgO}$

Зв'язок між піроелектрикою і п'єзоелектрикою впливає також і з електрично індукованих ефектів: прикладене ззовні електричне поле («електричний зсув») у будь-якому твердому діелектрику індукуює полярну вісь (і піроелектричні властивості). Очевидно, що з появою полярної осі центр симетрії зникає, а штучно отримана «піроелектрика» супроводжується п'єзоефектом. Отже, під час електричного зсуву (індукованої поляризації) виникають одночасно як піроефект, так і п'єзоефект. Важливо зазначити, що прикладеним ззовні електричним

зсувом ці ефекти неможливо отримати *роздільно* – вони з’являються разом; зв’язок обох ефектів у цьому разі очевидний. Прояв індукованих електричним зсувом ефектів залежить від величини діелектричної проникності ϵ . У більшості діелектриків $\epsilon < 10$ й індуковані полем ефекти дуже малі, але в області розмитого сегнетоелектричного ФП, де $\epsilon > 10^4$ й електроіндуковані п’єзо- і піроактивності настільки великі, що унеможлиблює їх технічне застосування.

Є чимало даних про подібність різних фізичних властивостей ацентричних кристалів – незалежно від їх належності до піро- або п’єзоелектриків; багато що (зокрема й *електричні* властивості п’єзоелектриків) свідчить про їх реальну латентну полярність. Отже:

1. У разі кристалізації п’єзоелектрика з розплаву його *густина* ρ зменшується, на противагу зміні ρ неполярних кристалів. Наприклад, кристал GaAs може плавати у власному розплаві, як лід у воді: збільшення об’єму речовини у процесі кристалізації зумовлено встановленням у ньому полярних зв’язків, зокрема й полярно нейтральних.

2. Температурна залежність коефіцієнта *термічного розширення* α в п’єзоелектриках за низьких температур не підкоряється закону $\alpha \sim T^3$, у деякому інтервалі має негативне значення, потім проходить через нуль, зазвичай в інтервалі температур 10...100 К (рис. 2.13, а), що свідчить про процеси низькотемпературного упорядкування полярних зв’язків.

3. В ацентричних кристалах коефіцієнт «теплого опору» R_t (обернений коефіцієнту теплопровідності) значно перевищує величину R_t центросиметричних кристалів (рис. 2.13, б). *Зниження теплопровідності* п’єзоелектриків і піроелектриків зумовлено особливостями фононних механізмів розсіювання енергії (унаслідок сильного зв’язку акустичних і оптичних фононів).

4. Фундаментальне *діелектричне поглинання* в п’єзоелектриках стає помітним уже в діапазоні НВЧ. У нецентросиметричних кристалах енергія НВЧ-поля, збуджуючи оптичні коливання ґраток, завдяки оптико-акустичному зв’язку коливальних мод можуть трансформуватися в акустичні моди коливань кристалічних ґраток (теплота), тому й поглинання високочастотної енергії фононами у п’єзоелектриках з наближенням до власних частот коливань кристалічних ґраток починає значно перевищувати аналогічне поглинання в центросиметричних кристалах (рис. 2.13, в).

5. Особливості теплових і електрофізичних властивостей п’єзоелектриків корелюють з *аномалією* їх *поперечної акустичної моди* поблизу межі зони Бріллюена, що спостерігається, напри-

клад, у кристалах GaAs і кварцу (рис. 2.13, з). Мінімум у залежності $v_{TA}(k)$ вказує на наявність короткодійної взаємодії між найближчими атомами, яку можна характеризувати електричними мультипольними моментами.

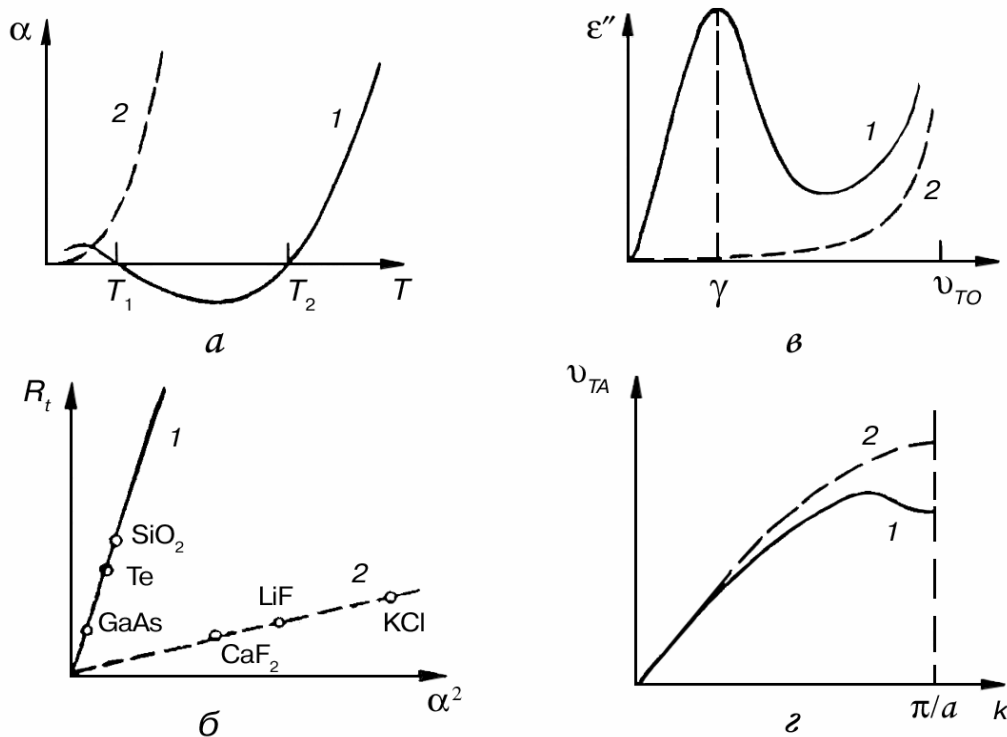


Рис. 2.13. Теплофізичні (а, б) і динамічні (в, з) властивості п'єзоелектричних кристалів (1) порівняно зі звичайними центросиметричними кристалами (2)

Латентна полярність виявляється в нецентросиметричних кристалах. Наприклад, у п'єзоелектриках (як і в піроелектриках) спостерігається *уніполярність хімічних властивостей*. Так, у кристалах кварцу хімічне травлення відбувається набагато інтенсивніше у «додатному» напрямку полярно нейтральної осі X порівняно з травленням у «від'ємному» напрямку тієї ж осі. Через це «фігури травлення» на «+» і «-» поверхнях X -зрізів кварцу значно розрізняються. Так само і в кубічному кристалі арсеніду галію хімічні властивості двох протилежних поверхонь $[111]$ зрізу кристала сильно відрізняються одна від одної, що суттєво впливає на методики нанесення електродів на цей кристал.

Латентна полярність впливає не лише на хімічні властивості поверхні п'єзоелектриків, але й на їх об'ємні властивості: відомо, що в додатному і від'ємному напрямках полярно нейтральних осей п'єзоелектриків (наприклад, кварцу) розрізняються його *механічні властивості* (наприклад, міцність, твердість).

Отже, подібність фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії певним набором таких мультиполів. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. Їх секстиполь можна подати як полярно нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – як суму трьох секстиполей. Внутрішня полярність скомпенсована, але виявляється вона може за певних межових умов, «спотворюючи» форму секстиполів й октуполів (рис. 2.11) «істинних» п'єзоелектриків.

Певне спотворення мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – вектора «спонтанної» поляризації. П'єзоелектрик перетворюється в «штучно створений піроелектрик». На рис. 2.11, а було показано електричний момент, цілком скомпенсований за чотирма просторовими діагоналями кубічної нецентросиметричної елементарної комірки, так що за однорідного зовнішнього впливу (наприклад, температури) сумарна полярність не змінюється; на рис. 2.11, б зображено, як в октуполі унаслідок спеціального часткового обмеження деформацій один із полярно нейтральних напрямків перетворюється в особливий полярний напрямок з дипольним компонентом P_c . Відповідно до принципу Кюрі кристал перетворюється у «штучний піроелектрик». У відомому піроелектрику *танталаті літію* епюра внутрішньої полярності подібна до показаної на рис. 2.11, б.

Спорідненість п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів і можливість створити піроелектричний відгук у п'єзоелектрику спонукає застосувати термодинамічну теорію не лише для п'єзоелектричного, але й для піроелектричного ефекту.

Резюме

1. Полярні кристали і текстури відмінні тим, що їх електричні, пружні й теплові характеристики взаємозалежні. Більше того, навіть під час дослідження (або в умовах використання у приладах) тільки електричного ефекту (наприклад, поляризації) виявляється, що відповідні електричні параметри залежать від межових механічних та теплових умов: так, діелектрична проникність механічно вільного кристала (ϵ^X) відмінна від параметра ϵ^x – проникності затищеного п'єзоелектричного кристала (що не може деформуватися), і завжди $\epsilon^X > \epsilon^x$. Таким же чином, якщо полярний кристал піддається дії змінного електричного поля в адіабатичних умовах (не встигає

обмінюватись енергією з навколишнім середовищем), то його проникність ε^S буде меншою за ε^T , що отримана в ізотермічних умовах.

2. У п'єзоелектриках пружна жорсткість c (або пружна піддатливість s) навіть за умов «чисто механічного» експерименту буде залежати від *електричного* стану кристалу (замкнений – розімкнений), і тому $c^E \neq c^D$, іноді вони відрізняються у кілька разів. З тієї ж причини різняться також адіабатичні (c^S, s^S) та ізотермічні (c^T, s^T) пружні параметри.

3. В умовах, здавалось би, «чисто теплового» експерименту, наприклад під час вимірювання теплоємності C , значним може бути розходження C^E і C^D (тобто, коли електроди на досліджуваному кристалі замкнені чи розімкнені). Так само різняться теплоємності механічно вільного і механічно затисненого кристалів: $C^S \neq C^T$.

4. Нецентросиметричне розміщення електричних зарядів в полярних кристалах може бути охарактеризоване різними структурними мотивами, наприклад диполем, секстиполем або октуполем. Найбільш вивчені **дипольний структурний мотив**, спонтанна поляризація, «вбудований у структуру» полярний вектор (тензор першого рангу) забезпечують *векторний відгук* кристала або текстури на довільну *скалярну* зовнішню дію: наприклад, об'ємний п'єзоефект як реакцію на гідростатичний тиск або піроелектричний ефект як полярний відгук на однорідне нагрівання (або охолодження).

5. Секстипольний або октупольний електричний момент (відповідно тензори другого або третього рангу) – це скомпенсована (латентна) внутрішня полярність, тому довільна скалярна дія не «пробуджує» у такому п'єзоелектрику векторного відгуку (нема об'ємного п'єзоефекту як і нема піроелектричного відгуку). Лише тензорні зовнішні дії – такі як механічне напруження (тензор X_{ij}) або градієнт температури (вектор $\text{grad}T$) – здатні у кристалі з прихованою полярністю до векторного відгуку (п'єзоефект чи третинний піроефект).

5. У п'єзоелектриках із «планарною компенсацією» власної полярності методом обмеження термодформацій знайдено, що компонента ΔP секстиполя (електричного моменту другого порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за лінійним законом: $\Delta P \sim (\theta - T)$. «Ефективний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ » залишається майже незмінним. У п'єзоелектриках з «об'ємною компенсацією» внутрішньої полярності компонента ΔP октуполя (електричного моменту третього порядку M_{nm}) знижується з підвищенням температури за законом $\Delta P \sim (\theta - T)^{-2}$, і відповідний «ефективний пірокоефіцієнт $|\gamma|$ » з підвищенням температури також зменшується.

2.4. Теорія піроелектричного і сегнетоелектричного ефектів

П'єзоелектрики споріднені з піроелектриками. В усіх піроелектриках спостерігається прямий та обернений п'єзоелектричний ефекти, і надзвичайно важливий для практичного застосування (у п'єзодатчиках) **об'ємний п'єзоефект** – електричний відгук п'єзоелектрика на гідростатичний тиск. Тому й дослідження піроелектрики в 10 класах полярних кристалів фактично визначає дослідження можливості прояви об'ємного п'єзоефекту в нецентросиметричних кристалах.

2.4.1. Механізм утворення піроефекту

Механізм піроелектрики можна пояснити найпростішою моделлю – **одновимірним монокристалом** (рис. 2.14), в якому власний електричний момент має кожна елементарна комірка, позначена на рис. 2.14 як полярна молекула-диполь. Спонтанний електричний момент P_c обумовлений сумою елементарних моментів p_0 однаково спрямованих диполів. У моделі піроелектрика (рис. 2.14, а) передбачається, що сила зв'язку всередині найпростішої молекули, яка складається з пари іонів, розділених відстанню a , більша, ніж сила зв'язку між сусідніми молекулами, розміщеними на відстані b . Таку елементарну комірку можна виокремити, наприклад, у спонтанно поляризованому кристалі CdS і в інших широкозонних напівпровідниках типу $A^{II}B^{IV}$, що належать до піроелектричного класу точкової симетрії $6m$.

У наведеній моделі одновимірного піроелектрика (рис. 2.14) має спостерігатися також і **п'єзоефект**, який поряд з основним механізмом піроелектричної поляризації *робить внесок у піроелектрику*. Справді, механічне розтягування або стискання дипольного ланцюжка спричиняє зміну питомого електричного моменту: $P \sim \Delta l/l$. Отже, не тільки із загальних міркувань, але й з цієї моделі видно, що піроелектрик *повинен мати п'єзоелектричні властивості* (однак протилежний висновок для механічно вільних кристалів був би несправедливим).

Двохатомні полярні молекули на рис. 2.14, б замінено стрілками, які показують напрям дипольних моментів. В ідеалізованому випадку за абсолютної температури $T = 0$ диполі строго орієнтовані (квантовими коливаннями ґратки можна знехтувати). З підвищенням температури тепловий хаотичний рух спричиняє, по-перше, часткове **розупорядкування диполів**, а по-друге, – **теплове розширення кристала**. У кристалі, який вільно деформується, ці два механізми

зумовлюють зменшення спонтанної поляризованості P_c з підвищенням температури T (рис. 2.14, δ). Перший механізм виявляється у всіх полярних кристалах у разі зміни їх температури, але другий механізм – термічне розширення піроелектрика – в експерименті можна вилучити, якщо «заборонити» механічні деформації кристала (наприклад, жорстко розмістивши тонкий шар кристала на твердій підкладці, яка не деформується).

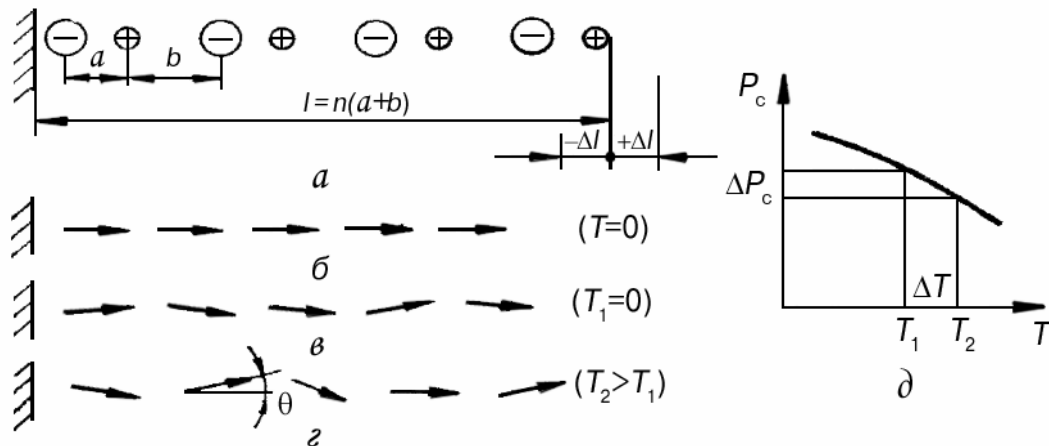


Рис. 2.14. Одновимірна модель піроелектричного кристала:
 a – система полярних двойонних молекул; b – орієнтація дипольних моментів молекул без теплового руху; $в, з$ – різні ступені теплового розупорядкування й теплового розширення ланцюжка диполів; δ – залежність спонтанної поляризованості від температури

Температурна зміна P_c *лінійних піроелектриків* – кристалів типу турмаліну або сульфату літію – зумовлена, переважно, тепловим розширенням (під час охолодження – стисканням) кристала. Такий вид піроефекту, що зумовлюється п'єзоелектричним перетворенням термодформацій, називають **вторинним піроефектом**.

Температурну зміну P_c *нелінійних піроелектриків*, до яких належать усі *сегнетоелектрики*, спричиняють переважно розупорядкування дипольної структури. Зміна дипольного упорядкування зумовлює **первинний піроефект**.

Через великий ступінь зміни спонтанної поляризації з підвищенням температури (dP_c/dT) поблизу точки Кюрі саме сегнетоелектрики найчастіше застосовують як піроелектричні сенсори. Пропорційність зміни поляризованості вектора ΔP зміні температури ΔT обумовлена тим, що електричний момент кожного диполя $\Delta p = p_0 (1 - \cos\theta)$. Оскільки кут θ малий, його можна вважати пропорційним інтенсивності теплового руху: $\theta \sim kT$, тому зміна температури на невелику величину $\Delta T = T_2 - T_1$ відповідно

змінює поляризованість $\Delta P = \gamma_1 \Delta T$, де γ_1 – пірокоефіцієнт, який відповідає *первинному піроефекту*.

Для вторинного піроефекту пропорційність зміни ΔP зі зміною ΔT випливає з лінійного закону термічного розширення: $\Delta l = \beta \Delta T$, де β – коефіцієнт термічного розширення, а також з рівняння п'єзоефекту: $\Delta P = e \Delta l / l$, де e – п'єзоелектрична константа деформації. У результаті отримуємо лінійне рівняння вторинного піроефекту: $\Delta P = \gamma_2 \Delta T$.

З урахуванням обох піроефектів зміна поляризованості

$$P = (\gamma_1 + \gamma_2) \Delta T.$$

Оскільки температура T – скаляр, а поляризованість P – вектор, то й пірокоефіцієнт $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ являє собою також векторну величину. Але це особливий, «матеріальний», а не «силовий» вектор (як вектори напруженості полів E , D або P). Матеріальний тензор першого рангу (вектор) описує розподіл електричного відгуку в об'ємі піроелектрика: відповідна вказівна поверхня (індикатриса) має вигляд сфери (рис. 2.15).

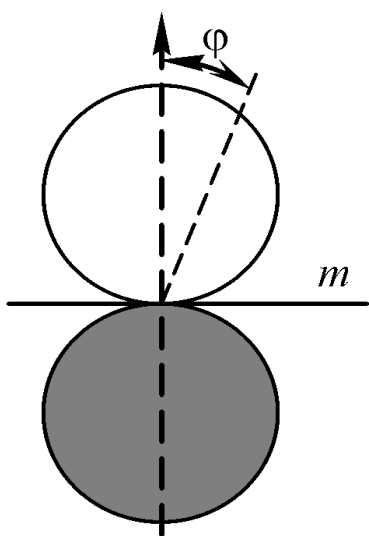


Рис. 2.15. Вказівна поверхня вектора піроелектричного коефіцієнта, темною сферою показано від'ємний коефіцієнт

Сфера розміщена на площині m й описується рівнянням $P(\varphi) = P \cos \varphi$, де φ – кут, під яким із кристала вирізають пластинку, в якій досліджують піроефект; m – площина. Зріз піроелектричного кристала, перпендикулярний до напрямку спонтанної поляризованості ($\varphi = 0$), має

максимальні піроелектричні властивості, тоді як у зрізі кристала, паралельному P_c ($\varphi = \pi/2$), піроефекту немає.

2.4.2. Термодинамічний опис піроефекту

Під час розглядання термодинаміки піроелектричного ефекту піроелектрику визначають як зміну спонтанної поляризованості P_c механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури T . Ця зміна характеризується пірокоефіцієнтом

$$\gamma_m^{X,E} = \frac{dP_c}{dT},$$

де верхні індекси вказують на сталість компонентів електричного поля E_i і механічного напруження X_m під час визначення γ . Як із простої моделі, так і зі строгого термодинамічного аналізу піроефекту впливає його феноменологічний поділ на *первинний* і *вторинний* з відповідними пірокоефіцієнтами $\gamma^{(1)}$ та $\gamma^{(2)}$:

$$\gamma_m^{X,E} = g_m^{(1)} + g_m^{(2)} = g_m^x + d_{mi}^T \times c_{ji}^{X,E} \times a_j^{X,E}, \quad (2.32)$$

$$m, n = 1, 2, 3; i, j = 1, 2, \dots, 6.$$

Внесок первинного піроефекту можна знайти, досліджуючи затиснений кристал, деформації якого $x_i = 0$, тобто $\gamma^{(1)} = \gamma_m^X$. Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці пірокоефіцієнтів вільного і затисненого кристалів: $\gamma_i^{(2)} = \gamma_m^{X,E} - \gamma_m^X$; його можна розрахувати, якщо відомі компоненти п'єзомодуля d_{mi}^T , пружна жорсткість $c_{ij}^{X,E}$ та коефіцієнт термічного розширення $\alpha_j^{X,E}$. Пірокоефіцієнт лінійних піроелектриків характеризується значенням $\gamma = 10^{-7} - 10^{-5}$, а піроефект сегнетоелектриків $\gamma = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

Вимоги симетрії дозволяють як первинний, так і вторинний піроефекти тільки в 10 класах кристалів з 20 п'єзоелектричних класів. У піроелектриках існує «особливий полярний напрямок», уздовж якого піроелектричний відгук максимальний.

В інших 10 п'єзоелектричних, але не в піроелектричних класах кристалів, будь-який *скалярний* (однорідний) вплив, зокрема й температурний, не може спричинити векторного (електричного) відгуку за *однорідних* граничних умов, тобто якщо кристал цілком вільний, цілком механічно затиснений тощо. Для збудження електричного відгуку в п'єзоелектриках за рахунок теплового впливу потрібні або неоднорідність цього впливу (градієнт температури), або неоднорідні межові умови.

Піроелектрик – це перетворювач теплової енергії в електричну. Якщо електрокалоричний ефект обернений піроелектричному, електрична енергія перетворюється в теплову. Параметром оцінювання ефективності перетворення теплової енергії в електричну й навпаки – електричної в теплову – служить коефіцієнт електротеплового зв'язку $K_{\text{ет}} = K_{\text{те}}$, що вводиться за аналогією з коефіцієнтом перетворення одного виду енергії в іншу. Квадрат коефіцієнта теплоелектричного перетворення $K_{\text{ет}}^2$ показує, яка частина підведеної до робочого елемента

тепловій енергії dW_T перетворюється в електричну dW_e ,

$$K_{\text{ет}}^2 = \frac{dW_e}{dW_T}. \quad (2.33)$$

Через труднощі, пов'язані з визначенням величини $K_{\text{ет}}$ для динамічних режимів роботи елементів різних конструкцій, ефективність теплоелектричного перетворення зазвичай оцінюють під час використання квазістатичних термодинамічних співвідношень, які отримують на підставі термодинамічного потенціалу Гіббса (G) або ж електричного потенціалу Гібса (G_2), що описують рівноважні властивості кристалів.

Як зазначено в підрозділ 2.2.1, існує вісім термодинамічних потенціалів, які відповідають шістьом комбінаціям термодинамічних змінних: D й E ; x й X ; S й T , – три з яких вважають залежними, а ті три, що залишаються, – незалежними змінними. Незалежні змінні потенціалу G – це механічне напруження (X), електричне поле (E), температура (T), а залежні – деформація (x), електричне зміщення (D) та ентропія (S). Незалежні змінні потенціалу G_2 такі: деформація (x), електричне поле (E), температура (T), а залежні – напруження (X), електричне зміщення (D) й ентропія (S). Прирошення термодинамічних потенціалів визначають роботою, яку виконує елемент за визначених межових умов, накладених функціональною специфікою елемента:

$$dG = -x_i dX_i - D_n dE_n - S dT;$$

$$dG_2 = X_i dx_i - D_m dE_m - S dT,$$

де $x_j = -\partial G/\partial X_j$; $D_n = -\partial G/\partial E_n$; $S = -\partial G/\partial T$ і відповідно $X_j = -\partial G_2/\partial x_j$; $D_m = -\partial G_2/\partial E_m$; $S = -\partial G_2/\partial T$; $i, j = 1, 2, \dots, 6$ та $n, m = 1, \dots, 3$.

Той чи інший потенціал (з восьми можливих) для оцінювання роботи, виконуваної термодинамічною системою, обирають за механічними, електричними й тепловими межовими умовами, за яких працює елемент пристрою.

Зміні незалежних параметрів (X, E, T) відповідають рівняння стану для залежних параметрів (x, D, S), де верхні індекси X, E, T – межові умови, за постійних значень яких потрібно виміряти матеріальні параметри кристала:

$$dx_i = s_{ij}^{E,T} dX_j + d_m^T dE_n + \alpha_i^{X,E} dT;$$

$$dD_n = d_{nj}^{E,T} dX_j + \varepsilon_{nm}^{X,T} dE_m + \gamma_n^{X,E} dT; \quad (2.34)$$

$$dS = \alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} \frac{dT}{T}.$$

де $s_{ij}^{E,T}$ – тензор пружної піддатливості (тензор четвертого рангу) $s_{ij}^{E,T} = \partial x_i / \partial X_j = - \partial^2 G / (\partial X_i \partial X_j)$; $d_{nj}^{E,T}$ – тензор п'єзоелектричного модуля (тензор третього рангу), $d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T = \partial x_j / \partial E_n = \partial D_n / \partial X_j = - \partial^2 G / (\partial X_j \partial E_n)$; $\varepsilon_{nm}^{X,T}$ – тензор діелектричної проникності (тензор другого рангу), $\varepsilon_{nm}^{X,T} = \partial D_n / \partial E_m = - \partial^2 G / (\partial E_n \partial E_m)$; $\alpha_j^{X,E}$ – тензор термічного розширення вільного кристала (тензор другого рангу), $\alpha_j^{X,E} = \partial x_j / \partial T = - \partial^2 G / (\partial T \partial X_j)$; $\gamma_n^{X,E}$ – піроелектричний коефіцієнт (тензор першого рангу), $\gamma_n^{X,E} = \gamma_n^X = \gamma_n^E = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = - \partial^2 G / (\partial T \partial E_n)$; $C^{X,E}$ – питома об'ємна теплоємність; це скалярна величина (тензор нульового рангу), $C^{X,E} = T \partial S / \partial T = - T \partial^2 G / \partial T^2$.

Після перетворень маємо $d_{in}^{X,T} = d_{nj}^{E,T} = d_{nj}^T$, оскільки результат частинного диференціювання повного диференціалу від послідовності визначення частинних похідних не залежить. Надалі властивості піроелектричних кристалів розглядатимемо за умов спонтанної поляризації: $E = 0$, $D = P$, тому піроелектричні рівняння термодинамічного стану запишемо так:

$$\begin{aligned} dx_i &= s_{ij}^{E,T} dX_j + \alpha_j^E dT; \\ dP_n &= d_{nj}^T dX_j + \gamma_n^X dT; \\ dS &= \alpha_j^{X,E} dX_j + C^{X,E} \frac{dT}{T}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Так само зміні незалежних параметрів (x, E, T) відповідають рівняння термодинамічного стану для залежних змінних (X, D, S) , причому верхні індекси x , E , T вказують на матеріальні константи за умов постійності деформацій, електричного поля й температури:

$$\begin{aligned} dX_i &= c_{ij}^{E,T} dx_j - e_{mi}^{x,T} dE_m - \lambda_i^{x,E} dT; \\ dD_n &= e_{nj}^{E,T} dx_j + \varepsilon_{nm}^{x,T} dE_m + \gamma_n^{x,E} dT; \\ dS &= \lambda_j^{x,E} dx_j + \gamma_m^{x,T} dE_m + C^{x,E} \frac{dT}{T}, \end{aligned} \quad (2.36)$$

де $c_{ij}^{E,T}$ – тензор пружної твердості (четвертого рангу), $c_{ij}^{E,T} = \partial X_i / \partial x_j = - \partial^2 G_2 / (\partial x_j \partial X_i)$; $e_{mj}^{x,T}$ – тензор п'єзоелектричної дефор-

мації (третього рангу), $e_{mj}^{x,T} = e_{mj}^T = \partial D_m / \partial x_j = -\partial X_j / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_m \partial x_j)$; $\varepsilon_{nm}^{x,T}$ – тензор діелектричної проникності в недеформованому кристалі (тензор другого рангу), $\varepsilon_{nm}^{x,T} = \partial D_n / \partial E_m = -\partial^2 G_2 / (\partial E_n \partial E_m)$; $\lambda_j^{x,E}$ – тензор термопружного напруження (тензор другого рангу), $\lambda_j^{x,E} = -\lambda_j^E = \partial X_j / \partial T = \partial S / \partial x_j = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial x_j)$; $\gamma_n^{x,E}$ – пірокоефіцієнт недеформованого кристала (тензор першого рангу), $\gamma_n^{x,E} = \gamma_n^x = \partial D_n / \partial T = \partial S / \partial E_n = -\partial^2 G_2 / (\partial T \partial E_n)$; $C^{x,E}$ – об'ємна питома теплоємність недеформованого кристала (тензор нульового рангу), $C^{x,E} = T \partial S / \partial T = -T \partial^2 G_2 / \partial T^2$.

Після перетворень тензор п'єзодеформацій

$$e_{nj}^{x,T} = e_{nj}^{E,T} = e_{nj}^T.$$

За умови, що форма й об'єм кристалічного елемента не змінюються ($x = 0$, тобто кристал механічно затиснений), із наведених вище рівнянь для випадку $E = 0$ маємо

$$dP_n = \gamma_n^x dT, \quad (2.37)$$

де γ_n^x – коефіцієнт первинного піроелектричного ефекту.

Ці рівняння дозволяють також визначити п'єзоелектричний внесок у пірокоефіцієнт, діелектричну проникність та в об'ємну питому теплоємність кристала. Піроелектричні вимірювання зазвичай виконують, якщо $E = 0$. Згідно з виразами (2.34) і (2.36) отримуємо співвідношення між піроелектричними коефіцієнтами для вільного ($X = 0$) і механічно затисненого ($x = 0$) кристала:

$$\gamma_n^X = \gamma_n^x + e_{mj}^T \alpha_j^E,$$

причому $\alpha_j^E = \lambda_j^E / c_{ij}^{E,T}$. Добуток $e_{mj}^T \alpha_j^E$ описує внесок вторинного ефекту в піроелектричний коефіцієнт.

За постійної температури діелектричні проникності в механічно вільному й затисненому кристалах пов'язані таким співвідношенням:

$$\varepsilon_{nm}^{X,T} = \varepsilon_{nm}^{x,T} + d_{nj}^T e_{mj}^T, \quad (2.38)$$

де $d_{nj}^T e_{mj}^T$ – п'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність $\varepsilon_{nm}^{X,T}$.

Для теплоємності електрично замкненого піроелектричного кристала ($E = 0$) справедливе співвідношення

$$C^{E,X} = C^{E,x} + T \alpha_i^E \alpha_j^E c_{ij}^{E,T}.$$

Зазначимо, що розбіжність між $C^{E,X}$ та $C^{E,x}$ досить мала, тому в позначенні об'ємної питомої теплоємності часто зберігається лише один верхній індекс (C^E).

Із виразів (2.36) випливає, що під час роботи піроелектричного елемента, якщо немає механічних напружень ($X = 0$) та не включене електричне поле ($E = 0$), то нагромадження електричної енергії в елементі dW_e , яке відповідає потенціалу G , можна записати так:

$$dW_e = D_n dE_n = \frac{(dP_c)^2}{\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T}} = (\gamma_n^{X,E})^2 \frac{(dT)^2}{\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T}}, \quad (2.39)$$

де $dP_c = dD_n$.

Теплова енергія dW_T , затрачувана на нагромадження енергії в кристалі, за визначенням становить $dSdT$, що за заданих межових умов відповідає рівнянню

$$dSdT = \left(\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n + C^{X,E} \frac{dT}{T} \right) dT,$$

де прирости dX_j та dE_n відображають появу спонтанного напруження та коерцитивного електричного поля у вільному кристалі відповідно. Оцінка величини суми

$$\alpha_j^{X,E} dX_j + \gamma_n^{X,E} dE_n$$

для різних піроелектричних кристалів показує, що вона не перевищує декількох часток відсотка від величини ($C^{X,E} dT/T$), тому

$$dW_m = C^{X,E} \left(\frac{(dT)^2}{T_p} \right), \quad (2.40)$$

де T_p – робоча температура елемента, $T_p = T$. Отже, якщо кристалічний елемент вільний ($X = 0$), рівняння (2.33) після підстановки в нього рівнянь (2.39) та (2.40) набуде вигляду

$$k_{\text{ет}}^2 = \frac{(\gamma_n^{X,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T})}{C^{X,E} (dT)^2 / T_p} = \frac{(\gamma_n^{X,E})^2 T_p}{(\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{X,T} C^{X,E})}.$$

Аналогічно визначають коефіцієнт електротеплового перетворення для затисненого кристалічного елемента:

$$k_{\text{ет}}^2 = \frac{(\gamma_n^{x,E})^2 (dT)^2 / (\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T})}{C^{x,E} (dT)^2 / T_p} = \frac{(\gamma_n^{x,E})^2 T_p}{(\epsilon_0 \epsilon_{nm}^{x,T} C^{x,E})}. \quad (2.41)$$

Порівняння основних параметрів теплоелектричного перетворення піроелектриків наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Пірокоефіцієнт γ_n , питома теплоємність C , діелектрична проникність ϵ та ККД ($K_{\text{ет}}^2$) основних піроелектричних матеріалів

Піроелектрик	$\gamma_n^{X,E}$, 10^{-4} Кл/(м ² ·К)	$C^{X,E}$, 10^6 Дж/(м ³ · К)	$\epsilon_{nm}^{X,T}$	$K_{\text{ет}}^2$, %
<i>Кристали</i>				
TTC	3,5	2,5	40	4
LiTaO ₃	2,0	3,2	43	1
LiNbO ₃	0,4	3,2	30	0,1
SBN	5,5	2,08	400	1,23
<i>Кераміка</i>				
BaTiO ₃	4,0	3,0	1000	0,2
ЦТС	4,2	2,7	1500	0,14
ПКД	2,0	2,7	290	0,17
PVDF	0,4	2,3	12	0,2

Обернений піроелектричному ефекту електрокалоричний ефект, який впливає на величину діелектричної проникності полярного кристала. Якщо термічна рівновага встигає встановитися на частоті прикладеного електричного поля, то кристал цілком поглинає (віддає) підведену електричну енергію, перетворену ним у теплову. Для еквівалентного електричного ланцюга цей процес зводиться до підвищення електричної ємності елемента, тобто він зумовлює підвищення діелектричної проникності ϵ_{nm}^T (ізотермічної проникності). З підвищенням частот електричного поля обмін енергії відбувається адіабатично (теплова рівновага не встигає встановлюватися). Це виглядає як зменшення електричної ємності піроелемента, тому за підвищеної частоти можна визначити вже адіабатичну діелектричну проникність ϵ_{nm} піроелектрика. Їх розбіжність (електрокалоричний внесок у проникність $\epsilon_{\text{ек}}$) залежить від величини пірокоефіцієнта і теплоємності кристала: $\epsilon_{\text{ек}} = \gamma_n^2 T^2 / (\epsilon_0 C^{X,E})$.

Порівняно низька ефективність теплоелектричного перетворення обумовлена фізичною природою цього явища в діелектричних кристалах, «електрично жорстких» стосовно зовнішніх впливів. У зв'язку з цим зазначимо, що ККД перетворення енергії набагато вищий для п'єзоелектричного ефекту. Відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k_{\text{ем}}$ набагато більший за піроелектричний $K_{\text{ет}}$ (значення $K_{\text{ем}}^2$ іноді досягає близько 0,6), причому в області п'єзоелектричного резонансу в кристалах з високою електромеханічною добротністю коефіцієнт $K_{\text{ем}}$ підвищується майже до одиниці.

Піроелектричний ефект можна використовувати передусім для виявлення й вимірювання теплових потоків, а за дотримання певних умов – для прямого перетворення теплової енергії в електричну.

Електрокалоричний ефект можна застосовувати для електрично керованого зниження температури (наприклад, для досягнення більш глибокого охолодження в кріогенній техніці).

Отже, твердотільний піроелектрик перетворює теплову енергію в електричну, і навпаки. Електрокалоричний ефект, за якого електрична енергія за *лінійним законом* перетворюється в теплову, дозволяє *охолоджувати* кристал прикладанням до нього електричного поля певної полярності.

Пряме перетворення теплоти в електрику використовують у теплобаченні й у високочутливих сенсорах температури. Обернене перетворення як охолодження перспективне для отримання нового типу холодильників як без шкідливого для навколишнього середовища газу фреону, так і без електродвигунів (машинного устаткування).

2.4.3. Особливості сегнетоелектриків

Грунтуючись на аналізі п'єзоелектрики розглянемо основні властивості піроелектриків й сегнетоелектриків. У переважній більшості застосовувані на практиці п'єзоелектрики та піроелектрики є сегнетоелектриками. (Кожний сегнетоелектрик є одночасно піроелектриком та сегнетоелектриком (але не навпаки)).

Піроелектрика – лише один із можливих проявів спонтанної поляризації P_c полярних кристалів. Піроефект зумовлений **температурною зміною** $P_c(T)$ – через температурне розупорядкування спонтанно поляризованого кристала або через його термічне розширення. Але прикладене ззовні електричне поле *не може змінити напрям спонтанної поляризації піроелектрика*. Навпаки, прикладання ззовні **електричного поля** змінює напрямок спонтанної поляризації у сегнетоелектриків: $P_c(E)$. Отже, сегнетоелектрики – це такі піроелектрики, у яких P_c може змінювати напрямок під впливом електричного поля. Крім того, з підвищенням температури спонтанна поляризація сегнетоелектриків знижується здебільшого до повного зникнення – задовго до плавлення кристала. У піроелектрика спонтанна поляризація зберігається аж до температури плавлення.

Отже, сегнетоелектрики – це підклас піроелектриків, у яких спонтанно поляризований стан недостатньо стійкий і тому дуже лабільний (піддатливий). Цей стан може бути змінений зовнішні-

ми впливами: електричним полем, зміною температури, механічним тиском та ін. (рис. 2.16).

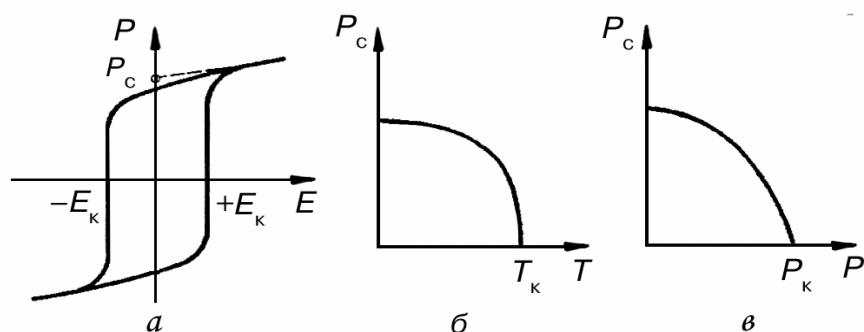


Рис. 2.16. Залежність поляризованості P сегнетоелектриків від напруженості електричного поля E (а) та залежність спонтанної поляризації P_c від температури T (б) і всебічного тиску p (в)

Найбільш важлива особливість сегнетоелектриків, що дозволяє вважати їх «електричним аналогом феромагнетиків», – це спонтанний поділ сегнетоелектрика на безліч доменів. Піроелектрики, як і п'єзоелектрики, на домени не поділяються.

Усередині кожного домену спонтанна поляризація спрямована однаково, але в різних доменах напрямки P_c розрізняються. Утворення полідоменної структури в сегнетоелектриках вигідне енергетично, оскільки монодоменний кристал створює в навколишньому просторі зовнішнє електричне поле (як електрет). Очевидно, що енергія цього зовнішнього поля знижується зі зменшенням розмірів доменів, однак у процесі поділу на домени зростає енергія доменних меж – стінок, що розділяють ділянки з різними напрямками спонтанної поляризації. Залежно від температури, властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів кристала утворюється відносно стійка полідоменна структура: рівноважні розміри сегнетоелектричних доменів зазвичай становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів. Іноді сегнетоелектрик визначають як «піроелектрик, що поділяється на домени». Такий полідоменний сегнетоелектрик не має ні піроелектричних, ні п'єзоелектричних властивостей.

Зовнішнє електричне поле E , рис. 2.16, а, змушує сегнетоелектричні домени, орієнтовані хаотично, набувати однакової орієнтації; за цих умов із зростанням величини E поляризація досягає насичення. Стан з орієнтованими доменами зберігається і в разі зниження поля надалі до нуля. Як видно з рис. 2.16, а, поляризація без прикладання зовнішнього поля (якщо $E = 0$) прагне зберігати сталий напрямок. Такий **поляризований сегнетоелектрик** вже є як п'єзоелектриком, так і піроелектриком.

Якщо ж змінити полярність прикладеного ззовні поля E і збільшувати його в напрямку, протилежному до P_c , то воно, не змінюючи абсолютної величини спонтанної поляризації, стрибком змінить її напрямок. Для такої «примусової» зміни напрямку P_c , тобто для *переполаризації сегнетоелектрика*, до нього треба прикласти електричне поле певної величини, яке називають коерцитивним полем E_k (рис. 2.16, а).

Іноді величина коерцитивного поля досягає дуже великого значення, і тоді сегнетоелектрик стає подібним до піроелектрика. Проте під час нагрівання такого «жорсткого» сегнетоелектрика з наближенням його температури до точки Кюрі T_k його критичне поле E_k швидко знижується, і тому поблизу точки Кюрі завжди можна спостерігати діелектричний гістерезис (E_k , як і P_c , перетворюється в нуль, якщо $T = T_k$). У піроелектрику, навпаки, точки Кюрі немає, а коерцитивне поле набагато перевищує поле електричного пробоя, тобто такий кристал швидше зруйнується, ніж змінить напрямок внутрішньої поляризації. Тому й вважається, що наявність діелектричного гістерезису – потрібна і достатня властивість сегнетоелектричного стану. Якщо температура перевищує критичну T_k , то зникає як петля гістерезису, так і сегнетоелектричний стан (якщо $T > T_k$, $P_c = 0$, рис. 2.16, б).

Так само, як і зростання температури, на P_c впливає і підвищення гідростатичного (всебічного) тиску p (рис. 2.16, в). Високий тиск призводить до зникнення спонтанної поляризації сегнетоелектрика; навпаки, піроелектрик і під дією тиску зберігає P_c аж до руйнування кристала.

Підводячи підсумок, можна зробити висновок, що сегнетоелектрики – це особливі, **нелінійні піроелектрики**. Вони істотно відрізняються від лінійних піроелектриків типу турмаліну або сульфату літію. По-перше, ніякі електричні поля, прикладені до лінійних піроелектриків, не можуть змінити в них напрямок спонтанної поляризації аж до електричного пробоя. По-друге, значення P_c лінійних піроелектриків, хоча і зменшується з підвищенням температури, однак не перетворюється в нуль аж до плавлення кристалів. Навпаки, спонтанна поляризація P_c нелінійних піроелектриків – сегнетоелектриків – стає нульовою задовго до плавлення кристала через структурну перебудову полярного кристала під час ФП, що відбувається в ньому.

Під *активними діелектриками* мають на увазі насамперед сегнетоелектрики або близькі до них діелектрики. Справді, всі «перетворювальні» характеристики саме у сегнетоелектриках виражені найсильніше. Наприклад, рекордно високі значення п'єзоелектричних

модулів спостерігаються в кристалах сегнетової солі, в сегнетоелектрику сульфойодиду сурми SbSI та в кристалах з розмитим сегнетоелектричним переходом PMN-PZT . Тому у п'єзоелектричній техніці найбільш широко застосовують різні сегнетоелектрики, зокрема сегнетоелектричну кераміку типу ЦТС = $\text{PZT} = \text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. Найвищі значення піроелектричних коефіцієнтів також мають саме сегнетоелектричні кристали (тригліцинсульфат).

2.4.4. Фізична природа сегнетоелектрики

Розглянемо основні фізичні причини виникнення сегнетоелектричних властивостей у певних іонних кристалах. Виявляється, насамперед, що для сегнетоелектриків велике значення має **ангармонізм**, що проявляється у коливаннях іонної кристалічної ґратки. Саме ангармонізм у русі іонів і є причиною нелінійності «квазіпружного» зв'язку між взаємним зсувом іонів кристала.

Для якісного аналізу впливу ангармонізму можна використати найпростішу модель: одновимірний ланцюжок іонів. Розкладання енергії U лінійного ланцюжка іонів у ряд за величиною пружних зміщень x дає

$$U(x) = \frac{1}{2}cx^2 + \frac{1}{4}bx^4 + \dots$$

Для розгляду поляризації звичайних («лінійних») діелектриків досить було обмежитися першим членом цього розкладання: $U(x) = 1/2 cx^2$ (підрозділ 1.2). Для виявлення ролі ангармонізму можна обмежитися наведеним вище (також простим) наближенням, що враховує, крім квадратичного члена розкладання енергії з коефіцієнтом пружності c , перший **ангармонічний** член з коефіцієнтом ангармонізму $b > 0$. Для спрощення передбачається, що сегнетоелектрики вище від точки Кюрі (T_K), тобто у неполярній (параелектричній) фазі центросиметричні, тоді як полярні сегнетоелектричні кристали нецентросиметричні.

У разі переходу в спонтанно поляризований стан (нижче T_K) до розкладання в ряд функції $U(x)$ додається лінійний за величиною спонтанного зміщення x член:

$$U(x) = \frac{1}{2}cx^2 + \frac{1}{4}bx^4 - Fx, \quad (2.42)$$

де F – напруженість внутрішнього (спонтанного) електричного поля.

Графіки функції $U(x)$ для випадків $c > 0$ і $c < 0$ зображено на рис. 2.17. Видно, що нижче від точки Кюрі виникає постійне

зміщення x_c , тобто спонтанна деформація, за якої енергія $U(x)$ мінімальна. Оскільки спонтанно поляризований стан з умови $x = x_c$ рівноважний, то сумарна сила, що діє на систему зарядів у цьому стані, дорівнює нулю:

$$\frac{\partial U(x)}{\partial x} = 0, \text{ якщо } x = x_c, \text{ тобто } cx_c + bx_c^3 - F = 0. \quad (2.43)$$

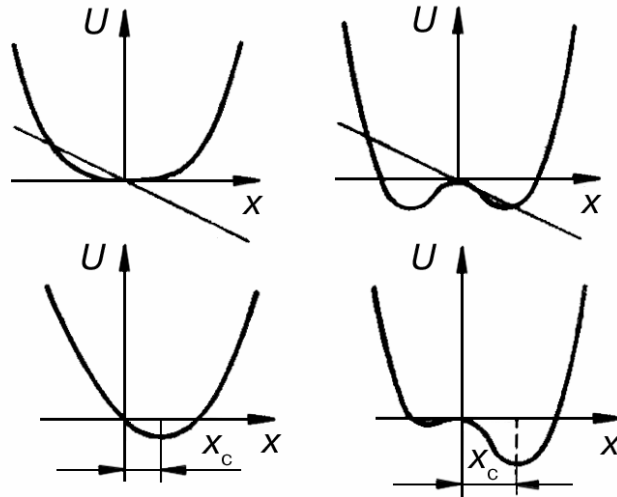


Рис. 2.17. Анггармонізм і сегнетоелектрика: залежність енергії «сегнетоактивного» іона U від його локалізації x у кристалічних ґратках з урахуванням лінійного за деформацією внеску Fx , що зумовлює спонтанну деформацію x_c

Зі спонтанною поляризацією пов'язане електричне поле, яке називають коерцитивним полем: $F_c = \beta P_c$, де β – коефіцієнт Лоренца. Для одновимірної моделі сегнетоелектрика, поданого простим лінійним ланцюжком іонів, $P_c = np_c = nqx_c$, де n – концентрація; q – заряд іонів. Підставляючи отримане співвідношення в рівняння (2.43), отримуємо кубічне рівняння:

$$cx_c + bx_c^3 - nq^2\beta x_c = 0, \quad (2.44)$$

де параметр c характеризує «пружність», а b – параметр анггармонізму. Це рівняння має такі три корені:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \sqrt{\frac{(nq^2\beta - c)}{b}}. \quad (2.45)$$

Оскільки розглядається спонтанно поляризована фаза зі спонтанною деформацією $x_c \neq 0$, то перший розв'язок ($x_1 = 0$) є побічним і нижче від точки Кюрі не реалізується.

Аналіз двох інших отриманих розв'язків $x_{2,3}$ дозволяє зробити такі висновки. По-перше, знаки « $\pm$ » означають два рівноцінні можливі

напрямки спонтанної поляризації, що відповідають двом однаковим за абсолютною величиною, але різним за напрямком зміщення іонів: $\pm x_c$.

Це відповідає двом значенням $\pm P_c$. Зазвичай спонтанна поляризованість сегнетоелектриків в одних частинах кристала спрямована в один бік, а в інших – у другий. Області з однаково спрямованою P_c називають *доменами*.

По-друге, у кристалах зі слабо вираженим ангармонізмом, коли $b \cong 0$, спонтанні зміщення іонів узагалі неможливі. Отже, *ангармонізм – одна з визначальних властивостей сегнетоелектричних кристалів*.

По-третє, рівняння (2.44) має дійсні корені $x_{2,3}$ тільки за умови $nq^2\beta > c$ (тому що $b > 0$). Щоб з'ясувати фізичний зміст цієї важливої нерівності – умови появи спонтанної поляризації – треба помножити ліву і праву частини виразу $nq^2\beta > c$ на деформацію x :

$$nq^2\beta x > cx. \quad (2.46)$$

Права частина нерівності (2.46) відповідає пружній *силі*, що протидіє сегнетоелектричному спонтанному зсуву. Вона за своєю природою відповідає відштовхуванню електронних оболонок іонів і є такою взаємодією, що повертає неполярний стан. Отже, і в лівій частині нерівності (2.46) вираз $nq^2\beta x$ має розмірність і зміст *сили*, яку називають *ведучою* взаємодією (що спричиняє сегнетоелектрику). Спонтанна поляризація виникає в тих кристалах, у яких ***ведуча взаємодія перевищує протидійну взаємодію***.

Аналізуючи вираз (2.46) можна дійти висновку, що появі сегнетоелектричного стану в іонних кристалах сприяють висока щільність кристала (для цієї простої моделі це параметр n), великий електричний заряд q зміщуваних іонів (у формулі (2.46) це q^2), а також підвищений фактор Лоренца β . Порівнюючи цей якісний результат з експериментальними даними, можна переконатися в його справедливості. Справді, серед великої кількості добре вивчених лужногалоїдних кристалів типу NaCl сегнетоелектрики невідомі: іони в цих кристалах однозарядні (Na^{+1} і Cl^{-1}), а фактор Лоренца малий: $1/3\epsilon_0$ (ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму).

Проте в одному з найвідоміших сегнетоелектриків – титанаті барію BaTiO_3 – іон титану Ti^{+4} має валентність 4 (тобто q^2 у 16 разів більший, ніж у лужногалоїдних кристалах). Фактор Лоренца β у титанаті барію в п'ять разів перевищує звичайне для простих кубічних кристалів значення $1/3\epsilon_0$, що зумовлено особливою кристалічною структурою титанату барію (типу перовськіт – мінералу CaTiO_3).

У перовськітах, що мають загальну формулу ABO_3 , малий за величиною іон В оточений кисневим октаедром (рис. 2.18). Саме зміщення цього «сегнетоактивного» іона і робить найбільший внесок у дипольний момент елементарної комірки, що створює спонтанну поляризацію. Велике зміщення малого за розміром чотиривалентного катіона B^{+4} у кисневому октаедрі зумовлено тим, що навколишні його великі аніони O^{-2} , відштовхуючи один одного, залишають усередині октаедра значний простір для зрушення малого іона B^{+4} . Це сприяє появі спонтанної поляризації в перовськітах.

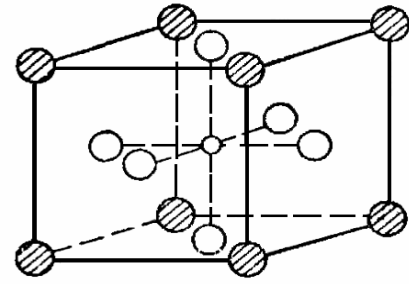


Рис. 2.18. Кристалічна структура перовськіту ABO_3 : «сегнетоактивні» іони B^{+4} оточені кисневими октаедрами, іони A^{+2} містяться між октаедрами

Титанат барію – один із багатьох сегнетоелектриків зі структурою перовськіту (основні експериментальні характеристики цього кристала показано на рис. 2.19). Основні експериментальні дані для декількох інших кристалів цього типу наведено у табл. 2.2. Крім температури фазового переходу T_k , у цій таблиці подано параметри закону Кюрі–Вейсса, що описують температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі, $\epsilon \cong C/(T - \theta)$, а також ширину забороненої зони для електронів провідності W_g і температурний коефіцієнт сегнетоелектричної «м'якої моди» у неполярній (параелектричній) фазі: $\omega_{TO} = A\sqrt{(T - \theta)}$.

Наявність такого особливого поперечного оптичного коливання – відмітна ознака перовськітових сегнетоелектриків, що за природою ФП належать до *сегнетоелектриків типу зміщення*. (Динамічні властивості цих кристалів описано в шостому розділі.)

Параметри декількох сегнетоелектриків іншого класу із ФП типу «*порядок–безпорядок*» (табл. 2.1) вирізняються передусім на два порядки меншими значеннями постійної Кюрі–Вейсса C і наближенням температури ФП T_k до температури Кюрі–Вейсса θ (сегнетоелектричний перехід у цих кристалах добре описується моделлю ФП1).

Останніми роками виявлено і досліджено сегнетоелектричні кристали, що не містять кисню. Це здебільшого *халькогеніди* (табл. 2.2). Цих сегнетоелектриків вирізняє низька ширина забороненої зони електронного спектра, тобто такі кристали належать до сегнетоелектриків-напівпровідників.

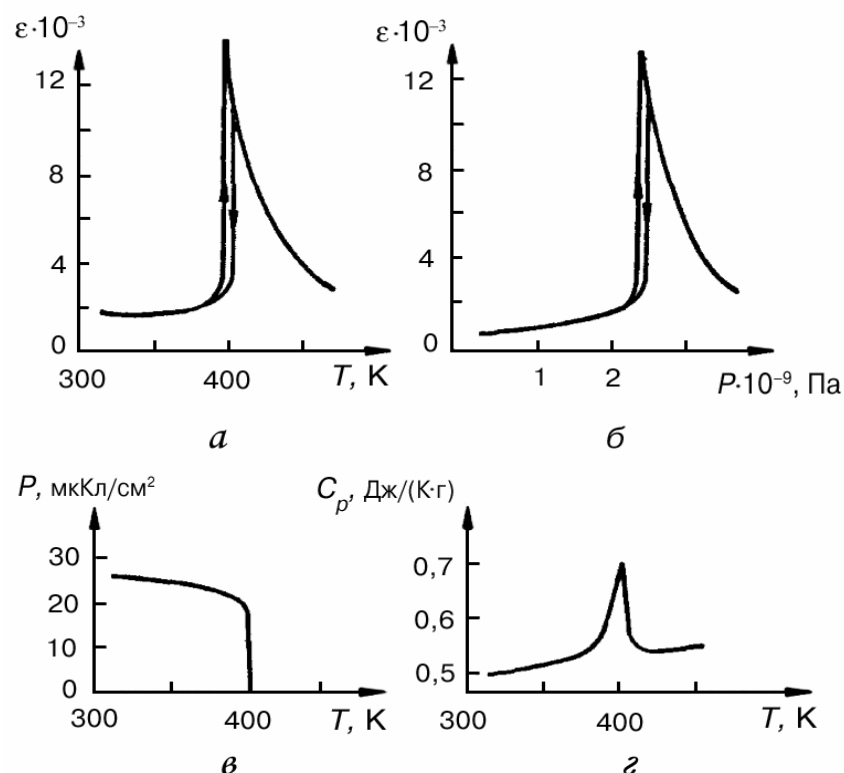


Рис. 2.19. Основні характеристики титанату барію – сегнетоелектрика з ФП1:
 а – залежність діелектричної проникності ϵ від температури; б – залежність ϵ від тиску; в – температурна залежність спонтанної поляризації;
 г – температурна залежність теплоємності

Таблиця 2.2

Основні класи сегнетоелектричних кристалів і їх властивості

Речовина	P_s , мкКл·см ⁻²	T_k , К	θ , К	$3 \cdot 10^{-4}$, К	W_g , еВ	$A/2\pi$, ГГц · К ^{-1/2}
Складні оксиди типу перовськіту						
CaTiO ₃ *	–	–	– 90	4,5	3,2	170
SrTiO ₃ *	–	–	35	8,4	3,2	180
BaTiO ₃	30	400	388	12	3,3	75
PbTiO ₃	80	780	730	15	3,1	90
KNbO ₃	30	685	625	18	3,4	95
LiNbO ₃	70	1500	–	–	3,6	–
Кристали з водородними зв'язками						
Сегнетова сіль	0,25	297	291	0,17	–	–
	–	255	257	0,14	–	–
Дейтована сегнетова сіль	–	308	300	–	–	–
	0,35	251	253	–	–	–
ТГС	2,8	322,7	322	0,28	–	8,1
ДТГС	3,2	327,5	327	0,27	–	10
КДР	4,7	123	118	0,28	–	180
ДКДР	4,8	216	208	0,31	–	37

Речовина	P_c , мкКл·см ⁻²	T_k , К	θ , К	$3 \cdot 10^{-4}$, К	W_g , еВ	$A/2\pi$, ГГц · К ^{-1/2}
Халькогеніди						
SbSI	50	295	285	23	1,9	—
SbSBr	10	95	82	12	2,2	—
PbTe	—	—	—	14	0,2	—

*Титанат кальцію CaTiO_3 (перовскіт) – споріднений із сегнетоелектриками параелектрик. Титанат стронцію SrTiO_3 також параелектрик, але зовнішні впливи та домішки індуюють у ньому сегнетоелектричний стан.

На властивості сегнетоелектриків істотно впливає їх доменна структура. Утворення полідоменної структури сегнетоелектричних кристалів нижче за температуру фазового переходу енергетично вигідно. Монодоменний кристал (рис. 2.20, *а*) створює електричне поле в навколишньому просторі (як електрет), на що затрачається деяка енергія W_1 . Видно, що енергія зовнішнього поля вже дводоменного кристала буде меншою (рис. 2.20, *б*), ніж монодоменного. Отже, з утворенням полідоменної структури загальна енергія кристала має знижуватися. Це зниження енергії обмежується зростанням енергії W_2 , затрачуваної на утворення тонких доменних стінок, що розділяють ділянки з різним напрямком P_c (рис. 2.20, *в*).

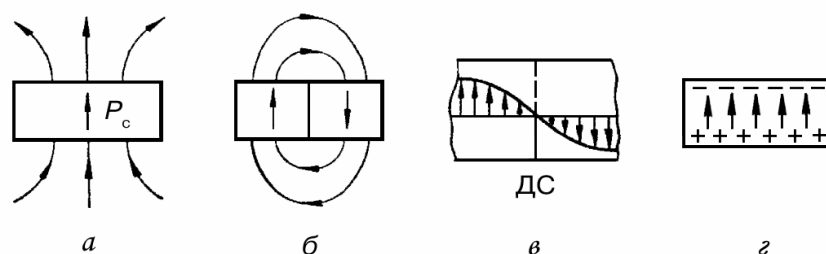


Рис. 2.20. Доменна структура сегнетоелектриків: *а* – монодоменний кристал, що створює в навколишньому просторі деполяризувальне електричне поле; *б* – дводоменний кристал, деполяризувальне поле якого зменшилося; *в* – структура доменної стінки (ДС), в околі якої P_c поступово змінює свій напрямок на протилежний; *г* – порівняння з піроелектриком, в якому деполяризувальне поле екрановане зарядами на поверхні кристала

Залежно від температури, електропровідних властивостей навколишнього середовища і структурних дефектів стійким стає такий середній розмір доменів, за якого сума $W_1 + W_2$ буде мінімальною. Зазвичай рівноважні розміри доменів сегнетоелектричних кристалів становлять від сотих часток міліметра до декількох міліметрів.

Лінійні піроелектрики, що характеризуються «жорсткою» орієнтацією спонтанної поляризованості, на домени не розбиваються, проте

в навколишньому просторі вони електричного поля зазвичай не створюють, оскільки в них спонтанна поляризація екранується електричним зарядом, що рухається до поверхні (рис. 2.20, г). Зі змінюванням температури навколишнього середовища поляризованість, що змінюється з підвищенням температури, не встигає компенсуватися і виявляється як піроелектричний ефект. Лише «свіжі відколи» піроелектричного кристала тимчасово утворюють електрет (доки в ньому знову не настане електрична компенсація P_c).

Можливість спонтанного дроблення на домени пояснюється лабільністю сегнетоелектричного стану порівняно з типово піроелектричним станом. У зв'язку з цим сегнетоелектрики іноді визначають як **піроелектрики, що розбиваються на домени**.

Проте для технічного застосування інколи потрібні якраз монодоменні сегнетоелектричні кристали – їх використовують у піроелектричних датчиках температури, зокрема в теплових телевізійних трубках (відиконах), що перетворюють невидиме ІЧ-зображення предметів у видиме на телевізійному екрані зображення. Монодоменну структуру в сегнетоелектриках створюють різними методами: зовнішньою електричною поляризацією, радіоактивним опроміненням кристалів (до яких прикладено електричне поле) або введенням спеціальних домішок, що утруднюють утворення і переміщення доменних стінок.

Використовуючи **сегнетоелектричну кераміку в п'єзотехніці**, треба також створювати монодоменізовані структури (інакше в макроскопічному зразку, що складається з багатьох кристалітів і доменів, орієнтованих у різних напрямках, п'єзоефекту не виникає). П'єзокераміку найчастіше поляризують так само, як і термоелектрети – нагріванням і наступним охолодженням у сильному постійному електричному полі. Необхідно використовувати температурну залежність коерцитивного поля, що істотно зменшується зі зниженням температури (у точці Кюрі $E_k = 0$). У нагрітій кераміці домени орієнтуються полем і майже всі залишаються в цьому стані протягом зниження температури до робочого діапазону.

Отже, **п'єзокераміка** являє собою *текстуру орієнтованих сегнетоелектричних доменів*. Перегрівання п'єзокераміки призводить до її деполаризації (як і в разі перегрівання звичайних термоелектретів) і втрати нею п'єзоелектричних властивостей, оскільки упорядкування доменів за високої температури порушується.

Рух доменних стінок під дією електричного поля зумовлює нелінійні й частотні властивості сегнетоелектриків. Петля діелектричного

гістерезису (див. рис 2.16, *a*) спричиняється вимушеною орієнтацією всіх доменів спочатку в одному, а потім у протилежному напрямку відповідно до напрямку електричного поля. *Переполяризація* сегнетоелектрика в зовнішньому полі визначає доменний внесок у діелектричну проникність: $\epsilon_{\text{дом}} \sim dP/dE$. Цей діелектричний внесок дуже залежить від напруженості електричного поля; залежність $\epsilon(E)$ набуває технічного застосування.

2.4.5. Термодинамічна теорія сегнетоелектрики

Теорія розглядає, яким чином неполярна (параелектрична) фаза певних кристалів може перетворюватись у полярну (сегнетоелектричну) фазу. Із макроскопічного погляду **фаза** визначається як фізично і хімічно однорідний стан речовини, що має визначену сукупність властивостей. Після переходу в іншу фазу речовина залишається однорідною, але набуває інших властивостей. У хімії найбільш відомі ФП – це агрегатні перетворення «газ $\Leftrightarrow$ рідина $\Leftrightarrow$ тверде тіло». Ці переходи належать до переходів першого роду (ФП1). Сегнетоелектричні переходи відбуваються тільки у межах одного агрегатного стану (зазвичай кристалічного) і належать до переходів другого роду (ФП2).

Поблизу ФП структура речовини виявляється надзвичайно піддатливою до зовнішніх впливів (теплових, електричних, магнітних або механічних), причому навіть за незначних змін T , E , H або X електричні, механічні, електромеханічні та електротеплові властивості кристалів помітно змінюються. Саме незвичайно високу чутливість до слабких зовнішніх впливів поблизу ФП й використовують для багатьох видів приладів і пристроїв електронної техніки та приладобудування.

Зі зміною зовнішніх умов електричні властивості діелектриків (діелектрична проникність, п'єзоефіцієнти, пірокоєфіцієнт та ін.) зазвичай змінюються плавно і безперервно, однак поблизу ФП ці параметри можуть змінюватися різко, стрибком, іноді на кілька порядків. Це свідчить про якісну зміну властивостей діелектрика, тобто про те, що в ньому відбувся ФП.

Для того кола питань, які розглядаються у цьому навчальному посібнику, найбільш значущі ФП **другого роду** (ФП2) – у них зміна термодинамічного потенціалу проходить неперервно, але в точці фазового переходу змінюється симетрія. Іноді такі переходи в межах одного (зазвичай кристалічного) агрегатного стану можуть

мати формальні ознаки переходів першого роду (ФП1), залишаючись у цих умовах близькими за своєю природою до ФП2.

Термодинамічною теорією, що дозволяє кількісно описати зміни властивостей речовини в околі ФП2 (а також в околі ФП1 з малими стрибками енергії, близькими до ФП2), є **теорія Ландау**. Ця теорія стосується ФП зі зміною симетрії в межах одного, у цьому разі кристалічного, стану речовини. Згідно з теорією Ландау залежний від температури **параметр порядку** η визначається симетрією кристала. В одній із фаз (зазвичай у високотемпературній) система неупорядкована і $\eta = 0$. В упорядкованій фазі (найчастіше низькотемпературній) $\eta \neq 0$. Це дає підставу записати вираз для термодинамічного потенціалу у такому вигляді:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \dots, \quad (2.47)$$

де α , β та γ – коефіцієнти розкладання термодинамічного потенціалу за степенями параметра порядку $\Phi(\eta)$, а коефіцієнти $1/2$, $1/4$, ... уведено лише для спрощення виразів, отриманих від диференціювання термодинамічного потенціалу. Аналізуючи розкладання (2.47), можна зробити висновок про різку (критичну) *залежність коефіцієнта α від температури*:

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta),$$

де α_0 – незалежний від температури коефіцієнт. Вище за температуру переходу $\alpha > 0$, а у впорядкованій фазі $\alpha < 0$.

Температурна залежність коефіцієнтів β та γ не є критичною, і тому в деяких випадках нею можна знехтувати.

Згідно з теорією Ландау характер ФП (ознаки ФП2 або ФП1) визначається знаком коефіцієнта біля четвертого степеня параметра порядку: η^4 .

Якщо $\beta > 0$, маємо ФП2 – за цієї умови враховувати коефіцієнт біля η^6 (і за вищих степенів параметра порядку) не потрібно, оскільки *сталість системи вже забезпечена* умовою додатної величини параметра β . Таким чином, для термодинамічного опису ФП2 у центросиметричній неупорядкованій фазі розкладання $\Phi(T, \eta)$ за степенями параметра порядку набуває вигляду скінченного багаточлена:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\eta^2 + \left(\frac{\beta}{4}\right)\eta^4, \quad (2.48)$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta > 0$.

Якщо $\beta < 0$, маємо ФП1 – за цієї умови для сталості системи слід враховувати член з η^6 , де $\gamma > 0$. Розкладання термодинамічного потенціалу в цьому разі має вигляд

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \left(\frac{\alpha}{2}\right)\eta^2 + \left(\frac{\beta}{4}\right)\eta^4 + \left(\frac{\gamma}{6}\right)\eta^6,$$

де $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; β може змінюватися, але $\gamma > 0$, що забезпечує стабільність фаз.

Конкретний вигляд функції $\Phi(T, \eta)$ залежить від фізичного змісту параметра порядку. Для сегнетоелектричного переходу параметром порядку служить спонтанна поляризація: $\eta = P$.

Сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду може бути описаний виразом (2.47), який набуває вигляду

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \left(\frac{\alpha}{2}\right)P^2 + \left(\frac{\beta}{4}\right)P^4. \quad (2.49)$$

Як випливає з формули (2.49), напруженість електричного поля $E = \partial\Phi/\partial P$, тому можна записати:

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (2.50)$$

Обернену діелектричну сприйнятливість $\partial P/\partial E$ можна знайти за виразом

$$\chi^{-1} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2. \quad (2.51)$$

Вважається, що $\chi \approx \epsilon$, оскільки $\epsilon = 1 + \chi$, а діелектрична проникність сегнетоелектриків досить велика: $\epsilon \gg 1$.

Розглянемо **неполярну фазу**, тобто такий температурний інтервал, за якого перший коефіцієнт у розкладанні Ландау $\alpha > 0$ і температура вища від критичної: $T > T_k$ (рис. 2.21). Умови сталості неполярної фази такі:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

Перша з них зводиться до кубічного рівняння $\alpha P + \beta P^3 = 0$, яке може мати тільки один дійсний корінь $P_1 = 0$, оскільки поляризованість – це параметр порядку, який у неполярній фазі дорівнює нулю. Корені кубічного рівняння $P_{2,3} = \pm(-\alpha/\beta)^{1/2}$ мають бути уявними (оскільки для ФП2 $\beta > 0$, а вище від температури $T_{k > 0}$ і $\alpha > 0$). Природно, що вище від точки Кюрі спонтанної поляризації немає.

Розглянемо температурну залежність діелектричної проникності вище від точки Кюрі (рис. 2.22, б). Характерний для неполярної

фази закон Кюрі–Вейсса випливає з таких формул:

$$\varepsilon^{-1} = \alpha_0(T - \theta); \quad \varepsilon = \frac{C}{T - \theta}.$$

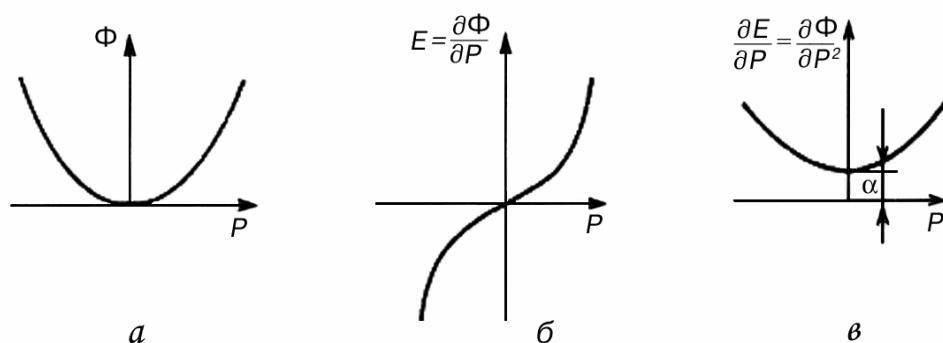


Рис. 2.21. Залежність термодинамічного потенціалу (а) та його похідних (б, в) від параметра порядку для сегнетоелектричного ФП2 вище від T_k

У **полярній фазі**, тобто нижче від точки Кюрі, з'являється спонтанна поляризованість, і тому всі корені кубічного рівняння $\partial\Phi/\partial P = \alpha P + \beta P^3 = 0$ дійсні. Але оскільки у полярній фазі $\alpha < 0$, то корінь $P_1 = 0$ тепер відповідає максимуму $\Phi(P)$. Полярна фаза стійка, тобто значення $\Phi(P)$ мінімальне, якщо $P_{2,3} = \pm\sqrt{\alpha/\beta}$. Підставляючи цей вираз у рівняння $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, знаходимо температурну залежність спонтанної поляризованості (рис. 2.22, а):

$$P_c^2 = \alpha_0 \frac{\theta - T}{\beta}.$$

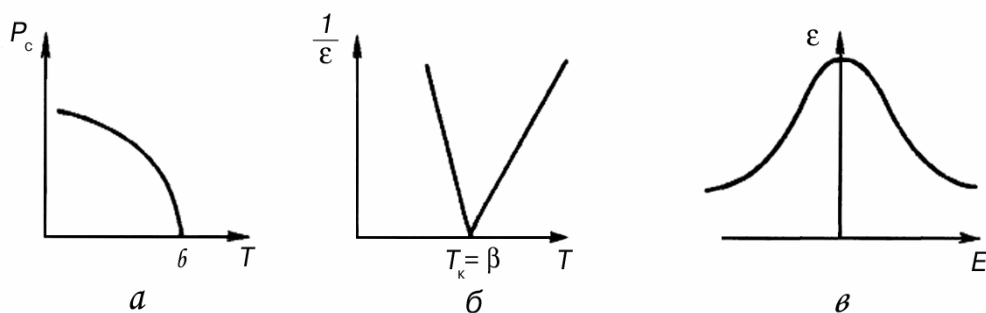


Рис. 2.22. Температурна залежність спонтанної поляризованості (а), оберненої діелектричної проникності (б), а також діелектрична нелінійність у неполярній фазі (в)

Температурну залежність діелектричної проникності можна визначити, подавши цю залежність у вираз для ε^{-1} :

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2 \frac{\theta - T}{C}; \quad \varepsilon = \frac{C}{2(\theta - T)}.$$

Отже, термодинамічна теорія передбачає, що нижче від точки Кюрі за однакового віддалення від T_k величина ε у два рази менша, ніж якби $T > T_k$ (рис. 2.22, б). Це передбачення теорії також підтверджується експериментами.

Розглянемо нелінійні властивості сегнетоелектриків у полярній фазі. Характеристики термодинамічного потенціалу і його похідних, які відповідають цій фазі, показано на рис. 2.23.

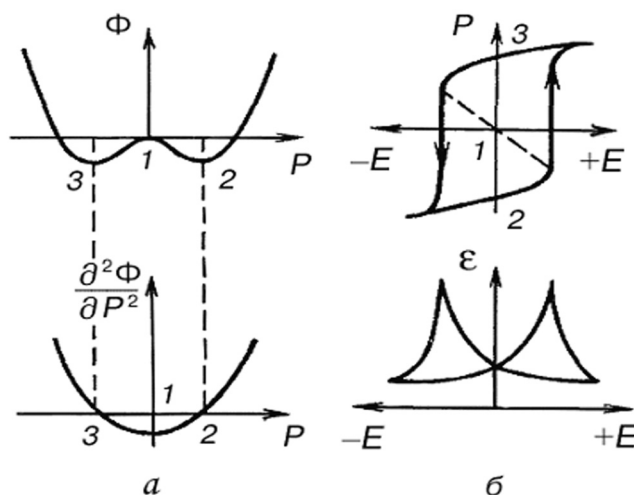


Рис. 2.23. Термодинамічний потенціал (а) та його похідні (б) для сегнетоелектриків із ФП2: точки 1, 2, 3 – корені рівняння

На залежності $\Phi(P)$ позначено точки екстремумів, у яких функція $E(P)$ перетинає вісь P . Залежність $P(E)$ характеризується *нестійкою ділянкою*, межі якої показано штриховими лініями. У цьому інтервалі діелектрична проникність ($\varepsilon \sim \partial P / \partial E$) була б негативною, що неможливо. У результаті виникає діелектричний гістерезис. Диференціальна діелектрична проникність, що відповідає миттєвим значенням ε , зі зміною напруженості поля проходить через два максимуми.

У разі **сегнетоелектричного фазового переходу першого роду** вихідним є такий вираз для термодинамічного потенціалу:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{6}P^6, \quad (2.52)$$

де

$$\alpha = \alpha_0(T - q); \quad \beta < 0; \quad \gamma > 0. \quad (2.53)$$

Для ґрунтового дослідження цієї залежності потрібно знайти особливі точки як для функції $\Phi(P)$, так і для її похідних:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5; \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\varepsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4; \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial P^3} = \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 6\beta P + 20\gamma P^3; \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial P^4} = \frac{\partial^3 E}{\partial P^3} = 6\beta + 60\gamma P^2. \quad (2.57)$$

Перша умова **стабільності** фази ($\partial\Phi/\partial P = 0$) зводиться у випадку ФП1 до рівняння п'ятого степеня (2.54). Корені цього рівняння такі:

$$P_1 = 0; P_{2,3,4,5} = \pm \left(\frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}. \quad (2.58)$$

Для аналізу другої умови **стійкості** ($\partial^2\Phi/\partial P^2 = 0$) досліджують екстремуми рівняння $E(P) = 0$, які знаходять за виразом

$$P_{6,7,8,9} = \pm \left(\frac{-3\beta \pm \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha\gamma}}{10\gamma} \right)^{1/2}. \quad (2.59)$$

У свою чергу, екстремуми залежності $\partial E/\partial P$ є особливими точками виразу (2.56):

$$P_{10} = 0; P_{11,12} = \pm \sqrt{-\frac{3\beta}{10\gamma}}. \quad (2.60)$$

І нарешті, з рівняння (2.57) маємо

$$P_{13,14} = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{10\gamma}}. \quad (2.61)$$

Чотирнадцять особливих точок (екстремумів, перегинів, перетинань з осями) характеризують кілька варіантів змінювання залежності $\Phi(P)$, що виникають в околі ФП1 зі зміною співвідношення між коефіцієнтами α , β та γ . Загальні для всіх цих варіантів залежності показано на рис. 2.24.

Справді, усі корені рівняння (2.56) – дійсні (формули (2.59) і (2.60)), бо постулюються $\beta < 0$ та $\gamma > 0$. Тому P_{13} і P_{14} визначають відповідно мінімум і максимум функції $\partial^2 E/\partial P^2$, а P_{10} , P_{11} і P_{12} – максимум і два мінімуми функції $\partial E/\partial P$ (рис. 2.24). Надалі аналіз залежить від величини α , що змінюється з підвищенням температури згідно з рівнянням (2.52).

Розглянемо спочатку властивості сегнетоелектриків з переходом першого роду в полярній фазі за умови достатнього віддалення від критичної точки T_k , коли $T < \theta$ і $\alpha < 0$. У цьому разі, як впливає з виразу (2.59), рівняння (2.55) має тільки два дійсні корені (P_6 і P_7) з чотирьох. У такому разі залежність $E(P)$ характеризується мінімумом у точці P_6 і максимумом у точці P_7 , а також перетинає вісь P у трьох точках:

$$P_1 = 0; P_{2,3} = \pm \left(\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma}}{2\gamma} \right)^{1/2}.$$

Корені P_4 і P_5 у виразі (2.58) уявні, оскільки $\alpha < 0$.

Характеристики $\partial E / \partial P$ й $E(P)$ зображено на рис. 2.24. Подавши функціональну залежність $E(P)$ як $P(E)$, отримаємо ситуацію, аналогічну показаній на рис. 2.25 (з областю нестійкості й петлею діелектричного гістерезису). Відповідно змінюється й діелектрична проникність залежно від напруженості поля. Основні характеристики сегнетоелектриків у полярній фазі – *петля гістерезису і нелінійність $\varepsilon(E)$* – не залежать від того, якого роду перехід випробовує кристал у точці Кюрі.

Тепер розглянемо температурну залежність *спонтанної поляризованості* для ФП1 (рис. 2.25). У точці переходу термодинамічні потенціали неполярної фази $\Phi(P) = \Phi_0$ ($P = 0$) і полярної фази мають бути

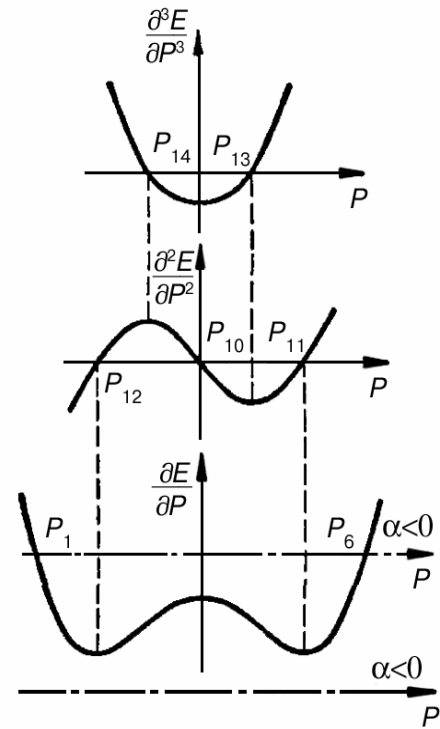


Рис. 2.24. Похідні термодинамічного потенціалу, характерні для ФП1

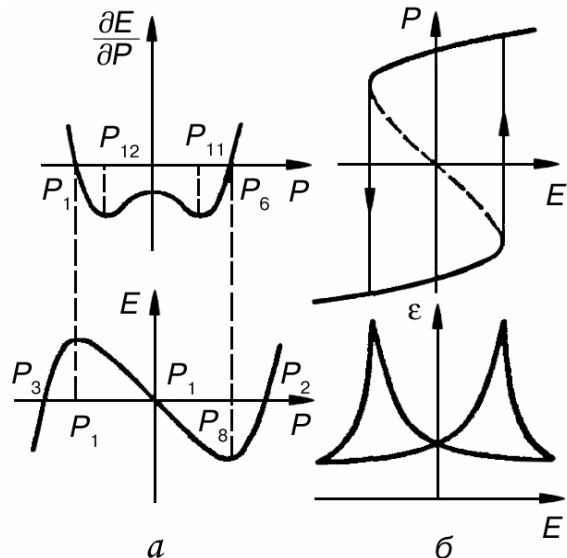


Рис. 2.25. Похідні термодинамічного потенціалу, петля діелектричного гістерезису і діелектрична нелінійність сегнетоелектриків із ФП1 у полярній фазі

однакові, звідси

$$\alpha + \frac{\beta}{2}P^2 + \frac{\gamma}{3}P^4 = 0.$$

Підставивши у цей вираз величину P_c , визначену за рівнянням (2.58) (корені P_{2-5} , тому що корінь P_1 для полярної фази є побічним розв'язком), отримаємо рівняння, що пов'язує всі три параметри: α , β та γ . Розв'язком цього рівняння буде таке значення величини, яке змінюється з підвищенням температури, за які відбувається ФП1:

$$\alpha_k = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma}. \quad (2.62)$$

Отже, ФП1 відбувається не за температури $T = \theta$ й $\alpha = 0$, а за додатної величини параметра α , формула (2.62), де $\gamma > 0$. Критична температура T_k у випадку ФП1 більша від θ , на відміну від розглянутого вище ФП2, де $T_k = \theta$. Спонтанна поляризованість, якщо $T = T_k$, виникає стрибком (на відміну від ФП2). Величину цього стрибка можна знайти, підставивши α_k з виразу (2.62) у рівняння (2.58):

$$\Delta P_c^2 = \frac{3}{4} \frac{\beta}{\gamma}.$$

Стрибком у точці переходу першого роду змінюється й величина ε . Справді, вище температури T_k з рівняння (2.54) з урахуванням $P = 0$ маємо $\varepsilon = C(T - \theta)^{-1}$, тому що $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$. Оскільки перехід виникає за вищої температури, ніж температура Кюрі–Вейсса, то й максимальна величина ε в точці ФП1 має цілком визначене (не нескінченне, як у разі ФП2) значення. Величину $\varepsilon_{\max} = (16/3)(\gamma/\beta^2)$ знаходять за рівнянням (2.62), тому що $\varepsilon = 1/\alpha$. Стрибок діелектричної проникності під час переходу в полярну фазу також можна знайти за наведеними виразами: $\Delta\varepsilon = (4/3)(\gamma/\beta^2)$. Нижче від точки Кюрі ε змінюється з підвищенням температури в чотири рази інтенсивніше, ніж у неполярній фазі (рис. 2.27). Справді, після підстановки рівняння (2.58) у вираз (2.55) і перетворень отримуємо $1/\varepsilon = -4\alpha$, звідки $\varepsilon = C/(4(T - \theta))$. Зазначимо, що для сегнетоелектриків з переходом першого роду зниження $\varepsilon(T)$ у разі віддалення від T_k у полярній фазі має відбуватися удвічі швидше, ніж у розглянутому раніше випадку ФП2.

Дослідити *неполярну фазу* поблизу переходу першого роду можна аналогічно. Титанат барію цікавий ще й тим, що в ньому, крім основного ФП, за температури $T_k = 400$ К з неполярної в полярну фазу відбуваються ще *два переходи між різними полярними фазами*. Ці ФП відбуваються за температур близько 300 і 200 К. У послідовності ФП у BaTiO_3 симетрія змінюється від кубічної (за температури понад 400 К) до ромбоєдричної (за температури нижчої від 200 К), проходячи тетрагональну і ромбічну фази. Під час цих переходів абсолютна величина P_c змінюється мало, але спонтанна поляризованість змінює свій напрямок. У тетрагональній фазі P_c спрямована по ребру колишнього куба, тобто уздовж $[100]$, у ромбічній фазі – по діагоналі грані куба $[110]$, а в низькотемпературній ромбоєдричній фазі – по об'ємній діагоналі, тобто вздовж $[111]$. Усі переходи у BaTiO_3 – це ФП1, причому в околі переходів спостерігається значний температурний гістерезис.

Натепер як основний п'єзоелектричний матеріал застосовується сегнетоелектрична кераміка. За властивостями фазових переходів вона аналогічна розглянутому ФП1.

Резюме

1. Піроелектричний ефект широко застосовується у техніці, але в ідеальних умовах (однорідної зміни температури і вільного кристалу) цей ефект можливий тільки в тих нецентросиметричних кристалах, які мають спонтанну поляризацію. За такою симетрією піроелектрика споріднена з **об'ємним п'єзоефектом**.

2. На відміну від «істинної п'єзоелектрики», що не породжується дипольною структурою, а латентною полярністю, піроелектрику (як первинну, так і вторинну) можна описати найпростішою одновимірною моделлю.

3. Термодинамічний потенціал Гіббса дає змогу знайти основні рівняння як піроелектричного ефекту, так і оберненого до нього електрокалоричного ефекту, а також обчислити $K_{\text{ет}}$ – коефіцієнт електротеплого зв'язку різних полярних кристалів. Цей коефіцієнт

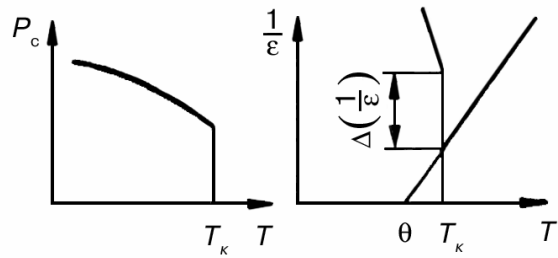


Рис. 2.26. Температурні залежності спонтанної поляризованості й оберненої діелектричної проникності в сегнетоелектриках із ФП1

виявляється у десятки разів меншим за коефіцієнт електромеханічного зв'язку K_{em} .

4. Термодинамічна теорія дає змогу обчислити також вплив межових термічних умов (адіабатичний–ізотермічний процес) на значення діелектричної проникності полярних кристалів: $\epsilon^T \neq \epsilon^S$ та вплив електричних межових умов (замкнений – розімкнений кристал) на значення теплоємності: $C^E \neq C^D$.

5. Термодинамічна теорія, поєднана з теорією Ландау, дає змогу з великою точністю описати фазові переходи другого та першого роду в сегнетоелектриках. Саме вони найбільше використовуються в технічних п'єзоелектричних пристроях, тому що мають рекордні значення п'єзоелектричних коефіцієнтів.

2.5. Термоп'єзоелектрика (штучний піроефект)

Відомо, що ні механічно вільний, ні абсолютно затиснений кристал кварцу (або арсеніду галію) не буде проявляти об'ємного п'єзоэффекту, але за часткових обмежень механічної деформації цей ефект можливий. За спеціальних межових (граничних) умов у будь-якому п'єзоелектрику можна отримати лінійний електричний відгук на скалярний зовнішній вплив – тобто *піроелектричний ефект*; природно, що таким чином навіть в «істинних» п'єзоелектриках може виявлятися об'ємний п'єзоэффект. Завдяки цьому для технічного застосування п'єзоелектриків значно розширюється вибір матеріалів для виготовлення елементів неохолоджуваних неселективних (теплових) приймачів випромінювання, а також стає можливим створювати нові поліфункціональні пристрої електронної техніки.

У зв'язку з розвитком мікроелектроніки постала потреба в посиленні вимог до компонентів електронних пристроїв не лише до їх масагабаритних показників, але й (що більш важливо в перспективі) до сумісності з інтегральною напівпровідниковою технологією. Сучасні піроелектричні приймачі теплового випромінювання будують на основі піроелектричних матеріалів, що належать до 10 полярних класів кристалів, однак серед відомих піроелектриків немає матеріалів, споріднених за структурою з базовими напівпровідниками (Si або GaAs), і тому проблема їх сумісності з *інтегральною* технологією залишається невирішеною. Застосовувана нате-пер гібридна технологія складна й дорога. Водночас останні дослідження показують, що піроелектричний ефект (зміна поляризованості за однорідної зміни температури) спостерігається у

всіх 20 класах п'єзоелектричних кристалів. Дуже важливо, що й перспективні напівпровідники типу GaAs одночасно мають п'єзоелектричний ефект і забезпечують створення інтегральних пристроїв. Силіцій (Si) може бути інтегрально сполучений з добре відомим п'єзоелектриком – кварцом (SiO_2).

2.5.1. Модельний опис термоп'єзоелектрики

Для того, щоб у п'єзоелектричному кристалі виявлявся ефект, подібний до піроелектричного ефекту, потрібно:

- використовувати **полярний зріз** ацентричного (нецентросиметричного) кристала;
- створити для нього умови щодо **анізотропного обмеження** деформацій.

Як простий приклад розглянемо кристал кварцу тригонального класу (32-точкової симетрії). В основній кристалографічній установці кварцу його поздовжній п'єзоэффект характеризується модулем e_{11} , а поперечний п'єзоэффект – модулем $e_{12} = -e_{11}$. Кристали цього класу мають також зсувні модулі e_{14} та e_{15} , але для спрощеного подання геометрію зразків і постановку експерименту вибирають такими, щоб *виключити зсувні деформації* і пов'язані з ними ефекти.

Із кристала кварцу вирізають прямокутну пластинку (або диск), зорієнтовану перпендикулярно до полярної осі другого порядку, наприклад осі 1 (їй еквівалентні осі $1'$ та $1''$). Такі пластинки показано на рис. 2.27, а.

Заштрихований на рис. 2.27, б зріз кристала, який називають зрізом Кюрі або X-зрізом, характеризується максимальним п'єзоэффектом. Це видно із *вказівної поверхні* п'єзомодуля e_{11} , зображеної в полярних координатах та описаної виразом $e_{11}(\theta) = e_{11\max} \cos 3\theta$. У кристалах класу 32 (точкової симетрії) уздовж декартової осі 2 (їй еквівалентних

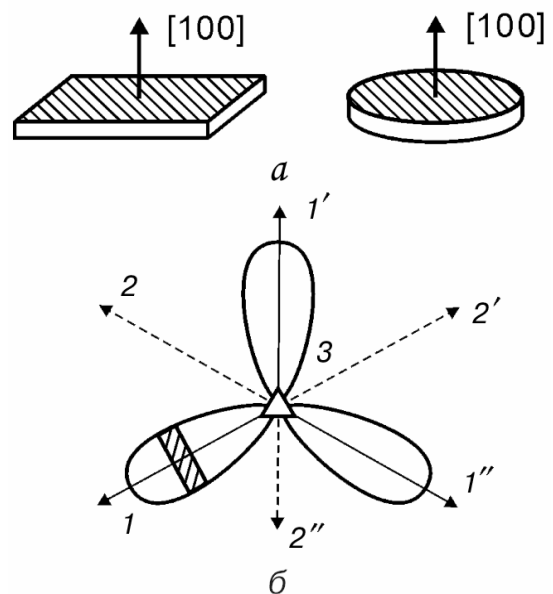


Рис. 2.27. Пояснення механізму термоп'єзоелектричного ефекту в кварці: а – пластинки зрізу α -кварцу [100] – «зрізу Кюрі»; б – перетин вказівної поверхні п'єзомодуля e_{11} кристалів кварцу (штрихами показано орієнтацію зрізу Кюрі)

їй осей $2'$ і $2''$, або Y -осей), а також уздовж Z -осі третього порядку 3 п'єзоефекту не виявляється.

Спочатку треба показати, що за однорідної деформації, викликаной однорідним нагріванням або однорідним (гідростатичним) стисканням, п'єзоелектричний кристал кварцу ніякої полярності не виявляє. П'єзоелектричні модулі кварцу можна подати матрицею

$$e_{1n} = \begin{vmatrix} e_{11} & e_{12} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{25} & e_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \text{ причому } \begin{cases} e_{11} = e_{12}; \\ e_{25} = e_{14}; \\ e_{26} = 2e_{11}. \end{cases}$$

Якщо пластинки кварцу зрізу Кюрі (рис. 2.27, *a*) піддати *однорідній* деформації x_n , то п'єзоелектричний ефект $P_i = e_{ij}x_j$ *не спричинить* появи електричної поляризації й електричного потенціалу на металізованих широких гранях пластинок:

$$P_1 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 + e_{13}x_3 + e_{14}x_4 + e_{15}x_5 + e_{16}x_6 = e_{11}x_1 + e_{12}x_2 = 0,$$

тому що *зсувні* деформації x_4 , x_5 і x_6 за *однорідного* впливу не збуджуються, а п'єзомодулі $e_{13} = 0$ та $e_{12} = -e_{11}$. Рівність деформацій $x_1 = x_2$ за термічного впливу ($x_1 = \alpha_1 d$ та $x_2 = \alpha_2 d$) обумовлена рівністю коефіцієнтів термічного розширення кварцу $\alpha_1 = \alpha_2$. Зазначимо, що в разі гідростатичного впливу на кварц коефіцієнти пружної твердості c_{11} і c_{12} однакові. Отже, індукування в п'єзоелектрику термічної або пружної **однорідної** деформації не зумовлює його поляризації, оскільки п'єзоелектричний внесок деформацій у P_1 взаємно компенсується (рис. 2.28, *г*).

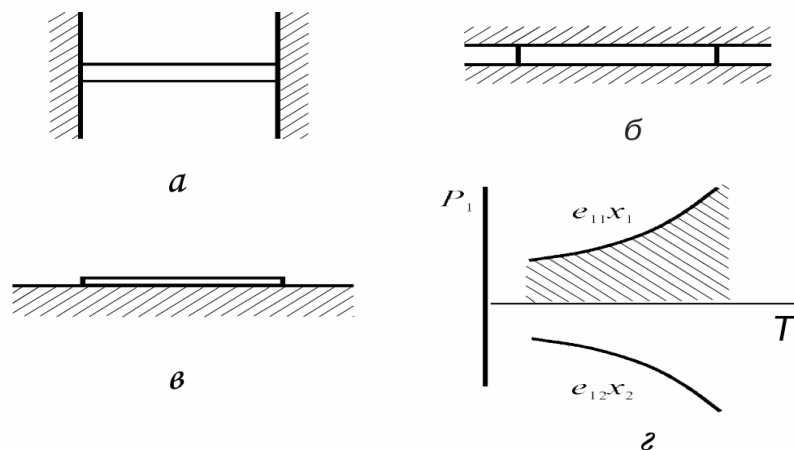


Рис. 2.28. Механічно «затиснені» (частково) п'єзопластинки кварцу:
a – заборонено тангенціальні деформації; *б* – заборонено нормальні деформації;
в – дозволено нормальні деформації, але заборонено тангенціальні
 (саме такі «планарно затиснені» зразки застосовували у дослідженнях);
г – температурна залежність полярного відгуку (поляризації P_1)

Припустімо тепер, що один із видів деформації пластинок не може реалізуватися (рис. 2.28, а, б). Наприклад, можна «заборонити» тангенціальні деформації ($x_2 = 0$; $x_3 = 0$), якщо жорстко закріпити пластинку на масивній «нестисливій» підкладці з нульовим коефіцієнтом термічного розширення (рис. 2.28, в). У цьому разі як однорідний термічний вплив, так і гідростатичне стискання спонукають до виникнення полярного відгуку $P_1 = e_{11}x_1$. Аналогічну «заборону» на нормальну (перпендикулярну до поверхні пластинки) деформацію $x_1 = 0$ із «здатністю» тангенціальних деформацій (рис. 2.28, б) викликав би відгук протилежної полярності $P_1 = e_{12}x_2$ (експериментально реалізувати другий випадок важко).

У випадку «заборони» планарної деформації x_2 полярний відгук $e_{12}x_2$ також заборонений, а «дозволена» поляризація $P_1 = e_{11}x_1$, змінюючись з температурою, виявляється в піроефекті. Отже, «заборона» або істотне обмеження одного з видів деформацій **перетворює п'єзоелектрик у штучний піроелектрик**, що має як лінійний теплоелектричний відгук, так і об'ємний п'єзомодуль.

Цей ефект визначають як зміну поляризованості механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідної зміни температури. *Часткове затиснення* забезпечується неоднорідними механічними граничними умовами, анізотропно обмежуючи термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно анізотропно напружений (рис. 2.29). Нагріта над повітряною порожниною кварцова мембрана не може розширюватися в площині, бо жорстко «посаджена» торцями на силіцій і генерує сигнал, що надходить через внутрішній електрод на затвор польового транзистора.

Коефіцієнт γ^* (аналогічний пірокоефіцієнту), що характеризує цей штучний термоп'єзоелектричний ефект (ТПЕЛ), залежить від піроелектричних, пружних і теплових властивостей ацентричних кристалів, а також від способу обмеження деформації:

$$\gamma^* = \gamma_i^{x,E} = d_{im}^T \lambda_m^* \quad (2.63)$$

де λ_m^* – ефективний термopружний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс «i» біля параметра γ_i означає, що лише частина компонентів тензора пружних напружень дорівнює нулю.

Просторовий розподіл ТПЕЛ-чутливості в кристалах типу кварцу показано на рис. 2.30 у порівнянні з розподілом пірокоефіцієнта звичайних піроелектриків. Для розрахунку пірокоефіцієнта в «косих» зрізах (під кутом φ до напрямку полярної осі) використовують рівняння $P = P_c \cos \varphi$. Отже, **вказівною поверхнею** для

звичайного піроелектричного коефіцієнта γ є сфера (рис. 2.30, а). Нижня сфера означає, що зі зміною полярності (тобто у разі перевертання піроелектричної пластинки) зміниться тільки знак, але не значення піроефекту.

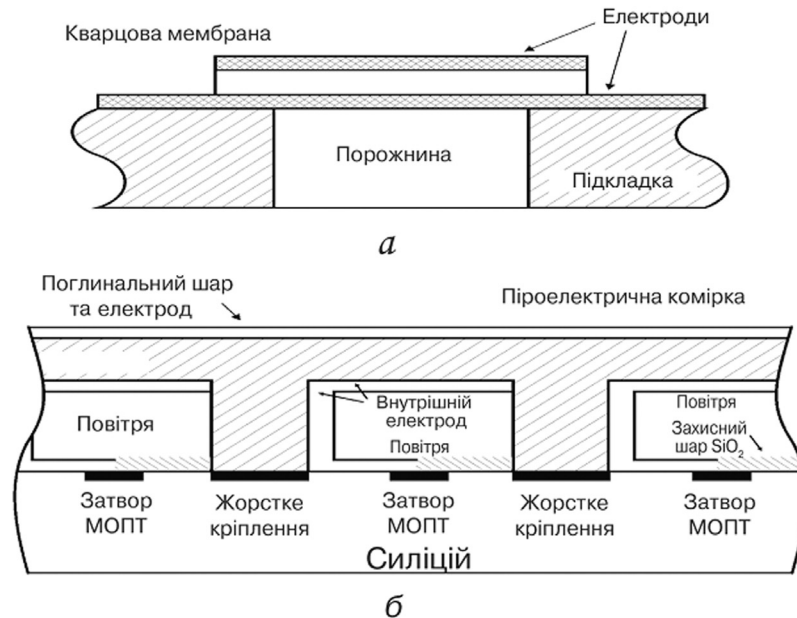


Рис. 2.29. Застосування штучного піроефекту в тонких [100]-пластинках кварцу: а – кварцова мембрана на підкладці з плавленого кварцу, ГЧ-підсвічування знизу через порожнину-отвір; б – комірка ГЧ-матриці «кварц на силіції», ГЧ-підсвічування зверху

Розподіл ТПЕЛ-коефіцієнта γ^* у кристалах симетрії кварцу, показаний на рис. 2.30, б, більш складний. У кварці є не одна полярна вісь, як у класичному піроелектрику, а три полярно нейтральні осі, кожна з яких має як додатний, так і від'ємний напрямок. Звідси фігура просторового розподілу γ^* кварцу нагадує шість мигдалеподібних поверхонь, з'єднаних у центрі. Видно, що як у Z -напрямку, так і в трьох Y -напрявках штучного піроефекту ТПЕЛ не виявляється. Проводячи радіуси-вектори з центра фігури можна визначити величину ТПЕЛ-ефекту в будь-якому зрізі кварцу. Видно, що максимальний ефект виявляється уздовж кожної з трьох осей X .

Розрахунки й експеримент показують, що пірочутливість за штучно реалізованого ТПЕЛ для деяких п'єзоелектриків не поступається сегнетоелектрикам: у різних кристалах **п'єзоелектриків** в умовах «часткового затиснення» коефіцієнт $\gamma^* = 1 \dots 100 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$.

У п'єзоелектриках, як відомо, спостерігався й *третинний* піроефект, зумовлений температурними механічними напруженнями, що виникають у них під впливом градієнта температури в процесі

нерівномірного нагрівання; однак такий ефект порівняно малий, хоч і використовується для детектування потужних імпульсів лазерного випромінювання.

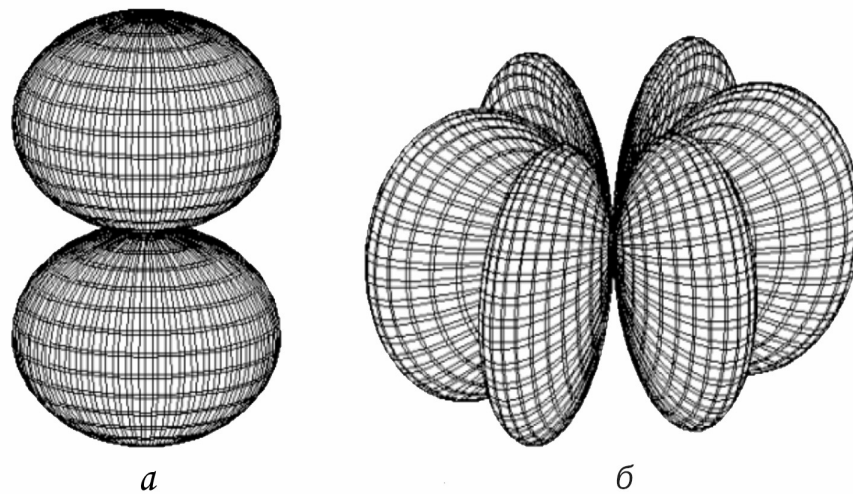


Рис. 2.30. Вказівні поверхні орієнтації полярного відгуку – піроефекту:
 а – у звичайному полярному кристалі – піроелектрику;
 б – у кристалі кварцу в умовах часткового обмеження деформацій

Індукування піроелектриків у п'єзоелектриках можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього (принцип Кюри). У наведеному аналізі ефекту симетрія впливу задається однозначно – обмеженням усіх деформацій кристала, крім однієї, – уздовж п'єзоелектричної осі. У випадку третинного піроефекту симетрії впливу на кристал чітко не визначалося.

2.5.2. Порівняння піроелектрики та термop'єзоелектрики

Для розрахунку ефективного пірокоефіцієнта $\gamma^* = \partial P_i / \partial T$ необхідно використовувати термодинамічні рівняння стану ацентричного, але **не піроелектричного**, кристала, строгий розв'язок яких наведено далі. Вважатимемо, що кристал за цих умов має бути короткозамкненим ($E = 0$):

$$\begin{aligned} dx_n &= s_{mn}^T dX_n + \alpha^E dT; \\ dP_i &= d_{in}^T dX_n, \end{aligned} \quad (2.64)$$

де s_{mn}^T – тензор пружної піддатливості. Розв'язавши рівняння для кристалів тригонального класу (до яких належать кварц), отримаємо співвідношення

$$\gamma^*_{[100]} = d_{11} (\alpha_1 s_{33} - \alpha_3 s_{13}) \left[s_{11} s_{33} - (s_{13})^2 \right]^{-1}. \quad (2.65)$$

Для кварцу $\gamma^*_{[100]} = 2,6 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, для інших кристалів цього класу штучний «піровідгук» наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Коефіцієнти індукованого піроефекту γ^* в $\text{мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ для різних ацентричних кристалів за температури 300 К

Клас 32	$\gamma^*_{[100]}$	Клас 3m	$\gamma^*_{[010]}$	Клас $\bar{4}3m$	$\gamma^*_{[111]}$
Кварц	2,6	Прустит	10	Фосфід галію	0,6
Берлініт	5,7	Піраргірит	15	Шіллеїт	0,7
Кіновар	8, 7	Танталат літію	20	Арсенід галію	1,5
Телур	10	Ніобат літію	40	Сфалерит	1,9

Наприклад, до тригональної системи симетрії належить і полярний клас 3m. Ніобат і танталат літію, що належать до цього класу симетрії, широко використовують у техніці, так само, як і піроелектрики. Однак «особливою» (векторною) полярною віссю в цих кристалах є вісь *третього порядку*: вісь [001]. Водночас розглянутий ТПЕЛ спостерігається в цих кристалах уздовж кожної з трьох осей *другого порядку*, наприклад, уздовж осі [010]. Для розрахунку ТПЕЛ «пірокоефіцієнта» у цьому разі замість п'єзо модуля d_{11} варто використовувати п'єзомодуль d_{22} .

Величина $\gamma^*_{[010]}$ для кристалів класу 3m вища, ніж для кристалів класу 32 (табл. 2.4), причому для ніобату літію цей коефіцієнт лише незначно відрізняється від пірокоефіцієнта вільного кристала в полярному напрямку ($\gamma^*_{[001]} \approx 60 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$).

Таблиця 2.4

Електричні параметри деяких п'єзоелектриків

Кристал	ϵ	γ^* , $\text{мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$	$Q_{\text{ел}}$	$Q_{\text{мех}}$
Силеніти	40	20...30	3000	10^4
У-зріз ніобату літію	50	30...50	1000	10^5
Евлітіни	16	10...20	5000	10^4
Арсенід галію	12	1,5...2,5	5000	10^3
Кварц	4,5	2,6	10 000	10^5

У кристалах кубічного класу $\bar{4}3m$ полярні напрямки відповідають осям третього порядку (табл. 2.4) і «пірокоефіцієнт» виражається формулою

$$\gamma^*_{[111]} = 2\sqrt{3}d_{14}\alpha(4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}.$$

Для кубічного класу 23 (і п'єзоелектричного також) штучний пірокоефіцієнт $\gamma^*_{[111]}$ розраховують за цією ж формулою. Цікаво, що його значення досить велике для кристалів силенітів (клас 23). Деякі з них, наприклад $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ і $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, добре освоєні промисловістю й застосовуються в електронній техніці.

Як розрахунок, так і експеримент показали, що за температури 300 К для силенітів $\gamma^*_{[111]} = 25 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Розрахункові формули коефіцієнта γ^* тетрагональних, орторомбічних і моноклінних класів складніші, але серед цих кристалів трапляються п'єзоелектрики з коефіцієнтом $\gamma^* = 10 \dots 10^3 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Наведемо для порівняння такі значення:

Коефіцієнт γ , $\text{мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$

Лінійні піроелектрики:

в'юртцит (ZnS).....0,4;

турмалін.....3–6.

Нелінійні піроелектрики (сегнетоелектрики):

ніобат літію.....60;

танталат літію.....180;

титанат барію.....200;

тригліцинсульфат.....330.

Переваги п'єзоелектриків полягають у тому, що вони вже освоєні електронною промисловістю. Кристали кварцу, силенітів, арсеніду галію й інші, нерозчинні у воді, являють собою хімічно, термічно й радіаційно стійкі матеріали. П'єзоелектричні кристали порівняно із сегнетоелектричними мають більшу механічну міцність, високу термостабільність і тимчасову стабільність параметрів, меншу діелектричну проникність і втрати $\text{tg}\delta$. Висока механічна добротність п'єзоелектричних кристалів ($Q_{\text{мех}} = 10^3 \dots 10^6$) дозволяє в $10^2 \dots 10^5$ разів підсилювати «піровідгук» в околі електромеханічного резонансу.

Одночасно з електромеханічним у термоп'єзоелектричних елементах може бути збуджений електромагнітний резонанс хвиль НВЧ, що ще більше підвищує чутливість перетворювача-детектора. У сегнетоелектриках в діапазоні НВЧ відбувається дисперсія ϵ , що збільшує діелектричні втрати ($\text{tg}\delta = 0,1 \dots 1$), тому в більшості сегнетоелектричних піроперетворювачів НВЧ-резонанс неможливий. У п'єзоелектричних кристалах, навпаки, НВЧ-дисперсії немає, і $\text{tg}\delta = 10^{-3} \dots 10^{-5}$, що забезпечує високу електричну добротність елементів $Q_{\text{ел}} = 1/\text{tg}\delta$.

Поліфункціональні властивості термоп'єзоперетворювача обумовлені подвійним резонансом і піродетектуванням. Таким чином, той самий кристалічний елемент являє собою частото вибірковий НВЧ-пристрій, смуговий радіочастотний фільтр і піродетектор. Несуча частота може лежати в кожному з діапазонів НВЧ 0,3...100 ГГц, а частота модульованого сигналу 0,01...100 МГц. Вибір п'єзоелектрика для перетворювача залежить від НВЧ-діапазону: чим вища частота, тим нижчою має бути величина ϵ , від якої залежать втрати в металевих електродах.

Надвисокочастотний резонанс за частот 10...100 ГГц зазвичай забезпечується на ділянці смугової лінії, виготовленої на активному елементі й кратній чверті довжини хвилі в діелектрику. У цьому діапазоні частот доцільно використовувати $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ і $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ ($\epsilon = 16$), напівізолювальний арсенід галію ($\epsilon = 12$), кварц ($\epsilon = 4,5$). За частот 0,3...10 ГГц доцільно використовувати силеніти $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ та $\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$ ($\epsilon \cong 40$), а також несегнетоелектричний Y-зріз ніобату літію ($\epsilon = 50$). У більшості випадків тверда підкладка для активного елемента не потрібна. Обмеження частини деформацій забезпечується електромеханічним затисненням елемента (для тонкого диска – радіальним п'єзорезонансом, для протяжного стрижня – поздовжнім резонансом). Ефективність розглянутого поліфункціонального НВЧ-пристрою залежить від «пірокоефіцієнта», а також від механічної й електричної добротностей застосовуваного п'єзоелектрика (табл. 2.4).

Показано принципову можливість технічного застосування штучної піроелектрики в кристалах кварцу і гібридних інтегральних ІЧ-матрицях. Експериментально досліджено піроелектричні властивості тонких (20...50 мкм) пластинок кварцу зрізу Кюрі, жорстко закріплених на підкладці з плавленого кварцу, в якій вирізано отвір діаметром близько 1 мм для опромінення модульованим ІЧ-потокм. Експериментально обмірюваний відгук ТПЕЛ виявився на 30...50 % більшим від теоретичного розрахунку – за рахунок мембранного ефекту, що підсилює відгук.

Такі ж мембрани, але розмірами 100...200 мкм, витравлені комірчастою сіткою на тонкій кварцовій пластинці з орієнтацією [100], передбачається жорстко закріпити на матриці транзисторів, приготовлених на монокристалі силіцію. Утворена матриця з комірчастої кварцової пластинки – піроприймача – міститься у фокальній площині ІЧ-зображення і має більшу виявляльну здатність, ніж відомі матриці такого типу, оскільки діелектричні втрати

кристалів кварцу, в якому $\text{tg}\delta \sim 10^{-5}$, за величиною на три порядки нижчі, ніж діелектричні втрати у кристалів піроелектрика-рекордсмена ТГС (використовуваного як мішень у піровідиконі) або застосовуваної у матричних сенсорах піроелектричної кераміки.

Отже, на підставі розглянутого ефекту – індукування піроелектричного відгуку в п'єзоелектричних кристалах – істотно розширюється клас матеріалів, придатних для створення теплових приймачів випромінювання. Серед п'єзоелектричних матеріалів наявні кристали, інтегрально сумісні з базовими матеріалами електронної техніки (наприклад, із силіцієм й арсенідом галію). З оцінювання їх пірочутливості видно, що вони можуть конкурувати з наявними піроелектричними матеріалами.

2.5.3. Термодинамічний опис термоп'єзоелектрики

Детально розглянемо ТПЕЛ, індукований **однорідним нагріванням** ацентричного кристала, у визначеному зрізі якого штучно **обмежується частина термічних деформацій**. Отримаємо розрахункові співвідношення, що дозволяють визначити коефіцієнт ТПЕЛ (аналогічний пірокоефіцієнту) для різних класів ацентричних кристалів за компонентами тензорів п'єзомодуля, пружної піддатливості та термічного розширення.

Як уже згадувалося, звичайна піроелектрика визначається як зміна спонтанної поляризованості P_c механічно й електрично вільного кристала за однорідної зміни його температури T . Піроефект складається з первинного і вторинного ефектів $\gamma_i^E = \gamma_i^{(1)} + \gamma_i^{(2)}$. Внесок первинного піроефекту визначають під час дослідження цілком «затисненого кристала», який не має деформації, $x_n = 0$, тобто $\gamma^{(1)} = \gamma^x$. Внесок вторинного піроефекту відповідає різниці пірокоефіцієнтів вільного і затисненого кристалів $\gamma_i^{(2)} = \gamma_i^E - \gamma_i^x$ і може бути розрахований за формулою (2.32).

Для отримання теплоелектричного відгуку в п'єзоелектриках необхідно мати або неоднорідний вплив (градієнт температури за зразком), або неоднорідні граничні умови. Розглянемо перший випадок.

Відомо, що неоднорідний термічний вплив зумовлює в п'єзоелектриках полярний відгук. У ранніх дослідженнях це явище називали «актіоелектрикою», пізніше Кеді визначив реакцію ацентричного кристала на нерівномірне нагрівання як «*третинна піроелектрика*». Третинний ефект був визначений більш чітко як температурна зміна поляризованості п'єзоелектрика, що індукується

термічними напруженнями:

$$dP_i = d_{im}^T c_{mn}^{x,E} (x_n - \alpha_n^{x,E} dT).$$

Раніше передбачалося, що за третинний ефект відповідає тільки неоднорідне нагрівання, хоча й було показано, що однорідний градієнт температури не може призвести до істотного піровідгуку, оскільки кристал деформується й напруги не виникають, проте відомо що і в разі однорідного теплового збудження п'єзоелектрика (коли $\text{grad}T = 0$) можна отримати полярний відгук, якщо створити умови, що виключають частину термічних деформацій. Тоді термодеоформація індукує п'єзоелектричну поляризацію, що через часткове затиснення кристала не може бути скомпенсована. Вважається, що стан кристала однаковий у всіх його точках – однорідно напружений. В експерименті анізотропне обмеження термічних деформацій можна реалізувати різними способами: штучним закріпленням тонкої п'єзоелектричної пластинки на твердій підкладці, природним обмеженням радіальних деформацій тонкого диска вище частоти п'єзорезонансу та ін.

Отже, **термоп'єзоелектричний ефект** визначається як індукована механічними напруженнями поляризованість електрично вільного, але механічно частково затисненого п'єзоелектрика за однорідного теплового впливу. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними межовими умовами, що анізотропно обмежують термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно, але анізотропно напружений.

Термоп'єзоелектрика максимально виявляється в напрямку якої-небудь з полярних п'єзоелектричних осей ацентричного кристала, що під впливом термоіндукованого механічного напруження трансформується (відповідно до принципу Кюрі) в особливу полярну вісь. Отже, п'єзоелектрик за визначених межових умов виявляє себе як піроелектрик, тоді як у відомих піроелектриках можна індукувати полярний відгук у напрямку, що відрізняється від напрямку особливої полярної осі вільного кристала.

Ефективний пірокоефіцієнт (у разі ТПЕЛ) залежить як від п'єзоелектричних, пружних і теплових властивостей кристала, так і від способу обмеження термодеоформацій:

$$\gamma_{\text{ТПЕЛ}}^* = \gamma_k^{X_k,E} = d_{km}^T \lambda_m^*,$$

де λ_m^* – ефективний термопружний коефіцієнт частково затисненого кристала. Індекс k біля ТПЕЛ-коефіцієнта γ вказує на те, що лише частина компонентів тензора пружних напружень X_k дорів-

нює нулю (на відміну від формули (2.32)). Для різних п'єзоелектриків $\gamma_{\text{ТПЕЛ}} = 10^{-6} \dots 10^{-4} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \text{К}^{-1}$, тобто ефект порівнянний за величиною з піроефектом у сегнетоелектриків. Розмірність $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$ відповідає розмірності пірокоефіцієнта γ_i^E , оскільки часткове затиснення перетворює п'єзоелектрик у «штучний піроелектрик». Цей ефект можна класифікували як вторинний через подібність способів розрахунку $\gamma_{\text{ТПЕЛ}}$ і $\gamma^{(2)}$, однак це визначення неправильне, оскільки вторинний піроефект виявляється у *вільних* кристалах, а ТПЕЛ – лише в *частково затиснених*.

Порівняємо термоп'єзоелектричний ефект з третинним піроефектом. Відповідно до визначення Кеді третинний ефект, як і ТПЕЛ, зумовлений температурними напруженнями п'єзоелектриків. Однак напруження третинного піроефекта спричинені просторово розподіленою неоднорідністю нагрівання кристала (причому однорідний градієнт температури не зумовлює третинного піроефекту). Термоп'єзоелектрика, як і звичайний піроефект, виявляється під час *однорідного нагрівання* або охолодження кристала. Термоп'єзоелектрика виникає в разі обмеження заданих деформацій кристала, тобто в результаті неоднорідних межових умов, що в традиційних піроелектриках призводять до заборони вторинного піроефекту.

В усіх випадках індуковану в п'єзоелектриках піроелектрику можна розглядати як наслідок суперпозиції симетрії кристала і впливу на нього. Найточнішим (але не коротким) визначенням описуваного в цій роботі фізичного ефекту була б «піроелектрика в частково затиснених п'єзоелектриках», але і використовуваний термін «термоп'єзоелектрика» коротко і досить чітко вказує на фізичний механізм обговорюваного явища.

Формулу (2.64) було отримано з термодинамічного потенціалу Гіббса для пірокоефіцієнта кристалів з особливим полярним напрямком, коли незалежними змінними є X , E і T , а залежними – деформація x , електрична індукція D та ентропія S . Тоді рівняння стану піроелектрика записують так:

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + d_{mi}^T dE_i + a^{X,E} dT; \\ dD_j &= d_{jm}^T dX_m + \varepsilon_{ij}^{X,T} dE_i + p_j^X dT; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m + \gamma_j^X dE_j + C^{E,T} \frac{dT}{T}, \end{aligned} \quad (2.66)$$

де $s_{mn}^{X,E}$ – тензор пружної піддатливості; S – ентропія; $C^{E,T}$ – теплоємність. Для п'єзоелектриків у найпростішій експериментальній си-

туації, коли кристал електрично вільний (тобто закорочений, $E = 0$ і $D = P$), і, якщо немає спонтанної поляризації, а «істинний» пірокоефіцієнт $\gamma_j = 0$, тоді рівняння (2.66) набудуть вигляду

$$\begin{aligned} dx_m &= s_{mn}^{X,E} dX_n + \alpha^{X,E} dT; \\ dP_j &= d_{jn}^T dX_n; \\ dS &= \alpha_m^E dX_m C^{E,T} \frac{dT}{T}. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Верхні індекси, що позначають термодинамічний стан кристала, надалі з аналізу опускають; зміну ентропії не розглядають. Оскільки передбачається сталість (незмінність) E і T , то для частково затиснених п'єзоелектриків розраховують ізотермічний «штучний пірокоефіцієнт» $\gamma_{\text{ТЕЛ}} = \partial P_i / \partial T$.

Рівняння (2.67) можна конкретизувати, задаючи межові умови. Згідно з експериментальними дослідженнями і деякими практично застосовуваними піроелектричними пристроями припустимо, що «нескінченна» тонка п'єзоелектрична пластинка «ідеально» закріплена на товстій твердій підкладці з коефіцієнтом термічного розширення $\alpha_n = 0$. Товщина цієї пластинки h має бути істотно меншою від глибини проникнення в неї температурної хвилі $l = (2a/\omega)^{1/2}$, де a – температуропровідність п'єзоелектрика; ω – частота модуляції теплового потоку. Як наслідок градієнтом температури в п'єзоелектрику можна знехтувати, підкладка під дією температурних хвиль не буде деформуватися, якщо $\alpha_n = 0$. У результаті тангенціальні деформації п'єзоелектрика цілком пригнічуються, а дозволеною залишається лише деформація по товщині пластини у бік вільної поверхні. Зсувні деформації однорідним тепловим потоком не збуджуються, причому досить велика («нескінченна») площа пластини дозволяє знехтувати в цій моделі крайовими ефектами. Нормаль до пластини зорієнтовано в одному з полярних напрямків ацентричного кристала, що внаслідок обмеження планарних деформацій п'єзоелектрика стає особливим полярним напрямком відповідно до принципу суперпозиції Кюрі.

Розв'язання рівнянь (2.67) залежить від симетрії кристала. Як приклад розглянемо кристали класу 32, до яких належить добре вивчений п'єзоелектрик кварц.

В основній установці кристали класу 32 характеризуються поздовжнім п'єзомодулем d_{11} , поперечним модулем $d_{12} = -d_{11}$ і зсувними модулями d_{14} , d_{25} і d_{26} . Тонку прямокутну кварцову пластину вирізують

перпендикулярно до осі 1 (X -зріз, або зріз Кюрі) (див. рис. 2.27, б). Тверда підкладка запобігає деформації в площині зрізу: $dx_2 = dx_3 = 0$, тому можлива тільки деформація dx_1 (зсувні деформації відповідно до моделі не збуджуються). У розглянутому випадку $E_1 = 0$ й $X_1 = 0$; $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$; $s_{11} = s_{12}$; $s_{13} = s_{33}$, а електроди покривають поверхні (100). За цих умов рівняння (2.67) набудуть такого вигляду:

$$\begin{aligned} dx_1 &= s_{11}dX_2 + s_{12}dX_3 + \alpha_1dT; \\ dx_2 &= s_{22}dX_2 + s_{23}dX_3 + \alpha_2dT = 0; \\ dx_3 &= s_{32}dX_2 + s_{33}dX_3 + \alpha_3dT; \\ dP &= d_{12}dX_2. \end{aligned} \quad (2.68)$$

Із рівнянь (2.68) випливає вираз для пірокоефіцієнта частково затисненого кристала класу 32:

$$\gamma_1 = \frac{dP}{dT} = d_{11}(\alpha_1 s_{33} - \alpha_3 s_{13})(s_{11} s_{33} - s_{13}^2)^{-1}. \quad (2.69)$$

Для кварцової пластини за температури 300 К величина $\gamma_1 = 2,5$ мкКл·м⁻²·К⁻¹. Для інших кристалів класу 32 розраховано такі значення γ_1 : для кристалів берлініту – 5,7; для каломелі – 8,7; для телуру – близько 10 мкКл·м⁻²·К⁻¹.

У тригональних кристалах полярного класу $3m$ термоп'єзоелектричний відгук спостерігається в напрямку [010], перпендикулярному до особливої полярної осі [001]. Формула розрахунку пірокоефіцієнта γ_2 аналогічна виразу (2.69), але замість d_{11} треба записати d_{22} . Для різних кристалів класу $3m$ величина γ_2 буде такою: для пруститу – близько 10; піраргіриту – близько 15; танталату літію – близько 20; ніобату літію – близько 40 мкКл·м⁻²·К⁻¹. Зазначимо, що за величиною термоп'єзоелектричний відгук порівнянний з традиційним піровідгуком у цих кристалах: для ніобату літію, наприклад, $\gamma_3 \sim 50$ мкКл·м⁻²·К⁻¹.

У разі анізотропного обмеження термодеоформацій ТПЕЛ наявна в будь-якому п'єзоелектрику, однак для аналізу цього ефекту не завжди можна використовувати стандартні установлення кристалів. Наприклад, для класу 23, до якого належить германат вісмуту, полярним напрямком є [111], і максимальний ефект ТПЕЛ спостерігається в цьому напрямку, причому

$$\gamma_{[111]} = 2\sqrt{3}\alpha d_{14}(4s_{11} + 8s_{12} + s_{44})^{-1}. \quad (2.70)$$

У кубічному п'єзоелектрику $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ за температури 300 К $\gamma_{[111]} = 20$ мкКл·м⁻²·К⁻¹.

Розрахункові формули ТПЕЛ для всіх 10 класів істинних п'єзоелектриків – таких, що не мають піроелектричного ефекту, наведено в табл. 2.5. У кристалах класу $\bar{4}2m$, до яких належать п'єзоелектрики KDP і ADP, для розрахунку ефекту ТПЕЛ також потрібно змінити стандартне установлення, наприклад поворотом осей 1 і 2 навколо осі 3 на кут $\pi/4$. Для цього п'єзоелемент доцільно вибирати не у вигляді тонкої пластинки, а у вигляді довгого прямокутного стрижня, витягнутого уздовж однієї з нових осей 1' або 2' з електродами, нанесеними на поверхню п'єзоелемента, що перпендикулярна до осі 3' = 3. Заборона на поздовжню деформацію стрижня дозволяє отримати вираз для «пірокоефіцієнта»:

$$\gamma_3 = 2d_{36}\alpha_1(2s_{11} + 2s_{12} + s_{66})^{-1}. \quad (2.71)$$

Розрахункові значення γ_3 для кристалів ADP або KDP за температури 300 К дорівнюють відповідно близько 17 і 6 мкКл·м⁻²·К⁻¹.

Значення піроелектричного відгуку в частково затиснених п'єзоелектриках залежить не лише від орієнтації п'єзоелемента, але й від його форми. Наприклад, для прямокутного довгого стрижня з кристала кварцу (клас 32) пірокоефіцієнт можна визначити із простішого співвідношення: $\gamma_1' = d_{11}\alpha_1s_{11}^{-1}$. Передбачається, що цей стрижень витягнутий уздовж осі 2, а електроди покривають поверхні, перпендикулярні до осі 1, тоді $\gamma_1' \sim 2,4$ мкКл·м⁻²·К⁻¹.

Обмеження на термодеоформацію довгого стрижня можна реалізовувати, якщо частота модуляції теплового потоку перевищуватиме частоту поздовжнього електромеханічного резонансу ω_L . З експерименту видно, що динамічний піровідгук можливий в інтервалі частот $\omega_L \leq \omega \leq \omega_T$, де ω_T – резонансна частота товщинних коливань диска або стрижня. В області п'єзорезонансів піроелектричний відгук підсилюється в Q_m разів, тобто пропорційно механічній добротності анізотричного резонатора з електродами і контактними дротиками. Формули ТПЕЛ наведено в табл. 2.5.

Високочастотний піровідгук можна отримати й у тонкій п'єзоелектричній пластинці, яку не потрібно закріплювати на підкладці. «Нескінченна» пластинка імітується тонким диском, в якому обмеження планарних деформацій настає вище частоти радіального п'єзорезонансу ω_L , зумовлюючи відгук ТПЕЛ до частот, вищих від мод акустичних резонансів $\omega_{T,n}$. Модельний опис високочастотного піровідгуку в умовах часткового затиснення і резонансів ускладнюється порівняно з квазістатичним випадком.

Якщо не враховувати втрати, а також нелінійність та вищі гармоніки акустичних коливань резонаторів, то динамічний відгук ТПЕЛ описується виразом $\gamma_k f(\omega)$, де γ_k – коефіцієнт, що залежить від симетрії п'єзоелектрика і геометрії п'єзорезонатора. Найпростіший вигляд частотної функції:

$$f(\omega) = 1 - \left(\frac{2\omega_0}{\pi\omega} \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\pi\omega}{2\omega_0} \right),$$

де ω – частота модуляції теплового потоку; ω_0 – резонансна частота коливань п'єзoeлемента (поздовжніх або поперечних). У низькочастотному діапазоні, тобто у випадку вільного кристала, відгук ТПЕЛ не виникає, а в діапазоні частот $\omega \rightarrow \omega_0$ резонансно зростає.

Таблиця 2.5

Розрахункові формули термоп'єзоелектричного ефекту для 10 п'єзоелектричних класів кристалів

Симетрія (орієнтація кристало- фізичних осей x, y, z)	Резонатор і його орієнтація відносно напрямку осей координат	Формули розрахунку пірокоефіцієнта γ_n для термоп'єзо- електричного ефекту	П'єзоелектрик; розрахунок $\gamma_n y$, мкКл/(м ² ·К) (300 К)
$\frac{32}{6}$ (Головна система координат)	Прямокутний стрижень, довжина l – по осі y , товщина d – по осі x ;	$\gamma_1 = \frac{d_{11}^T \alpha_1^E}{s_{11}^{E,T}}$	SiO ₂ , $\gamma_1 = 2,6$
	диск d – по осі x	$\gamma_1 = \frac{d_{11}^T (\alpha_1^E s_{33}^{E,T} - \alpha_3^E s_{13}^{E,T})}{s_{11}^{E,T} \times s_{33}^{E,T} - (s_{13}^{E,T})^2}$	SiO ₂ , $\gamma_1 = 2,7$
$\frac{42m}{}$ (Осі x, y по- вернені навко- ло осі z на 45°)	Прямокутний стрижень, d – по осі z : а) l – по осі x , б) l – по осі y	$\gamma_3 = \frac{\pm 2d_{36}^T \alpha_1^E}{2s_{11}^T + 2s_{12}^T + s_{66}^T}$; а) відповідає знаку «+»; б) відповідає знаку «-»	KDP: $\gamma_3 = -6$; $\gamma_3 = +6$ ADP: $\gamma_3 = -17$; $\gamma_3 = +17$
$\frac{43m, 23}{}$ (Вісь z на пря- млена по осі третього по- рядку)	Диск, d – по осі z	$\gamma_3 = \frac{-2\sqrt{3} d_{14}^T \alpha^E}{4s_{11}^{E,T} + 8s_{12}^{E,T} + s_{44}^{E,T}}$	Tl ₃ TaSe ₄ : $\gamma_3 = -23,5$ Bi ₁₂ GeO ₂₀ : $\gamma_3 = -20$
222 (Осі x, y пове- рнені навколо осі z на 45°)	Прямокутний стрижень, d – по осі z : а) l – по осі x ; б) l – по осі y	$\gamma_3 = \frac{\pm d_{36}^T (\alpha_1^E + \alpha_2^E)}{s_{11}^T + s_{22}^T + 2s_{12}^T + s_{66}^T}$; а) відповідає знаку «+»; б) відповідає знаку «-»	–

Симетрія (орієнтація кристало- фізичних осей x, y, z)	Резонатор і його орієнтація відносно напрямку осей координат	Формули розрахунку пірокоефіцієнта γ_n для термоп'єзо- електричного ефекту	П'єзоелектрик; розрахунок $\gamma_n y$, мкКл/(м ² ·К) (300 К)
622, 422 (Осі y, z пове- рнені навколо осі x на 45°)	Прямокутний стрижень, d – по осі x ; а) l – по осі y ; б) l – по осі z	$\gamma_3 = \frac{\pm d_{14}^T (\alpha_1^E + \alpha_3^E)}{s_{11}^T + s_{33}^T + s_{44}^T + 2s_{13}^T};$ а) відповідає знаку «-»; б) відповідає знаку «+»	–
$\bar{4}$ (Стандартна)	Прямокутний стрижень, d – по осі z ; а) l – по осі x ; б) l – по осі y	а) $\gamma_1 = \frac{-d_{31}^T \alpha_1^E}{s_{11}^T};$ б) $\gamma_1 = -R$	–
$\bar{6}m2, 6$ (Стандартна)	Диск, d – по осі y	$\gamma_1 = \frac{d_{22}^T (\alpha_1^E s_{33}^{E,T} - \alpha_3^E s_{13}^{E,T})}{s_{11}^{E,T} s_{33}^{E,T} - (s_{13}^{E,T})^2}$	–

Резюме

1. Термоп'єзоелектричний ефект визначається як індукована механічними напруженнями поляризованість електрично вільного, але механічно **частково затисненого** п'єзоелектрика за однорідного теплового впливу. Часткове затиснення забезпечується неоднорідними межевими умовами, що анізотропно обмежують термічні деформації ацентричного кристала, унаслідок чого він однорідно, але анізотропно, напружений.

2. Термоп'єзоелектрика максимально виявляється в напрямку якої-небудь з **полярно нейтральних осей** ацентричного кристала, що під впливом термоіндукованого механічного напруження трансформується (відповідно до принципу Кюрі) в **особливу полярну вісь**. Тому п'єзоелектрик за визначених межевих умов виявляє себе як піроелектрик.

3. Технологічним створенням граничних умов у будь-якому п'єзоелектрику можна пробудити електричний відгук на скалярний вплив: об'ємний п'єзоефект – у разі змінного гідростатичного тиску або піроефект – у разі однорідної зміни температури. Завдяки цьому для технічного застосування п'єзоелектриків значно розширюється вибір матеріалів для виготовлення елементів для п'єзодатчиків та для неохолоджуваних неселективних (теплових) приймачів випромінювання – це дає змогу створювати нові поліфункціональні пристрої електронної техніки.

2.6. П'єзопіросенсорика на основі арсеніду і нітриду галію

У попередніх розділах як модельний п'єзоелектрик розглядався кварц, однак для практичного застосування об'ємного п'єзоефекту та штучного піроефекту найперспективніші п'єзоелектрики – це кристали групи арсеніду галію, оскільки вони одночасно і термоелектроперетворювачі, й напівпровідники з високою рухливістю електронів.

Напівпровідники-п'єзоелектрики групи $A^{III}B^V$ мають структуру сфалериту з полярними осями симетрії. У пластинках спеціальної орієнтації за анізотропного обмеження термічних деформацій виникає як термоп'єзоелектрика – ефект ТПЕЛ, подібний до піроелектричного ефекту, так і об'ємний п'єзоефект. «Піроелектрична» вольтова чутливість кристалів GaAs та GaN приблизно така сама, як і піроелектричної кераміки. Пластинка з цих арсенідів завтовшки 100 мкм за обмеженої термодеоформації зі зміною температури на 1 К здатна змінювати електричний потенціал на 2...10 В, що може становити інтерес для реалізації інтегральних багатоелементних планарних теплових детекторів ІЧ-випромінювання. Відповідно проявляється й об'ємний п'єзоефект – він неможливий у кристалах із симетрією сфалериту, якщо кристал вільний або ідеально затиснений, але цей ефект буде значний в умовах обмеженої деформації.

2.6.1. Модельний опис піросенсорики у сфалеритах

П'єзоактивні напівпровідники типу $A^{III}B^V$ зі структурою сфалериту електрично полярні уздовж кожної з чотирьох осей третього порядку кубічного кристала класу $\bar{4}3m$. Власна полярність елементарної комірки, що містить чотири формульні одиниці $A^{III}B^V$, скомпенсована, і тому за будь-яких скалярних впливів на кристал, зокрема і в разі однорідної зміни температури, полярних властивостей механічно ненапружених (вільних) кристалів не виявляється. Компенсація електричної полярності кристалів групи $A^{III}B^V$ може бути порушена у спеціальних зорієнтованих пластинках (або плівках) у разі анізотропного обмеження однорідної термодеоформації (див. рис. 2.13, б). Уздовж однієї з полярних осей з'являється дипольний момент – вектор поляризації, тобто виникає термоп'єзоелектрика – ефект, подібний до піроелектричного.

Ацентричний кристал групи $A^{III}B^V$, що піддається анізотропному (хоча й однорідному) механічному напруженню, стає полярним відповідно до принципу Кюрі. Ефект ТПЕЛ досить великий для

застосування у пристроях інтегральної мікроелектроніки: ефективний пірокоефіцієнт для арсеніду галію $\gamma = 1,5 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Струмова і вольтова пірочутливості становлять відповідно близько $2 \cdot 10^{-1} \text{ А} \cdot \text{м} \cdot \text{Вт}$ і $0,02 \text{ В} \cdot \text{м}^2 / \text{Дж}$.

Зазвичай діелектричні властивості напівпровідників, зокрема й п'єзоелектричні, стають другорядними, оскільки кристали напівпровідників здебільшого леговані, а електричні поля в них екрановані вільними носіями заряду. Проте і в разі легування електрична полярність $A^{\text{III}}V^{\text{V}}$ істотно впливає на анізотропію і температурну залежність рухливості електронів і дірок.

Відомо, що електричні поля в напівпровідниках можуть існувати тільки в ділянках, збіднених носіями заряду (у приповерхневих шарах і поблизу p - n -переходів). Ці поля індукують локальну полярність, що зумовлює як піро-, так і п'єзоелектрику (аналогічні явища виникають і в зовнішньому електричному полі). Однак електроіндуковані піро- і п'єзоактивності напівпровідників з невисокою діелектричною проникністю ($\epsilon \sim 10$), пропорційні величині ϵ^2 , незначні, хоча й можуть впливати на вібраційні шуми напівпровідникових приладів.

Далі розглядатимемо лише нелеговані напівпровідники типу $A^{\text{III}}V^{\text{V}}$ з досить малою електропровідністю, якою можна знехтувати. Компенсація внутрішньої полярності кубічних кристалів зі структурою сфалериту може бути порушена за особливих умов. Передбачається, що особливим чином орієнтовані напівізольовані шари або мікрообласті, вбудовані в інтегральну схему арсеніду галію разом з підсилювальними каскадами і комутувальними пристроями, можуть утворити мозаїчну мікроструктуру неселективних і досить чутливих до ІЧ-детекторів.

Як відомо, фізична природа термоп'єзоелектриків полягає в тому, що частина термічних деформацій у п'єзоелектрику забороняється (або обмежується), а дозволені деформації індукують некомпенсовану електричну поляризацію, ТПЕЛ-чутливість п'єзоелектриків залежить від п'єзоактивності самого кристала, його коефіцієнта термічного розширення, пружних властивостей кристала і від частоти модуляції теплового потоку, на вибір якої впливає величина електропровідності.

Висока симетрія кубічних кристалів класу $\bar{4}3m$ зумовлює ізотропність коефіцієнта термічного розширення $\alpha_{ij} = \alpha$ (для GaAs $\alpha = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ за температури 300 К), тому тензор пружної піддатливості s_{ijkl}^T (у матричній формі s_{mn}^T) зводиться всього до трьох незалежних компонентів: GaAs $s_{11}^T = 12 \cdot 10^{-11}$, $s_{12}^T = -3,6 \cdot 10^{-11}$

і $s_{33}^T = 17 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$. П'єзоелектричні властивості характеризує матриця п'єзомодуля:

$$d_{im} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{vmatrix}, \quad (2.72)$$

причому індекси $i = 1, 2, 3$, а $m = 1, 2, \dots, 6$. Для кристалів $A^{III}B^V$ (через їх кубічну симетрію) для стандартного кристалофізичного встановлення компоненти п'єзомодуля $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, тому їх можна позначати просто як d . Для арсеніду галію $d = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$, тобто його п'єзоактивність перевершує п'єзоактивність кварцу ($d = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}$).

Із матриці (2.72) не впливає можливості ТПЕЛ-ефекту в GaAs, оскільки в ній є тільки *зсувні компоненти* п'єзомодуля, не порушувані скалярним тепловим впливом. Розглянутий ТПЕЛ-ефект зазвичай зумовлює декомпенсацію внесків поздовжнього і поперечного п'єзо-ефектів, описуваних лівою частинною матриці (2.72), але в цьому разі (за стандартного установаження кристала $A^{III}B^V$) усі компоненти поздовжнього і поперечного п'єзомодулів нульові.

Проте за інших, **нестандартних орієнтацій** кристалофізичних осей матриця (2.72) перетвориться і буде містити вже і **поздовжні**, й **поперечні компоненти**. Ці компоненти максимальні в тих зрізах кристала, які зорієнтовані перпендикулярно до осі третього порядку (просторової діагоналі куба), оскільки внутрішня полярність кристалів $A^{III}B^V$ збігається з цими напрямками. Цю полярність спричиняє частково іонний характер хімічного зв'язку «А–В» й анізотропія в розподілі електронної густини, підвищеної в околі В-іона.

Максимальний ТПЕЛ-ефект у кристалах класу $\bar{4}3m$ можна реалізовувати за такої нестандартної орієнтації, одна з осей якої (наприклад, нова вісь $3'$) збігається з однією з полярних осей кристала, наприклад з $[111]$. Нова вісь $1'$ напрямлена по нормалі до прохідної через вісь $3'$ площини симетрії куба, а вісь $2'$ визначається прямокутною системою координат. За застосовуваною вище методикою обчислимо матрицю п'єзомодуля для нової орієнтації кристала:

$$d_{i'm'} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -d/\sqrt{3} & 2d/\sqrt{6} \\ d/\sqrt{6} & -d/\sqrt{6} & 0 & -d/\sqrt{3} & 0 & 0 \\ -d/2\sqrt{3} & -d/2\sqrt{3} & d/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (2.73)$$

Усі компоненти цієї нової матриці виражені через зсувний модуль d , взятий згідно з основною орієнтацією кристала. Третій рядок матриці (2.73) характеризує п'єзоелектричні властивості пластинки кристала, вирізаної перпендикулярно до осі $3' = [111]$, де поздовжній п'єзоефект характеризується модулем $d_{3'3'} = d/\sqrt{3}$, а поперечні ефекти $d_{3'1'} = d_{3'2'} = -d/2\sqrt{3}$. Зсувних компонентів п'єзомодуля у пластинці такої орієнтації немає.

За однорідної зміни температури і термодеоформації п'єзовідгуки від поздовжнього й поперечного ефектів цілком компенсуються (оскільки термічний коефіцієнт розширення ізотропний), але якщо з якоїсь причини один із видів термодеоформації (нормальної або тангенціальної) заборонено або обмежено, то однорідне нагрівання зумовить появу поляризації, тобто термоп'єзоелектрику.

Тангенціальну й нормальну термодеоформацію можна декомпенсувати різними технологічними методами. Під час дослідження можна застосувати показане на рис. 2.15, б жорстке з'єднання «піроактивної» пластинки з підкладкою, щоб відрізнитися від кристала GaAs значенням коефіцієнта термічного розширення. У практичних пристроях доцільно формувати піроактивний шар з Ga(As,P) або (GaAl)As безпосередньо на підкладці з кристала GaAs.

2.6.2. Термодинаміка термоп'єзоелектрики у сфалеритах

Розрахунок ТПЕЛ-коефіцієнта $\gamma = dP_i/dT$, де P_i – поляризованість; T – температура, виконано далі для ідеальних умов, за яких тангенціальні термодеоформації повністю обмежені жорсткою підкладкою: $dx_1 = dx_2 = 0$, тому за однорідної зміни температури можлива тільки деформація dx_3 (тут і далі у формулах *штрихи біля індексів опущені* – для спрощення запису).

Оскільки в «полярному» напрямку «3» деформація дозволена, то відповідний компонент тензора механічного напруження X_3 дорівнює нулю. Ще одна межова умова – $E_3 = 0$, тобто кристал передбачається «електрично вільним» – розімкненим, як це зазвичай припускають під час проведення термодинамічного аналізу п'єзоелектричного і піроелектричного ефектів. Загальний вигляд відповідних рівнянь такий:

$$\begin{aligned} dx_n &= s_{nn}^{E,T} dX_n + \alpha_n^E dT; \\ dP_i &= d_{in}^T dX_n, \end{aligned} \quad (2.74)$$

де x_n і X_n – компоненти тензорів деформацій і механічних напружень; s_{nn}^T , d_{in}^T і α_n^E – компоненти тензорів пружної піддатливості,

п'єзомодуля і термічного розширення відповідно. Індекси E і T указують на сталість компонентів тензорів під час їх визначення. Для кристалів групи $\bar{4}3m$ за обраних граничних умов рівняння (2.74) конкретизуються:

$$\begin{aligned} dx_1 &= s_{11}^{E,T} dX_1 + s_{12}^{E,T} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_2 &= s_{12}^{E,T} dX_1 + s_{22}^{E,T} dX_2 + \alpha dT = 0; \\ dx_3 &= s_{31}^{E,T} dX_1 + s_{32}^{E,T} dX_2 + \alpha dT; \\ dD_3 &= dP_3 = d_{31}^T d_1 + d_{32}^T dX_2. \end{aligned} \quad (2.75)$$

З огляду на те, що для кубічних кристалів $s_{11}^{E,T} = s_{22}^{E,T}$, і тому $X_1 = X_2$, для ТПЕЛ-коефіцієнта в разі нової орієнтації кристала (повертаючись до штрихованих індексів) можна отримати:

$$\gamma_{3'} = \frac{dP_{3'}}{dT} = \frac{2d_{3'1'}\alpha}{s_{1'1'}^{E,T} + s_{1'2'}^{E,T}}.$$

Після перетворення параметрів, що входять у цю формулу, подамо $\gamma_{3'} = \gamma_{[111]}$ через компоненти тензорів згідно зі стандартною орієнтацією кристала (наведеною в довідковій літературі):

$$\gamma_{[111]} = \frac{2\sqrt{3}d_{14}\alpha}{4s_{11}^{E,T} + 8s_{12}^{E,T} + s_{44}^{E,T}}. \quad (2.76)$$

Для арсеніду галію $\gamma_{[111]} = 1,5$ мкКл·м⁻²·К⁻¹, аналогічний розрахунок ТПЕЛ-коефіцієнта для кварцу дає $\gamma_{[100]} = 2,6$ мкКл·м⁻²·К⁻¹ (зазначимо, що значення пірокоефіцієнта відомого піроелектрика турмаліну становить близько 4 мкКл·м⁻²·К⁻¹).

Для арсеніду галію уздовж основних осей $[100]$, $[010]$ і $[001]$ ТПЕЛ немає, уздовж $[111]$ виявляється максимально, але цей ефект можливий в інших зрізах кристала. З матриці (2.73), наприклад, видно, що у пластинці, перпендикулярній до осі $2'$, можлива декомпенсація п'єзовнесків термодетформацій, що перетворюються через поздовжній п'єзомодуль $d_{2'2'} = -d\sqrt{6}$ у поперечний п'єзомодуль $d_{2'1'} = -d\sqrt{6}$. Аналогічно визначається відповідний термоп'єзоелектричний коефіцієнт:

$$\gamma_{2'} = \frac{2d_{2'1'}\alpha(s_{3'3'}^{E,T} - s_{1'3'}^{E,T})}{s_{1'1'}^{E,T}s_{3'3'}^{E,T} - (s_{1'3'}^{E,T})^2}.$$

За розрахунком, для GaAs $\gamma_{2'} = 0,8$ мкКл·м⁻²·К⁻¹.

Вказівна поверхня ТПЕЛ-ефекту для кубічних кристалів-п'єзоелектриків являє собою вісім однакових краплеподібних поверхонь,

що розходяться з центра куба до його вершин під кутом $109,5^\circ$ один до одного (див. рис. 2.27). Значення ТПЕЛ-коефіцієнта визначають радіусом-вектором, що виходить з центра куба до точки перетинання із вказівною поверхнею.

Порівняно з кварцом вказівна поверхня для кристалів групи арсеніду галію складніша, оскільки вона характеризує ТПЕЛ-ефект уздовж чотирьох полярно-нейтральних осей (кожна має два напрямки) (рис. 2.31). Із діаграми видно, що на стандартних кристалографічних напрямках $[100]$, $[010]$ і $[001]$ п'єзоефекту і ТПЕЛ-ефекту немає.

Оскільки у більшості експериментів досліджувалися тільки пластинки кристала GaAs у площині $[100]$, то ефект власної полярності не виявлявся і тому був описаний порівняно нещодавно. Уздовж кожного з базових напрямків куба $[100]$, $[010]$, $[001]$ штучного піроефекту немає, але він максимальний уздовж кожної з чотирьох осей третього порядку типу $[111]$. Можна оцінити величину ТПЕЛ-ефекту уздовж будь-якого напрямку кристала групи арсеніду галію.

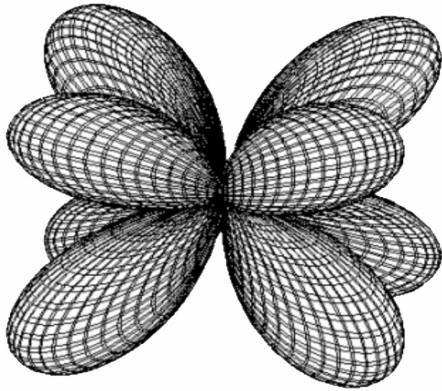


Рис. 2.31. Просторовий розподіл ТПЕЛ у кристалах типу арсеніду галію

Ефект штучної піроелектрики в п'єзоелектриках кубічної структури був підтверджений експериментально. Серед інших кристалів досліджено германосиленіт $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ – діелектрик, в якому, як і в арсеніді галію, чотири осі третього порядку полярні, але їх полярність скомпенсована. Пірокоефіцієнт цього кристала $\gamma_{[111]} = 30 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, тобто набагато вищий, ніж арсеніду галію. Досліджувані радіально затиснені тонкі диски германосиленіту деформуються по товщині в тепловому потоці.

Експериментальна і практична реалізація ТПЕЛ (так само, як і піроелектрики) можлива тільки в разі зміни (модуляції) теплового потоку, щоб носії заряду в кристалі не встигали нейтралізувати термоіндуковану поляризацію. У діелектричних піроперетворювачах оптимальна частота модуляції теплового потоку становить близько 20 Гц; істотне підвищення частоти модуляції знижує чутливість пристрою через зменшення глибини проникнення теплової хвилі в піроелемент. Серед широкозонних кристалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ для дослідження ТПЕЛ можна вибрати «майже діелектрики», але інтерес становить саме арсенід галію, оскільки тільки для нього

розроблено основи інтегральної технології, що дозволяє реалізувати поліфункціональні пристрої на одному кристалі.

Конструкцію пірочутливої комірки інтегральної сенсорної матриці показано на рис. 2.32. Для її реалізації на кристалічну пластину GaAs завтовшки 200...300 мкм з полярною орієнтацією [111] методом рідиннофазної епітаксії наносять шар твердого розчину AlGaAs (20...30 мкм), який є діелектриком. Потім методом газofазної епітаксії наносять шар GaAs завтовшки 2...3 мкм, в якому формується структура польового транзистора (*FET*) нанесенням системи електродів. Струм транзистора контролюється «піроелектричним» потенціалом, що з'являється в полярному шарі AlGaAs і відіграє роль затвора своєрідного «піротранзистора». Для нагрівання цього шару модульованим ІЧ-випромінюванням у товстій підкладці GaAs протравлюють коміркові отвори (за такої технології AlGaAs служить «стоп-шаром»). Планарні термічні деформації «активного» шару-мембрани AlGaAs жорстко обмежені GaAs-підкладкою.

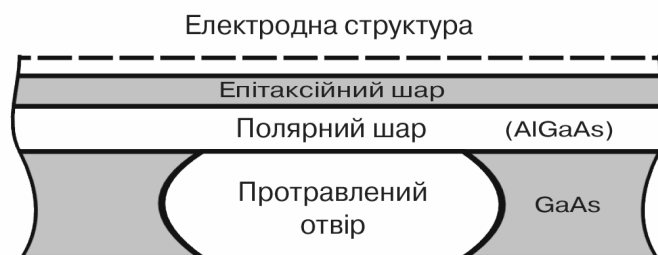


Рис. 2.32. Спрощена діаграма структури GaAs «піротранзистора»: (111) – підкладка GaAs з 200 мк шару кристала з протравленим отвором

Електричний потенціал, індукований мембраною AlGaAs, несе інформацію про інтенсивність теплового потоку, для впевненої реєстрації якого досить, щоб $\epsilon' \geq 10 \epsilon''$. За цієї умови в самому арсеніді галію, що має $\epsilon' = 12,5$ і $\rho = 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, частота модуляції $\nu = 1 \text{ кГц}$. (У кристалах AlGaAs $\rho > 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ і частоту модуляції за потреби можна знизити на два порядки.)

За частоти 1 кГц глибина проникнення теплового потоку в GaAs, температуропровідність якого $a = 4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}$; $\delta = (a/(\pi\nu))^{1/2} \sim 100 \text{ мкм}$. У цьому шарі температурна хвиля з амплітудою ΔT генерує електричну напругу $U = E\delta = \gamma\Delta T\delta(\epsilon_{\text{про}}\epsilon)$, тобто $U \sim 2 \text{ В}$, якщо $\Delta T = 1 \text{ К}$. Якщо чутливість підсилювача становить 20 мкВ, то стомікронний шар арсеніду галію теоретично здатний реєструвати зміну температури 10^{-3} К .

Зазначимо, що діелектрик-кварц в аналогічних умовах здатний генерувати статичний сигнал $\sim 5 \text{ В/К}$ (вхідні шуми в мікроелект-

ронних силіцієвих підсилювачах нижчі, ніж в арсенід-галієвих). Проте тверда сполука тонкого кристалічного шару SiO_2 з аморфною Si^{2+} поверхнею інтегральної мікросхеми має технологічні труднощі. Пристрій сенсора типу «кварц на силіції» гібридний, тоді як конструкція арсенід-галієвого сенсора інтегральна.

За мікроелектронною технологією використання в сенсорах піроелектричної кераміки, полімерних плівок і, тим більше, водорозчинних кристалів-піроелектриків, украй утруднено через їх не сумісність з монокристалами напівпровідників. Водночас штучна піроелектрика (ТПЕЛ-ефект) дає змогу створити поліфункціональні мікроелектронні інтегральні пристрої піросенсорів, виконаних на одному кристалі.

П'єзоелектричні властивості двошарових систем на основі арсеніду галію вже використовуються. В останні роки розробляються численні варіанти мікроелектромеханічних систем (МЕМС). Зокрема, перспективними вважаються біморфні монокристалічні МЕМС на основі $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$, що використовують п'єзоефект в активному шарі – AlGaAs . Під час подавання електричної напруги консольно закріплена мікробалка перетином кілька квадратних мікрометрів обернено згинається, що дозволяє створити на основі таких МЕМС малоінерційний п'єзоелектричний актюатор з невеликими струмами витоку, що працює на високих частотах аж до декількох мегагерц. Аналогічні конструкції можна використовувати також як високочастотні п'єзоелектричні резонатори.

2.6.3. Особливості застосування нітриду галію

Сучасні піроелектричні сенсори та інфрачервоні сенсорні матриці залишаються гібридними структурами: використовуються матричні елементи з *піросенсорів-діелектриків*, кожний з яких з'єднаний зі своїм напівпровідниковим підсилювачем та напівпровідниковим пристроєм обробки інформації.

Застосування як сенсорного елемента широкозонного напівпровідника нітриду галію може дозволити поєднати сенсор та підсилювач в одному кристалі у прошарках напівпровідників.

Нітрид галію – це бінарна неорганічна хімічна сполука галію з азотом. Цей матеріал вже широко використовуються у світлодіодах, і технологія отримання нітриду галію досить детально відпрацьована в мікроелектроніці, тому для виготовлення теплових сенсорів на основі арсеніду галію можуть бути використані вже відомі технологічні прийоми.

Кристали нітриду галію можуть бути вирощені сплавленням N і Ga, що проводиться під тиском 100 атм у присутності N₂ за температури 750 °C. Кристалічний нітрид галію високої якості може бути отриманий також і в умовах низької температури методом технології осадження шару під буфером. Високоякісні кристали нітриду галію призвели до комерціалізації високопродуктивних синіх світлодіодів і забезпечили довгий строк експлуатації фіолетових лазерних діодів.

Сполука GaN зазвичай має кристалічну структуру вюрциту – **п'єзоелектрика**, в якому для реалізації теплового сенсора можна використовувати термоп'єзоелектричний ефект або третинний піроелектричний ефект. Більше того, за певних технологічних умов GaN може бути отриманий також із структурою сфалериту – **піроелектрика**, в якому проявляється класичний піроелектричний ефект (як первинний, так і вторинний). Технологи вже освоїли методику вирощування сфалеритного (піроелектричного) GaN на підкладці GaAs. Дотепер вже відома технологія отримання таких кристалів товщиною близько 100 мкм на GaAs підкладці.

Нітрид галію – це дуже твердий і міцний матеріал. У чистому вигляді він здатний протидіяти розтріскуванню; це показано експериментально на прикладі використання GaN як тонкої плівки на сапфірі, на кремнію або на карбіді кремнію (незважаючи на значну невідповідність у їх сталих кристалічних ґратках). Тому плівка GaN, нанесена на підкладку з іншого кристала (навіть з неузгодженістю за коефіцієнтами термічного розширення), не руйнується: ні через технологію отримання плівки, ні за її термічної деформації (яка їй потрібна для отримання піроефекту). Надзвичайно висока механічна міцність і жорсткість GaN може бути дуже важливою також для його використання у піросенсорах, основаних на масиві орієнтованих GaN нанотрубок.

Широка заборонена зона нітриду галію (близько 3,4 еВ) свідчить про його **високий електричний опір**. Цей факт надзвичайно важливий для піроелектричних сенсорів – вони мають бути переважно діелектриками. Високий електричний опір теплового сенсора дозволяє використовувати досить низьку частоту модуляції теплового потоку, за якої струм омичної провідності (джерело шумів сенсора) має бути істотно нижчим за струм піроелектричного сигналу (реактивного струму розрядки ємнісного сенсора).

Експерименти з піросенсорами на основі іншого п'єзоелектричного напівпровідника – арсеніду галію (що має заборонену

зону тільки 1,4 eV) показали, що частота модуляції теплового потоку для GaAs піросенсора має бути не нижчою за 1000 Гц. Однак у кристалах GaN електричний опір в тисячі разів вищий, ніж в GaAs, так що модуляція теплового потоку в цьому разі можлива навіть із частотою 1 Гц і, тим більше, придатна для GaN сенсора звичайна для теплових сенсорів частота модуляції у 20 Гц.

Нітрид галію є придатним **матеріалом для транзисторів**. Це важливо для теплового сенсора, тому що в ньому пірочутливий шар може бути інтегрований із підсилювачем на основаному на тому ж GaN-транзисторі. У мікроелектроніці вже розроблено як польовий, так і біполярний транзистори на основі нітриду галію, і ці пристрої чудово себе зарекомендували. Слід зазначити, що нітрид галію може бути легованим кремнієм або киснем, які формують *n*-тип провідності, а також магнієм, що формує *p*-тип цього напівпровідника. Тому GaN широко використовують для створення світлодіодів, напівпровідникових лазерів, надвисокочастотних транзисторів.

Для створення теплових сенсорів з робочим (піроелектричним) шаром GaN можна також використати відомий варіант виготовлення гібридних інтегральних мікросхем, основаних на застосуванні двох напівпровідникових матеріалів з різними характеристиками. Як найбільш перспективний варіант передбачається поєднання плівки нітриду галію з кремнієвою пластиною. З одного боку, нітрид галію має унікальні електронні властивості, що дозволяють створювати високошвидкісні інтегральні мікросхеми, з другого, використання кремнію як основи робить таку технологію сумісною із сучасним виробничим обладнанням. Вже розроблено спеціальний метод впровадження нітриду галію безпосередньо у кремнієву структуру, що цілком дозволяє зробити сучасна технологія виготовлення інтегральних мікросхем.

Під час обговорення доцільності розробки інтегральних теплових сенсорів з пірочутливим елементом з GaN важливо зазначити, що вже розроблені інтегральні мікросхеми на основі GaN-Si мають відмінний потенціал для широкомасштабного застосування. По-перше, застосування нітриду галію дозволяє підвищити продуктивність інтегральних схем та зробити їх більш економічними. По-друге, і що не менш важливо, можна в межах однієї мікросхеми об'єднувати на кристалі різномірні компоненти, наприклад логічні елементи та напівпровідникові лазери.

Резюме

1. Схожість фізичних властивостей полярних кристалів різних класів симетрії очевидна. Власні електричні моменти в них характеризуються різними мультиполями, які можна подати для кожного класу симетрії визначеним набором мультиполів.

2. У піроелектриках домінує дипольний мотив структури. У них секступоль можна подати як полярно-нейтральне об'єднання трьох диполів, а октуполь – у вигляді суми трьох секступолей.

3. У випадку «істинних» п'єзоелектриків їх внутрішня полярність скомпенсована, але її прояв стає можливим за визначених межових умов, «спотворюючи» форму секступолів й октуполів. Деформація мультиполів призводить до «виділення» з них дипольного моменту – тобто вектора «спонтанною» поляризації. П'єзоелектрик (такий як нітрид галію або арсенід галію) перетворюється у штучно створений «піроелектрик».

4. Кристал нітриду галію, який може бути п'єзо- та пірочутливим прошаром в інтегральній структурі сенсора, здатний виступати як у структурі вюрциту (п'єзоелектрик), так і в структурі сфалериту (піроелектрик). У першому випадку полярна структура може бути подана *октупольним електричним моментом* елементарного осередку 4GaN. Ця структура характеризується чотирма полярними осями третього порядку типу [111], що перетинаються під кутом $109,5^\circ$. У механічно вільному кристалі ця тривимірна (3D) полярна структура електрично цілком скомпенсована. Друга, вюрцитна, модифікація ZnS або GaN має не тільки октупольний момент, але також і *дипольний момент* (1D), що зумовлює піроелектричні властивості.

5. Структура вюрциту із симетрією $\bar{4}3m$ і зі скомпенсованим октупольним моментом може бути перетворена в піроелектричну структуру сфалериту із симетрією $6mm$, в якій крім октупольного моменту додатково з'являється й дипольний момент, – спонтанна поляризація. Поліморфні структури $6mm$ і $\bar{4}3m$ у кристалі енергетично близькі – вони здатні трансформуватися одна в другу і чергуватися у вигляді двійників у тому самому кристалі.

3. П'єзоелектрики різного призначення

У сучасній електроніці, радіотехніці, акустиці й приладобудуванні широко застосовують різні п'єзоелектрики – монокристали, п'єзокераміку, полімери, композиційні матеріали, що зумовлено електричними, механічними і конструкційними особливостями різних п'єзоелектриків, а також економічними міркуваннями.

Залежно від особливостей застосування п'єзоелектриків і фізичних ефектів, використовуваних у пристроях, можна виділити такі групи електромеханічних перетворювачів (див. рис. В.2):

1. Перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали (пристрої, що працюють у режимі *приймання* сигналів).

2. Перетворювачі електричних сигналів у пружні хвилі або механічні переміщення (що працюють у режимі *випромінювання*).

3. Пристрої, в яких використовується механічний *резонанс*, порушуваний електричним полем у робочому елементі (кристалі або поляризованій сегнетокераміці).

В усіх названих групах можуть використовуватись як **об'ємні** акустичні хвилі, так і **поверхневі**. Кожна з галузей застосування ставить свої вимоги, і очевидно, що порівнювати й вибирати матеріали потрібно за деякою системою спеціалізованих оцінних коефіцієнтів, які є мірою придатності цього матеріалу для відповідного призначення перетворювача. Вибирати характеристики для порівняння матеріалів можна як для вимірюваних, так і для розрахованих параметрів.

Основні параметри п'єзоелектричних монокристалів і поляризованих сегнетокерамічних та полімерних текстур можуть бути *тензорними параметрами* (п'єзомодулі, тензори діелектричної проникності, тензори пружної піддатливості) або *нетензорними параметрами* – коефіцієнт електромеханічного зв'язку і механічна добротність.

Усі чотири п'єзомодулі – тензори третього рангу d_{in} характеризує деформації вільного кристала в електричному полі, g_{jn} – електричну напруженість у розімкненому колі під дією механічної напруги, e_{im} – механічну напругу, що виникає у затисненому п'єзоелектрику в електричному полі; h_{jn} – електричну напруженість у розімкненому колі за заданої деформації. Особливості діелектричної проникності ϵ_{ij} у анізотропних середовищах – тензорах другого рангу – було розглянуто в підрозділі 1.2, а тензори четвертого рангу – пружну піддатливість s_{nm} разом з пружною жорсткістю c_{kl} – у підрозділі 1.3.

Енергетичний (не тензорний) параметр k_{ij} характеризує п'єзоелектричний перетворювач енергії *далеко від частоти власного акустичного резонансу* п'єзоелемента і показує, яка частина механічної

енергії перетворюється п'єзоелементом в електричну енергію за прямого п'єзоефекту (або навпаки, яка частина електричної енергії перетворюється в механічну за оберненого п'єзоефекту). Енергія запасється п'єзоелементом у вигляді механічної (пружної) енергії та (або) у вигляді електричної енергії зарядженого конденсатора.

Параметр Q_m – також енергетичний, але він характеризує п'єзоперетворювач *поблизу резонансного режиму*, показуючи, яка частина електромеханічної енергії втрачається в п'єзоелектрику, перетворюючись у тепло. Ця енергія, пропорційна $1/Q_m$, містить як *діелектричні втрати*, пропорційні $\tan\delta$, так і витрати пружної (механічної) енергії на *внутрішню тертя* в п'єзоелектрику.

Зазвичай для визначення можливості використання п'єзоелектричних матеріалів у конкретних пристроях насамперед розглядаються не безпосередньо величини п'єзомодулів, а *параметри ефективності*. Найбільш важливими з цих параметрів є відношення $d/\sqrt{\epsilon}$, що визначає ефективність п'єзоперетворювача у режимі прийому, тобто під час перетворення механічної енергії в електричну, а також відношення $d/\sqrt{s}$, що визначає ефективність у режимі випромінювання, тобто під час перетворення електричних сигналів у пружні хвилі. Крім того, важливу, а часто визначальну роль, в оцінюванні придатності матеріалу для практичного використання відіграють величини механічної та електричної міцності кераміки або кристалів, а також температурна і тимчасова стабільність параметрів.

3.1. Основні п'єзоелектричні матеріали

Для різних технічних застосувань п'єзоелементи можуть бути виготовлені з кристалів, полікристалів (кераміки), плівок і композитів. П'єзоелектричні матеріали виготовляють різними способами. Монокристали вирощують різними методами з розчинів та розплавів. Кераміку синтезують високотемпературним випалом із суміші оксидів або із заздалегідь синтезованої шихти заданої стехіометрії. Композитні п'єзоелектрики виготовляють із суміші кераміки або кристалів з полімерами.

3.1.1. П'єзоелектричні кристали

Монокристалічний кварц (SiO_2) протягом десятиліть був і залишається одним з основних матеріалів п'єзоелектроніки, особливо для виготовлення п'єзорезонаторів. Кварц належить до тригональної кристалічної системи, але гексагональної сингонії, група 32 (у міжнародному позначенні). Кристали – шестигранні призми, з одного

кінця увінчані шестигранною пірамідальною голівкою, яка поєднує межі двох ромбоєдрів.

У кварцу є ще одна важлива властивість – вертикальна вісь симетрії кристала кварцу закручена у спіраль і тому в кварці виділяють два типи структури – правостороння і лівостороння (рис. 3.1). Рентгеноструктурне вивчення кристалів кварцу підтвердило цей висновок.

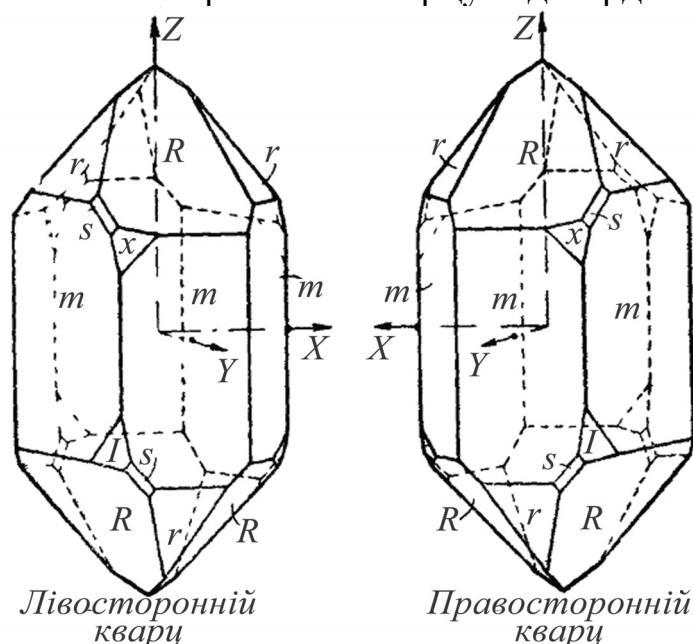


Рис. 3.1. Зображення кристала кварцу в лівій та правій формах

Раніше для виготовлення резонаторів використовували природний кварц (гірський кришталь). Тепер кварц отримують штучно гідротермальним способом. Перевагою синтетичного кварцу для промисловості є однорідність щодо домішок та більш висока хімічна чистота. Також перевагою методу синтезованих кристалів є те, що результатом вирощування є монокристали, які за властивостями більш придатні для використання як п'єзорезонансних пристроїв, ніж поширені у природі здвоєні кристали.

Широту застосування кварцу зумовлено рідкісним поєднанням у ньому унікальних властивостей, що забезпечують механічну добротність до $Q_m \sim 10^7$ за наявності ряду кристалографічних орієнтацій (зрізів), які вкрай мало змінюють резонансну частоту в експлуатаційних інтервалах температур. Сучасні кварцові резонатори забезпечують тривалу стабільність частоти до 10^{-8} , а короткочасну стабільність – на два-три порядки вище. Високий рівень технології вирощування кварцу і виготовлення з нього резонаторів, зокрема мікромініатюрних (наприклад, для електронних годинників), робить кварц майже незамінним у пристроях стабілізації частоти і прецизійних вузькосмугових фільтрах.

Різні за конструкцією кварцові резонатори можуть перекривати діапазон частот $10^3 \dots 10^9$ Гц. У резонаторах використовують не лише прості коливання типу «стискання–розтягання» кварцових пластинок за довжиною, шириною або товщиною, але також й згинальні, крутильні або зсувні коливання складних за конструкцією резонаторів.

Спрощене пояснення прямого п'єзоефекту в кварці подано на рис. 3.2. Моделлю структури кварцу є шестикутник, що деформується механічно. У кварці діелектрична проникність $\epsilon \approx 4$. Поздовжня компонента п'єзомодуля кварцу $d_{11} = 2,3$ пКл/Н, поперечна компонента $d_{12} = 2,3$ пКл/Н, а зсувна компонента п'єзомодуля $d_{14} = 0,7$ пКл/Н. Коефіцієнт електромеханічного зв'язку кварцу $k \approx 0,14$, швидкість поширення ПАХ $v_{\text{ПАХ}} \approx 3200$ м/с.

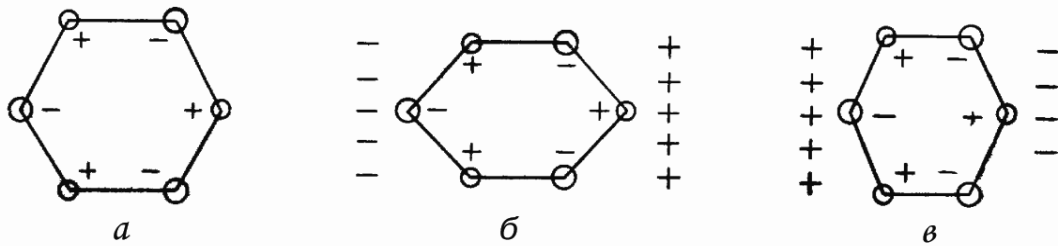


Рис. 3.2. Модель прямого п'єзоелектричного ефекту в гексагональній комірці α -кварцу: *а* – деформації немає (поле не індукується); *б* – розтягання модельної комірки у горизонтальному напрямку (індукується електричне поле); *в* – стискання комірки у горизонтальному напрямку (полярність п'єзоелектричного ефекту змінюється)

Для забезпечення температурної й тимчасової стабільності робочих пластин, призначених для виготовлення кварцових резонаторів, їх вирізують у спеціальній орієнтації з високою точністю. Якщо вісь X обирати за напрямком ребра шестигранного перетину кристала (рис. 3.3, *б*), то кварц виявляє поздовжній п'єзоефект (із п'єзомодулем d_{11}), поперечний п'єзоефект (п'єзомодуль d_{12}) й один із трьох можливих зсувних п'єзоефектів (п'єзомодуль d_{14}).

Вісь Y вибирають перпендикулярною до грані структурного шестикутника – у цьому разі пластинки Y -зрізу, як видно з матриці п'єзоефективних коефіцієнтів, можуть забезпечувати тільки зсувні коливання за рахунок п'єзомодулів d_{25} і d_{26} . Вісь третього порядку в тригональних кристалах кварцу позначають через Z . Пластинки, вирізані перпендикулярно до цієї осі (Z -зрізи), п'єзоефекту не мають – у матриці п'єзоефективних коефіцієнтів кварцу усі компоненти п'єзомодуля в останньому рядку дорівнюють нулю.

Просторовий розподіл п'єзоактивності кварцу показано на рис. 3.3, *a* на прикладі поздовжнього модуля d_{11} . Видно, що саме пластинки X -зрізу кварцу мають максимальний коефіцієнт електромеханічного зв'язку відповідно до п'єзомодуля d_{11} однак для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізують під кутом 5° до осі X : цей зріз позначають як $5^\circ X$ (рис. 3.3, *б*, зріз 2). У спеціальних цілях застосовують також зріз $18^\circ X$ та ін. Найбільш термостабільним є AT -зріз кварцу, коли пластинки вирізують уздовж осі X під кутом 35° до осі Z . Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений ST -зріз.

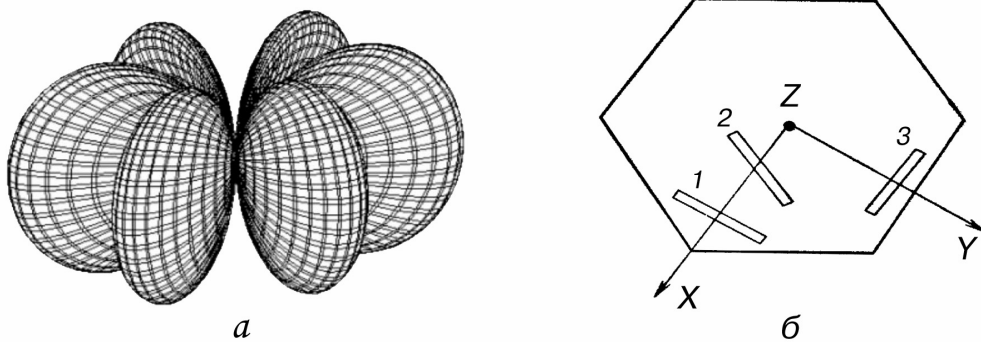


Рис. 3.3. П'єзоелектричний ефект в α -кварці: *a* – просторовий розподіл поздовжнього п'єзомодуля; *б* – різні зрізи у Z -перерізі кристала кварцу: 1 – X -зріз; 2 – термостабільний зріз $18^\circ X$; 3 – Y -зріз

Крім кварцу, в резонаторах використовують й інші п'єзоелектрики. Майже всі вони мають меншу механічну добротність, крім кристалів ніобату та танталату літію, тетраборату літію і берлініту (деякі зрізи яких за добротністю навіть перевершують кварц у мегагерцовому діапазоні частот). У цих кристалах набагато вищий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що забезпечило їм широке використання в широкосмугових фільтрах, зокрема у фільтрах на ПАХ. Наприклад, можна вказати на досягнення в тетрабораті літію дуже малого температурного коефіцієнта частоти (ТКЧ) – $3 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$ за добротності Q_m понад 10^4 , а також виявлення в берлініті зрізу з рекордним значенням ТКЧ – близько $10^{-9} \text{ }^\circ\text{C}$.

Ніобат літію (LiNbO_3) – безбарвний кристал з ромбоєдричною структурою, не розчинний у воді і не взаємодійний з кислотами, крім фтористоводородної кислоти. Виготовляють LiNbO_3 взаємодією Li_2CO_3 з Nb_2O_5 за температури приблизно $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Монокристали вирощують за методом Чохральського. Ніобат літію є сегнетоелектриком з температурою Кюрі близько $1210 \text{ }^\circ\text{C}$ і з спонтанною поляризацією близько 80 мКл/см^2 .

Основні компоненти п'єзомодуля LiNbO_3 такі: $d_{33} = 16$ пКл/Н, $d_{31} = -0,9$ пКл/Н, $d_{15} = 75$ пКл/Н. Коефіцієнт електро механічного зв'язку $k \approx 0,17$, швидкість поширення ПАХ $v_{\text{ПАХ}} \approx 3500$ м/с.

П'єзоелектричні властивості LiNbO_3 використовують у перетворювачах енергії і сигналів (у лініях затримки, смугових фільтрах), а також в елементах акустооптики та електрооптики (модулятори, дефлектори та ін.). Найбільш уживані зрізи кристалів LiNbO_3 показано на рис. 3.4.

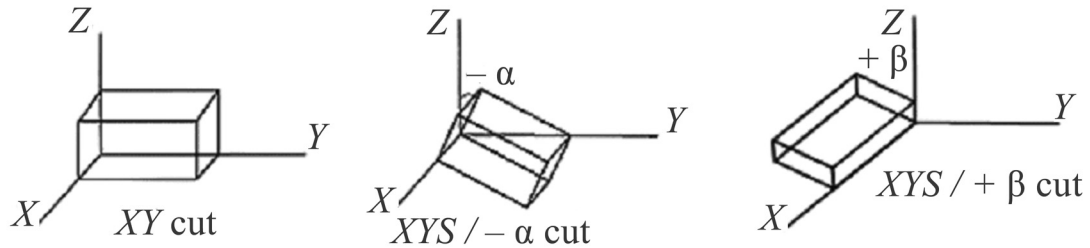


Рис. 3.4. Типова орієнтація прямокутних пластин ніобату літію

Танталат літію (LiTaO_3) за властивостями близький до ніобату літію, але має деякі переваги за властивостями. Як і ніобат літію, танталат літію є сегнетоелектриком, але з точкою Кюрі близько 600°C . Основні компоненти п'єзомодуля LiTaO_3 такі: $d_{33} = 9$ пКл/Н, $d_{31} = -3$ пКл/Н, $d_{15} = 26$ пКл/Н. Коефіцієнт електро механічного зв'язку $k \approx 0,75$, швидкість поширення ПАХ $v_{\text{ПАХ}} \approx 3300$ м/с.

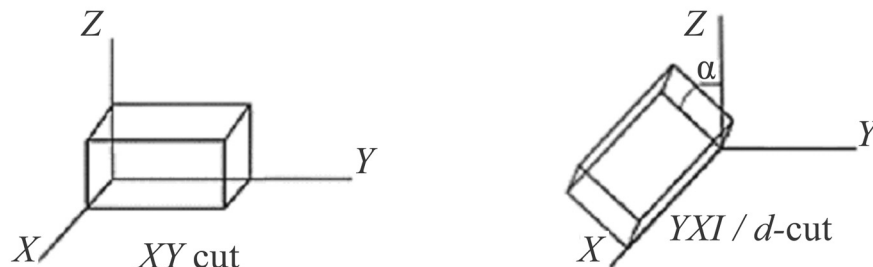


Рис. 3.5. Типова орієнтація прямокутних пластин танталату літію

Виготовляють LiTaO_3 взаємодією Li_2CO_3 з Ta_2O_5 за температури близько 1200°C ; кристали вирощують з розплаву за методом Чохральського. Застосовується LiTaO_3 в акустооптиці як перетворювач енергії і звукопроводів (лінії затримки, смугові фільтри та ін.), а також як елемент модуляторів, дефлекторів та в електрооптиці. Орієнтацію типових пластин, вирізаних з LiTaO_3 для технічних застосувань, показано на рис. 3.5.

Лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (лантан-галієвий силікат) – це п'єзоелектричний кристал, що має унікальне поєднання фізичних властивостей, які забезпечують його застосування у п'єзoeлектроніці. Кристали лангаситу вирощуються уздовж осей $[001]$, $[011]$ та $[110]$, просторовий розподіл п'єзоактивності цих кристалів подано на рис. 3.6.

З погляду фізичних властивостей лангасит не може бути віднесений ні до піроелектриків, ні до сегнетоелектриків. За характеристиками лангасит займає проміжне становище в ряді інших відомих п'єзoeлектричних матеріалів, таких як ніобат літію, танталат літію і кварц, і застосовується там, де використання інших традиційних матеріалів через окремі характеристики неефективне.

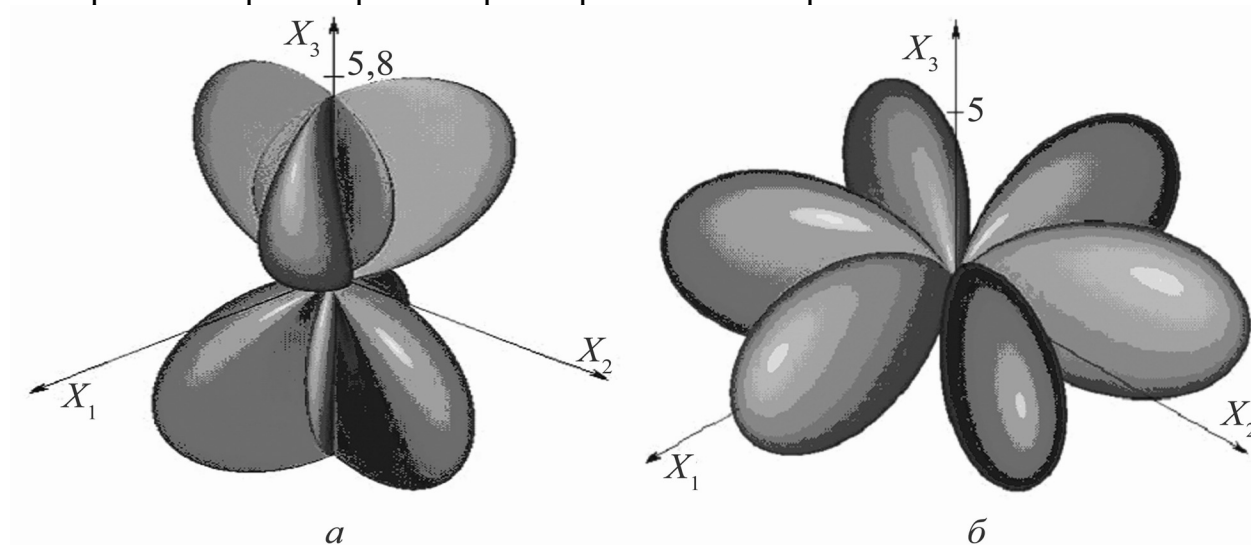


Рис. 3.6. Вказівні поверхні п'єзoeлектричного ефекту для кристалів лангаситу: *а* – поперечний модуль; *б* – поздовжній модуль

П'єзоматеріали, які використовуються як підкладки для ПАХ-приладів, характеризуються двома найбільш важливими параметрами: швидкістю поширення ПАХ (у лангаситі $v_{\text{ПАХ}} = 2700$ м/с) і коефіцієнтом електромеханічної зв'язку (у лангаситі $k = 0,38$). Лангасит має меншу, порівняно з кварцом, ніобатом літію і танталатом літію, анізотропію коефіцієнтів лінійного розширення, що є важливою властивістю для високотемпературних застосувань. П'єзoeлектричні підкладки на основі кристалів лангаситу використовують для виготовлення ПАХ-фільтрів, резонаторів та інших п'єзoeлектричних приладів.

Сегнетова сіль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – тетрагідрат подвійної натрієво-калієвої солі винної кислоти – історично була першим сегнетоелектриком і одним із двох п'єзoeлектриків, у яких брати

Кюрі вперше виявили п'єзоефект. Вирощується сегнетова сіль з водного розчину; декілька подібних до сегнетової солі сегнето- і п'єзоелектриків отримують заміною водню на дейтерій, натрію на амоній та інші лужні метали.

П'єзомодуль сегнетової солі у 120 разів вищий за кварц, і тому порівнянно з іншими п'єзоперетворювачами вихідна електрична напруга елементів із сегнетової солі під час прямого п'єзоефекту дуже велика. Саме із сегнетової солі раніше виготовляли звукознімачі грамофонів, мікрофонів, телефонних трубок і багатьох інших подібних пристроїв (наприклад, у слухових апаратах). Особливо широко застосовували сегнетову сіль під час підвищеного попиту на електротехніку в повоєнні роки.

Однак виготовлені із сегнетової солі перетворювачі не можуть зберігатися у вологому місці, оскільки ця сіль через гігроскопічність поступово розпливається; температурний діапазон застосування п'єзоелементів із сегнетової солі низький, тому нині як технічний п'єзоелектрик сегнетова сіль вже втратила своє значення. Її замінили інші п'єзоелектрики – з кращими властивостями.

Етілендіамінтарtrat EDT ($\text{CeH}_{14}\text{N}_2\text{O}_8$) – це п'єзоелектричний кристал, який порівняно легко вирощується в лабораторних умовах. Значення п'єзомодулей у нього вище, ніж у кварцу, і кристал має кілька зрізів з близьким до нуля значенням температурного коефіцієнта частоти п'єзорезонаторів й за низьких частот використовується у кристалічних фільтрах і стабілізованих генераторах. Однак кристали EDT мають нижчу механічну міцність і добротність, ніж кварц.

Група KDP (KH_2PO_4) – дигідрофосфату калію, калієвої солі ортофосфорної кислоти – складається з декількох сегнетоелектричних кристалів, із заміною водню на дейтерій, калію – на NH_3 і лужні метали, а фосфору – на миш'як. Кристал KDP – це одновісний сегнетоелектрик з температурою Кюрі близько 120 К. За нормальної температури (до 300 К) зсувний п'єзомодуль KDP $d_{36} = 20$ пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k \approx 0,2$.

Кристал ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) – одновісний антисегнетоелектрик з фазовим переходом за температури близько 150 К. За нормальної температури п'єзомодуль ADP $d_{36} = 45$ пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k \approx 0,2$. Кристали KDP, а також дейтерованого дигідрофосфату калію KD_2PO_4 (DKDP) і дигідрофосфату амонію (ADP) вирощуються дуже великих розмірів з водних розчинів методом зниження температури розчину або рециркуляції розчинника.

Вони характеризуються високою оптичною якістю на великих апертурах та стійкістю до лазерного випромінювання (рис. 3.7).

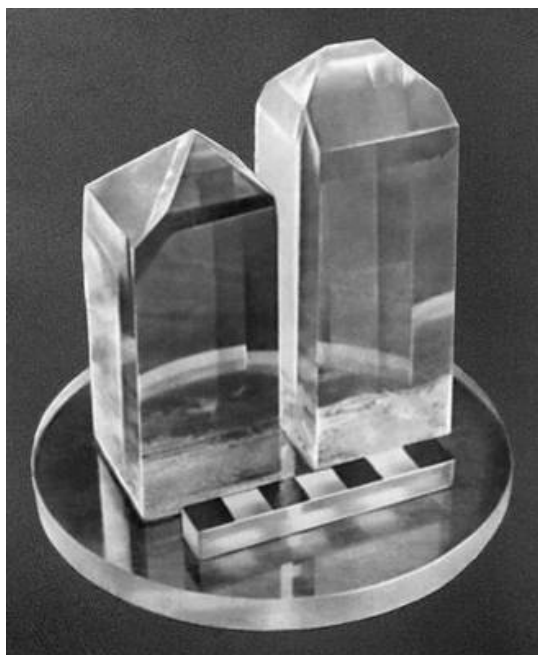


Рис. 3.7. Кристали KDP мають найнижчу з відомих кристалів концентрацію дислокацій

Донедавна як KDP, так і ADP застосовувалися в п'єзоелектричних фільтрах і багатьох інших п'єзоелектричних пристроях, але нині їх замінює п'єзокераміка, тому тепер основне застосування KDP – це електрооптика та нелінійна оптика.

П'єзонапівпровідники – це кристали, які мають одночасно напівпровідникові й п'єзоелектричні властивості. До них належать Te, Se, напівпровідники типу $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnO, ZnS) та $A^{III}B^V$ (GaAs, GaN, InSb) тощо. Найбільші значення п'єзоелектричних модулів d_{in} мають гексагональні кристали типу $A^{II}B^{VI}$ з піроелектричною структурою сфалериту, наприклад кристал CdS має $d_{33} = 10,3$ пКл/Н, а кристал ZnO характеризується модулем $d_{33} = 10,6$ пКл/Н. Напівпровідники типу $A^{III}B^V$ мають переважно структуру вюрциту і меншу п'єзоактивність, наприклад для кристала GaAs п'єзомодуль $d_{14} = 2,7$ пКл/Н.

Плівки п'єзонапівпровідників широко застосовують у п'єзоелектричних перетворювачах. Завдяки сильній електрон-фононній взаємодії п'єзонапівпровідники використовують як підсилювачі (акустоелектричний ефект).

Нітрид алюмінію AlN та оксид цинку ZnO – важливі сучасні матеріали акустоелектроніки і п'єзоелектроніки. Обидва матеріали мають вюрцитну структуру, що складається з двох взаємопов'язаних гексагональних ґраток. Матеріали полярні, але не сегнетоелектричні, і тому вони не можуть бути поляризованими зовнішнім електричним полем. З цієї причини їх, зазвичай, не використовують як об'ємні п'єзоелектрики.

У тонких плівках нітриду алюмінію та оксиду цинку полярну структуру можна отримати під час процесу осадження плівки. Такі полярні плівки важливі для п'єзоелектричних приладів у мікроелектроніці та мікросистемах.

Хоча п'єзоелектричні модулі й коефіцієнти електромеханічного зв'язку d_{33} = невеликі (d_{33} = 5 пКл/Н для AlN та d_{33} = 12 пКл/Н для ZnO), для технічних застосувань дуже вигідна порівняно мала діелектрична проникність ($\epsilon \sim 10$) та малі діелектричні втрати ($\tan\delta \sim 10^{-3}$). Висока пружна жорсткість AlN робить його привабливим для багатьох електронних приладів. Нині розроблено технологію вирощування епітаксійних плівок AlN з високою механічною добротністю, інтенсивно розвиваються вбудовані у мікросхеми фільтри на основі плівок AlN.

3.1.2. П'єзоелектрична кераміка

П'єзокераміка – найважливіший матеріал для сучасних п'єзоелектричних пристроїв. П'єзоелектричні властивості має будь-яка **сегнетоелектрична** кераміка. Історично першим застосуванням сегнетокераміки у п'єзотехніці було використання титанату барію BaTiO_3 і його твердих розчинів $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ та $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ як п'єзоперетворювачів.

П'єзомодулі п'єзокераміки, що являє собою полярну текстуру із симетрією ∞m , характеризуються матрицею

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

де d_{33} – поздовжній п'єзомодуль, d_{32} – поперечний п'єзомодуль $d_{32} = d_{31}$; d_{24} – зсувний п'єзомодуль текстури, $d_{24} = d_{15}$.

Значення п'єзомодулів залежить від хімічного складу і технології кераміки. Наприклад, для кераміки на основі BaTiO_3 модуль $d_{33} = 50 \dots 100$ пКл/Н і коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k \approx (0,3 \dots 0,4)$. Десятки перших композицій на основі кераміки цирконату-титанату свинцю $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, який позначають як PZT (російське позначення ЦТС), мали значно більший поздовжній модуль $d_{33} = 70 \dots 300$ пКл/Н й підвищений коефіцієнт електромеханічного зв'язку $k \approx 0,4 \dots 0,7$.

Натепер у техніці застосовують дуже багато різних сегнетоелектричних твердих розчинів, але домінують п'єзокерамічні елементи, виготовлені з $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. П'єзомодуль у них досягає значення $d_{33} = 600$ пКл/Н, а коефіцієнт електромеханічного зв'язку – значення $k_{33} = 0,75$. Таких параметрів було досягнуто завдяки використанню нової технології – композицій п'єзокераміки, виготовлених поблизу морфотропної межі.

Різноманітні види п'єзокераміки можна поділити на «м'які» $\varepsilon = 2000 \dots 3000$; $d_{33} = 400 \dots 600$; $k_{33} = 0,7 \dots 0,75$; $Q \approx 80$ і «жорсткі» ($\varepsilon \approx 1000$; $d_{33} \approx 300$; $k_{33} \approx 0,65$; $Q > 1000$). Підвищена добротність Q потрібна для приладів, що працюють на основі п'єзоелектричного резонансу. Існування мобільних доменів у «м'якій» кераміці знижує добротність, але у «жорсткій» кераміці мобільність доменів знижена.

Взагалі у *несегнетоелектричних* п'єзоелектричних матеріалів, описаних у попередньому розділі, добротність значно вища, ніж Q п'єзосегнетоелектриків, однак *ширина* резонансної смуги (що визначає максимальний вихід, чутливість тощо) пов'язана також і з коефіцієнтом зв'язку. Тому для приладів, яким потрібна певна ширина смуги, наприклад для фільтрів, параметр ефективності визначається як Qk^2 . Між тим несегнетоелектричні п'єзоелектричні матеріали з високою Q не мають високого коефіцієнта зв'язку, тому необхідний компроміс, що забезпечується «жорсткою» п'єзокерамікою.

Відкриття морфотропного фазового переходу на межі ромбодричної й тетрагональної сегнетоелектричних фаз у твердих розчинах цирконату-титанату свинцю PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) було якісним стрибком у розвитку п'єзокерамічних матеріалів.

Поняття морфотропного фазового переходу зазвичай використовують для позначення структурного переходу в твердому розчині зі зміною його складу. У деякій області концентрацій поблизу морфотропного фазового переходу, яку називають **морфотропною межею**, співіснують обидві структури. Ширина цієї межі залежить від технологічних факторів і, наприклад, у кераміці PZT мольна частка може змінюватися від 0,5 до 15 %.

Встановлено, що поблизу морфотропного фазового переходу *концентраційна залежність* діелектричної проникності й п'єзоелектричних параметрів мають яскраво виражений максимум, що у поєднанні зі значно більш високою, ніж у титанату барію, сегнетоелектричною температурою Кюрі (у PZT вона перевищує 350 °C) дозволяє створити п'єзоелектричну кераміку з широким робочим інтервалом температур.

Максимум електромеханічної активності та максимум діелектричної проникності в околі морфотропної фазовій межі пов'язані з більш високим ступенем доменних переорієнтацій у процесі поляризації кераміки. Можливо також, що причиною підвищених п'єзоелектричних властивостей п'єзокераміки пояснюється зменшенням спонтанної деформації елементарної комірки поблизу цієї

межі. Встановлено також, що ромбоєдрична і тетрагональна фази на (x,T) -діаграмі $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ розділені вузькою областю проміжних моноклінних фаз (рис. 3.8). У зв'язку з цим великі величини електро механічного відгуку п'єзокераміки з морфотропною межею пов'язуються з тим, що наявність однієї або кількох проміжних моноклінних фаз між ромбоєдричною і тетрагональною фазами полегшує поворот вектора поляризованості в електричному полі у процесі поляризації кераміки. Максимальні значення п'єзомодулів спостерігаються саме в околі морфотропної межі, як показано на рис. 3.9.

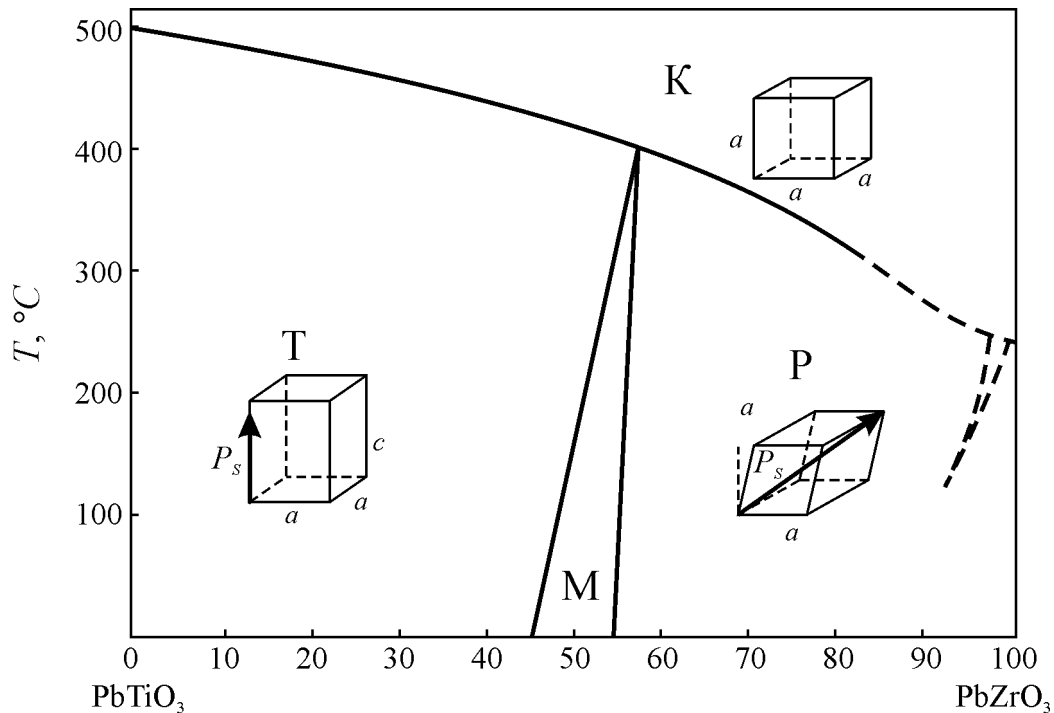


Рис. 3.8. Фазова діаграма систем твердих розчинів $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$:
К – кубічна фаза, Т – тетрагональна, Р – ромбоєдрична, М – моноклінна

Довгий час тверді розчини системи PZT, розміщеної поблизу морфотропної межі, були основою більшості складів п'єзокераміки різного призначення. Згодом для отримання потрібних для конкретних застосувань п'єзоелементів хімічний склад системи PZT модифікували *монооксидами* різних металів, тобто почали створювати багатокомпонентні системи (рис. 3.10).

У бінарні тверді розчини $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ почали вводити як третій компонент свинцеві *потрійні оксиди* сімейства перовскіту; нарешті почалася розробка п'єзокераміки на основі чотирьох- і п'ятикомпонентних систем твердих розчинів з обов'язковою участю PZT. Одна з таких сполук – модифікований лантаном цирконат титана-

ту свинцю $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (LPZT) зберігає позицію провідного матеріалу для п'єзоактюаторів.

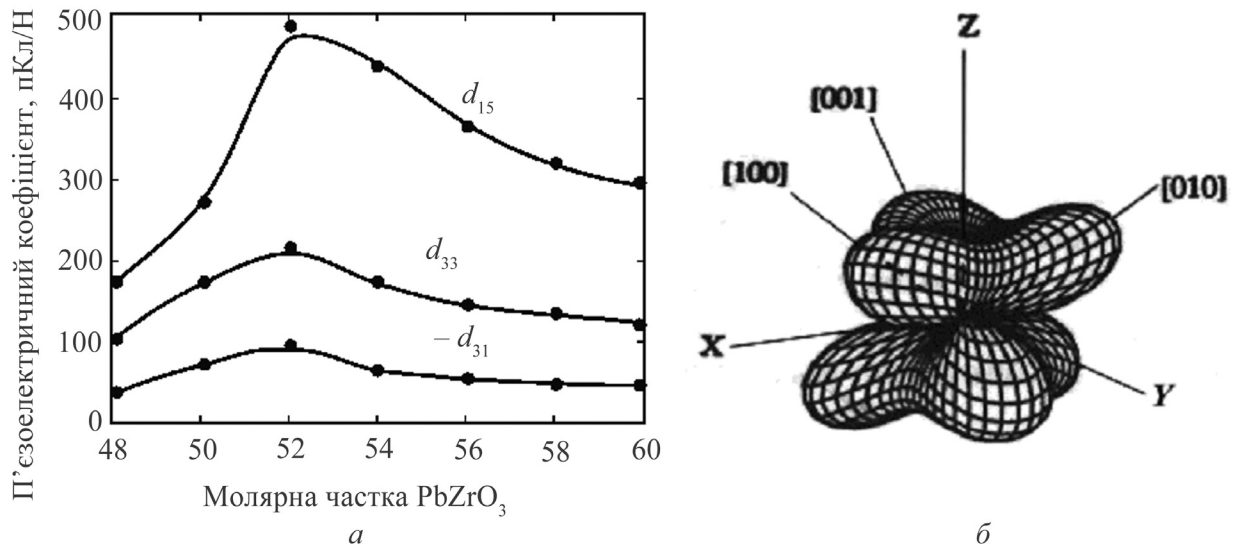


Рис. 3.9. П'єзомодулі PZT поблизу морфотропної межі (а) і просторове розподілення п'єзоактивності (б)

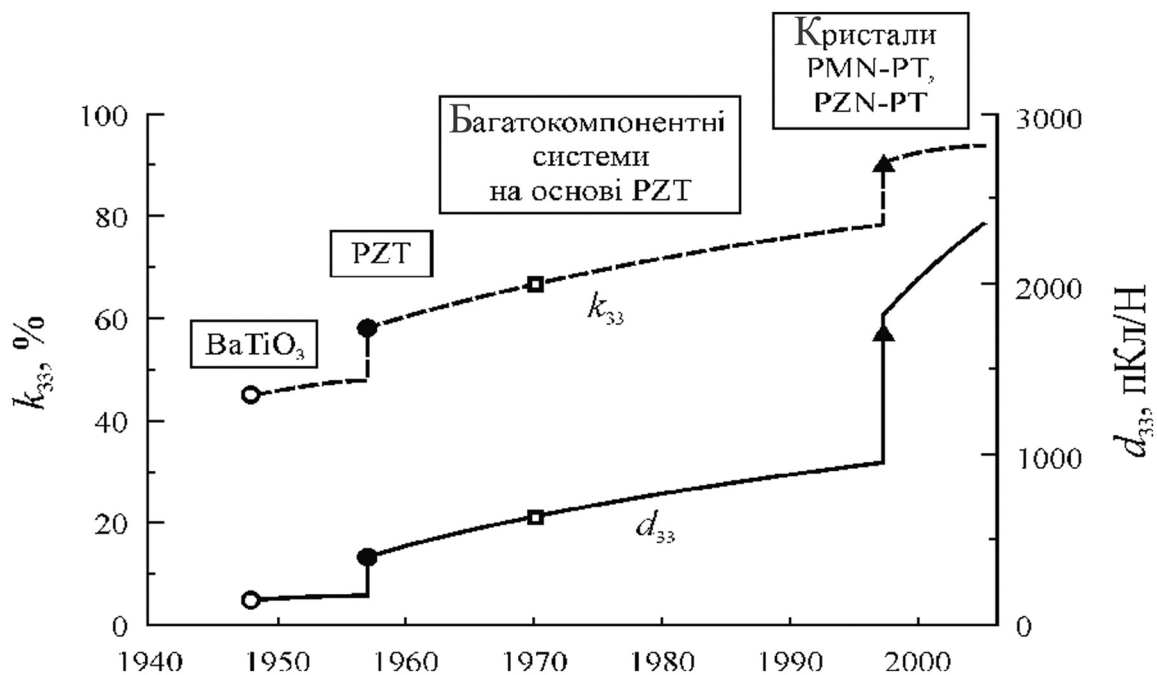


Рис. 3.10. Ретроспектива розвитку п'єзоелектричних матеріалів на основі оксидних сегнетоелектриків (за І. П. Раєвським)

У результаті багаторічних досліджень у цих композиціях вдалося значно підвищити значення як п'єзомодуля (до значення $d_{33} = 700\ldots 1000$ пКл/Н), так і коефіцієнта електромеханічного зв'язку (до значення $k = 0,65\ldots 0,75$).

Сучасні тенденції розвитку п'єзоелектричного матеріалознавства теж пов'язані з пошуком інших систем твердих розчинів, в яких є морфотропна межа. Зокрема, високі значення коефіцієнта електро-механічного зв'язку та п'єзоелектричних модулів було виявлено в бінарних твердих розчинах $\text{PbB}^{3+}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ($\text{B}^{3+} = \text{Sc, Yb, Lu}$). На початку 2000-х років на основі твердих розчинів $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ ($\text{B}^{3+} = \text{Fe, Sc, In}$) було розроблено високотемпературні сегнетоп'єзо-керамічні матеріали із значними п'єзовластивостями, що мають сегнетоелектричну точку Кюрі 450...500 °C.

У зв'язку з токсичністю сполук свинцю протягом багатьох років ведеться пошук безсвинцевої п'єзокераміки. Основними базовими системами для безсвинцевих матеріалів є тверді розчини на основі оксидів зі структурою типу перовскіту – BaTiO_3 , $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$, NaNbO_3 , а також з шаруватою перовскітоподібною структурою – $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. В останні роки на основі багатокомпонентних твердих розчинів $(\text{Na,K,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$ синтезовано кераміку, параметри якої можна порівняти з властивостями п'єзокераміки системи PZT: п'єзомодуль $d_{33} = 150\text{...}400$ пКл/Н.

Безпосередньо після синтезу сегнетоелектрична кераміка зазвичай не має п'єзоефекту через невпорядкованість її доменної структури, тому таку кераміку поляризують, нагріваючи її в сильному електричному полі. Оскільки коерцитивне поле сегнетоелектриків знижується з підвищенням температури, то домени (з однаково спрямованою спонтанною поляризацією) у нагрітому стані легко орієнтуються в електричному полі й після охолодження п'єзокераміки утворюють текстуру впорядкованих доменів, що зберігається протягом багатьох років.

Виробництво керамічних п'єзоелементів починається з підготовки порошків оксидів металів дуже високої чистоти (для PZT – оксиду свинцю, оксиду цирконію, оксиду титану тощо). Порошок подрібнюють до потрібного стану і ретельно перемішують у строго визначеній хімічній пропорції. У процесі синтезу (прожарювання) за умов досить високої температури компоненти отриманої суміші вступають у твердофазну реакцію один з одним, утворюючи порошок PZT, кожне зерно якого за хімічним складом вже близьке до необхідної композиції, однак на цій стадії технології порошок ще не має відповідної кристалічної структури.

Наступний технологічний етап – це змішування синтезованого порошку з твердими або рідкими органічними зв'язувальними компонентами (які мають бути випалені у процесі подальшої обробки)

і формування з отриманої суміші майбутнього п'єзoeлемента. Для цього розроблено декілька методів: пресування порошку зі зв'язками за допомогою гідравлічного преса, лиття (залівка в'язких рідин у спеціальні форми та їх затвердіння), видавлювання через спеціальну форму або прокат через пару круглих валів для отримання тонких листів, а також стрічкове лиття (нанесення в'язких складів на гладку рухому стрічку).

Після цього сформовану структуру поміщають у піч для випалу, котрий проводять з контролюванням температури. У результаті всі органічні сполучні компоненти з майбутнього п'єзoeлемента випалюються, а його розміри зменшуються приблизно на 15 %. У процесі випалу матеріал нагрівається до температури червоного забарвлення і підтримується в цьому стані певний час, який називають періодом витримки, коли відбуваються остаточні хімічні реакції. Після охолодження матеріалу кристалічна структура вважається сформованою. Залежно від типу матеріалу повний час температурної обробки може становити близько 24 год.

Далі на деякі поверхні отриманої деталі наносять контактні електроди. Це можна зробити декількома методами. Найбільш поширеними способами є трафаретний друк за допомогою суміші срібла і скла з повторним випаленням, нанесення покриття хімічним методом у спеціальних реакторах а також напилення – обробка парами металів в умовах низького вакууму.

Кераміка більш як на 95 % складається з кристалітів – кристалічних частинок кераміки (рис. 3.11). Їх можна розглядати як сукупність електричних доменів, в яких спонтанна поляризація напрямлена однаково. У деяких матеріалах ці домени орієнтовані вздовж осей кристалітів, і тому такі структури мають досить високу чутливість до механічної напруги. Однак у більшості п'єзоматеріалів домени орієнтовані довільним чином, і для того, щоб такі структури проявили п'єзoeлектричні властивості, їх необхідно попередньо поляризувати.

Кожне керамічне зерно (кристаліт) містить ряд доменів – хаотично орієнтованих ділянок (рис. 3.12, а), так що спочатку сумарна поляризація дорівнює нулю. Після процесу поляризації більшість областей орієнтовані вздовж напрямку прикладеного поля, (рис. 3.12, б). Хоча кількість невпорядкованих доменів значна, все ж таки залишкова поляризація відмінна від нуля і забезпечує п'єзoeлектричну активність.

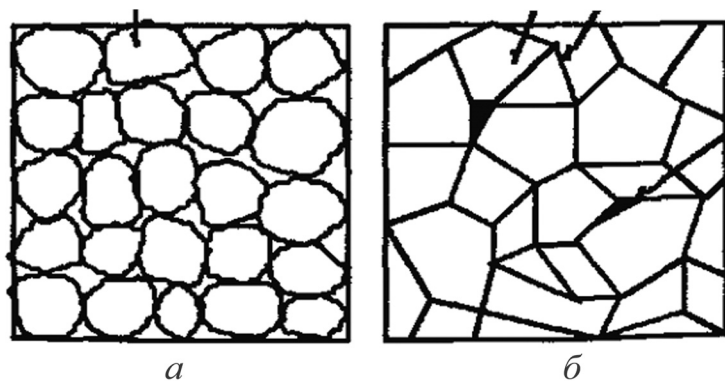


Рис. 3.11. Схематична діаграма процесу синтезу кераміки:
a – гранули після пресування; *б* – кристаліти після синтезу

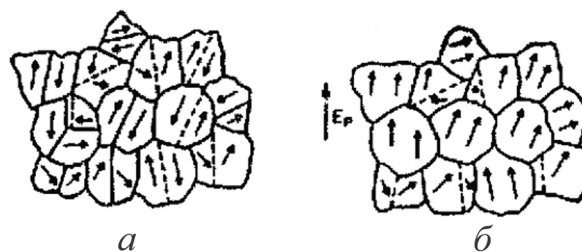


Рис. 3.12. Ілюстрація процесу поляризації кераміки:
a – неполяризована кераміка; *б* – домени після поляризації

Є декілька технологій поляризації. Найбільш часто застосовують *термічну поляризацію*, причому не тільки до кераміки, але й до полідоменних кристалів, і до полімерів. Термічна поляризація складається з таких етапів:

1. Вихідний матеріал (кристал, кераміка або полімерна плівка), в якому домени (у полімері – диполі) мають довільну орієнтацію (рис. 3.12, *a*), повільно нагрівається до температури, яка не перевищує сегнетоелектричної точки Кюрі. Деякі типи матеріалів (наприклад, плівки з полівініліденфториду, PVDF) заздалегідь слід привести у напружений стан. Висока температура спричиняє збудження полярних областей, що допомагає порівняно легко їх переорієнтовувати в потрібному напрямку.

2. Нагріті матеріали поміщають у сильне електричне поле E , в якому домени шикуються уздовж силових ліній. При цьому, однак, не відбувається їх повної орієнтації, і частина доменів відхиляється від напрямку поля. Тим не менш, досягається статистично переважна однакова орієнтація доменів.

3. Матеріал охолоджується в умовах одночасного впливу на нього електричного поля.

4. Після охолодження матеріалу до потрібної температури, електричне поле вимикається, і процес термічної поляризації вважається закінченим. Поки поляризований матеріал має температуру, нижчу від температури Кюрі, він зберігає свої поляризаційні властивості і демонструє п'єзоефект. Домени (у полімері – диполі) самі підтримують паралельну орієнтацію, досягнуту за високої температури в електричному полі (рис. 3.12, б).

Стабільність поляризованого стану забезпечується за рахунок дії коерцитивної сили доменів. У деяких п'єзоматеріалах з плином часу відбувається зменшення поляризації. Для зниження цього ефекту в основний матеріал вводяться додаткові домішки, мета яких полягає у закріпленні доменів у певному положенні.

Після термічної поляризації п'єзокераміка, кристали і п'єзополімери стають постійно поляризованими, але електрично зарядженими вони залишаються тільки порівняно короткий проміжок часу. Це пояснюється тим, що у навколишньому середовищі перебуває багато заряджених іонів, а також достатня кількість вільних носіїв зарядів міститься всередині самого матеріалу. Ці заряди можуть переміщатися під дією електричного поля, і вільні заряди, наближаючись до відповідних кінців доменів, екранують і нейтралізують їх. Тож невдовзі поляризований п'єзоматеріал стає електрично розрядженим і утримується в цьому стані протягом усього часу перебування в стаціонарних умовах.

Однак коли до *поляризованого* п'єзоматеріалу прикладається механічне напруження, то стан рівноваги порушується, і на поверхні п'єзоелектрика індукується електричний заряд. Якщо механічне напруження буде підтримуватися незмінно деякий час, то ці зовнішні заряди у п'єзоматеріалі знову нейтралізуються за рахунок внутрішніх витоків. Можна зробити висновок, що, наприклад, п'єзоелектричні сенсори є чутливими тільки до *змін* тензовпливів, а не до їх постійного рівня. Іншими словами, п'єзоелектричні датчики – це пристрої динамічного, а не постійного впливу.

Останніми операціями під час виготовлення п'єзоелементів є надання їм необхідної форми і чистова обробка, які включають обрізку, механічну обробку і шліфування. Після закінчення останніх процедур обробки чутливий п'єзоелемент монтується у відповідний виріб, де його електроди з'єднуються з електричними выводами та іншими електронними компонентами.

3.1.3. Полімерні п'єзоелектричні плівки

Значний п'єзоелектричний ефект спостерігається у плівках типу PVDF (полівініліденфториду та інші подібні полімери). На їх основі вже десятиліття випускаються мініатюрні гучномовці і навушники. Плівка PVDF – це напівкристалічний полімер, ступінь кристалізації якого становить лише 50 %. Подібно до інших напівкристалічних полімерів PVDF має шарувату структуру з аморфними зонами, його хімічна формула складається з повторюваних ланок: $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ (рис. 3.13).

Молекулярна маса PVDF становить близько 10^5 , що відповідає приблизно 2000 ланкам. Плівка є практично прозорою у видимому і ближньому ІЧ-діапазонах, але поглинає випромінювання далекої ІЧ-області електромагнітного спектра. Щоб проявити полярні властивості (піро- й п'єзоелектрики) плівку PVDF слід піддати розтягуванню в одному або відразу в двох напрямках – так, щоб її розміри збільшилися у декілька разів.

Для полімерів основним методом зовнішньої поляризації є метод коронного електричного розряду. Напруженість поля такого розряду сягає декілька мільйонів вольт на сантиметр товщини плівки, і його дія триває 40...50 с. Це досить простий спосіб поляризації, який може проводитися за кімнатної температури.

Коефіцієнти пружності (такі, як модуль Юнга) визначаються величиною розтягування. Наприклад, якщо плівка була розтягнута за температури 140 °С до співвідношення 4:1, то її модуль Юнга дорівнює 2,1 ГПа, а якщо до співвідношення 7:1, то модуль становить 4,1 ГПа. Питомий опір плівки залежить від величини її відносного подовження. Наприклад, в умовах невеликого подовження питомий опір дорівнює $6 \cdot 10^{15}$ Ом·см, тоді як за ступеня розтягування 7:1 опір підвищується до $2 \cdot 10^{16}$ Ом·см.

Хоча п'єзоелектричні коефіцієнти плівки з PVDF і не такі високі, як у деяких інших п'єзоматеріалів, наприклад у BaTiO_3 і PZT, вони мають унікальну властивість зберігати поляризацію

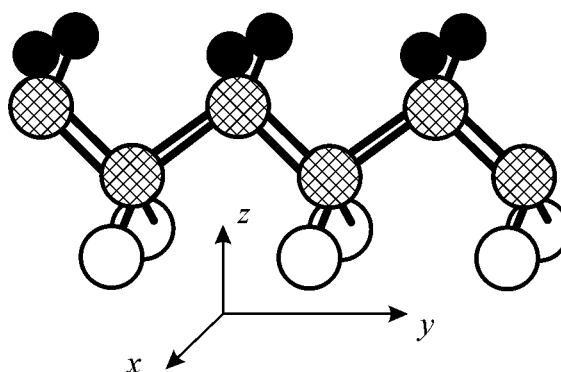


Рис. 3.13. Молекулярна структура полівініліденфториду (PVDF): чорні кульки – водень; білі кульки – фтор, штриховані кулі – вуглець

навіть в умовах впливу на них дуже сильних змінних електричних полів. Це означає, що попри те, що значення п'єзомодуля d_{31} плівки з PVDF майже у 10 разів менше, ніж у PZT, її максимальна деформація може бути на порядок більшою, ніж у того ж PZT, оскільки для PVDF гранично допустима величина електричного поля у 100 разів перевищує аналогічну характеристику для PZT. До того ж, плівки типу PVDF характеризуються дуже високою часовою стабільністю: в умовах зберігання за температури 60 °C вони втрачають за шість місяців тільки близько 2 % п'єзочутливості. Тому поляризовані сегнетоелектричні полімери – п'єзоелектрики PVDF (CH_2CF_2) і їх сополімери з вініловими фторидами (PVDF/TrFE) – застосовують там, де перевагою є простота виробництва плівки великої площі і малої товщини.

Іншою перевагою п'єзоплівки над п'єзокерамікою є їх **низький акустичний імпеданс**, який за значенням близький до води, до людських тканин та інших органічних матеріалів. Акустичний імпеданс (англ. *impedance*) – це комплексний опір, являє собою відношення амплітуд звукового тиску до об'ємної швидкості коливань. Таке поняття вводиться для характеристики коливань акустичних систем – випромінювачів чи приймачів звуку. Акустичний опір в СІ вимірюється в $\text{Па}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ (у літературі цю одиницю іноді називають «акустичний Ом»). У випромінювальних системах від акустичного опору залежать потужність випромінювання, ККД та ін. Для приймачів звуку значення акустичного опору визначає умови узгодження із середовищем.

Наприклад, акустичний імпеданс п'єзоплівки відрізняється від імпедансу води тільки у 2,6 разу, тоді як для п'єзокераміки він, зазвичай, в 11 разів більший. Близькі значення імпедансів дозволяють здійснювати більш ефективне передавання акустичних сигналів у воді й біотканинах.

П'єзоелектричні плівки характеризуються унікальними властивостями:

- широким частотним діапазоном: $0.001\ldots 10^9$ Гц;
- великим динамічним діапазоном тиску: від мкТорр до Мбар;
- низьким акустичним імпедансом, близьким до води, до людських тканин і до клейових сполук;
- високою пружною піддатливістю;
- високою вихідною напругою: в 10 разів вищою, ніж у п'єзокераміки за умови однакових прикладених сил;

- високою електричною міцністю діелектрика: витримують електричні поля до 7 В/мкм (коли більшість п'єзокерамічних матеріалів втрачають поляризацію або пробиваються);
- високою механічною міцністю й ударостійкістю;
- високої стійкості до вологості (вологопоглинання менш як 0,02 %), стійкістю до більшості хімічних реактивів, окислювачів, до потужного ультрафіолетового та ядерного випромінювання;
- з плівок PVDF можна отримувати структури довільної форми;
- плівки PVDF можна з'єднувати звичайними клеями.

Нові сополімери з PVDF, розроблені в останні роки, широко застосовують у п'єзоелектричних полімерних датчиках. Такі сополімери використовують за більш високих температур (до 135 °C), і з них можна отримувати нові форми датчиків, наприклад циліндричні й напівсферичні. З них можна виготовляти сенсори, товщина яких перевищує граничні значення для пристроїв на основі PVDF плівок: наприклад, кремнієві датчики з ультратонким (200 Å) покриттям і гідролокатори у формі циліндра, товщина стінок якого перевищує 1200 мкм. П'єзоелектричні кабелі також реалізують із застосуванням сополімерів на основі PVDF.

На відміну від п'єзокерамічних перетворювачів датчики на основі п'єзоелектричних плівок мають більш широкі динамічний та частотний діапазони. Широка смуга частот (фактично від 0...2 ГГц) і низька добротність можуть бути пояснені еластичністю, властивою полімерам. У випромінювачів звукових сигналів полімерний п'єзоелемент, зафіксований на двох кінцях, вібрує на частоті, яка визначається п'єзомодулем d_{31} та розміром активного елемента. Такі датчики широко застосовують в ультразвуковій техніці, що працює на частоті до 50 кГц.

Якщо полімерні п'єзоелементи використовують в ультразвукових випромінювачах (частота понад 500 кГц), то їх частота визначається коефіцієнтом d_{33} . Максимального передатного коефіцієнта досягають на частоті *резонансу по товщині*. Наприклад, основний (напівхвильовий) резонанс плівкового п'єзоелектричного сенсора товщиною близько 30 мкм спостерігається на частоті приблизно 40 МГц. Частота резонансу завжди залежить від товщини плівки: вона змінюється від одиниць мегагерц для товстих плівок (> 1000 мкм) і до близько до 100 МГц для тонких плівок (≈ 1 мкм).

Застосування п'єзоелементів на п'єзоелектричних плівках має ряд обмежень. Такі плівки мають досить слабкий коефіцієнт електромеханічного зв'язку порівняно з п'єзокерамічними сенсорами,

особливо на частоті резонансу і на низьких частотах. Плівки із сополімерів можна використовувати й зберігати за температур, що не перевищують 135 °С, але плівки з PVDF рекомендується використовувати тільки до температур 100 °С. Як тільки на плівку нанесено електроди, отриманий сенсор стає чутливим до електромагнітного випромінювання. Для захисту пристроїв від високочастотних електромагнітних завад та від радіочастотних шумів слід застосовувати методи екранування.

Отже, п'єзоелектричні плівки мають низьку густину, відмінну чутливість і механічну міцність. Пружна деформація п'єзоплівки у 10 разів перевищує аналогічну характеристику кераміки. П'єзоелектричні полімери можуть безпосередньо прикріплюватися до тонкоплівкових структур, не заважаючи їх механічному переміщенню, тому п'єзоплівки рекомендуються для застосування у сенсорах деформації, що повинні мати високу чутливість у широкому частотному діапазоні. Низький акустичний імпеданс полімерів дозволяє виготовляти такі перетворювачі, які ефективно передають енергію в широкій смузі частот у повітрі та інших газах.

3.1.4. Неорганічні п'єзоелектричні плівки

У мініатюрних *напівпровідникових сенсорах* п'єзоелектричний ефект є основним засобом перетворення механічної деформації в електричні сигнали і навпаки. Однак цей ефект застосовується тільки для перетворення змінних вхідних сигналів і не придатний для стаціонарних і повільно мінливих зовнішніх впливів.

Оскільки кремній сам по собі не має п'єзоелектричних властивостей, п'єзоприладам на його основі такі властивості надають за допомогою нанесення на кремній кристалічних шарів п'єзоматеріалів. Для цього найчастіше використовують такі матеріали: оксид цинку (ZnO), нітрид алюмінію (AlN) і цирконат-титанат свинцю (PZT = $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$). Для побудови звичайних п'єзоелектричних сенсорів застосовують переважно ті самі матеріали.

Оксид цинку має не тільки п'єзоелектричні властивості, він також є й піроелектриком. Оксид цинку часто використовують для побудови ультразвукових акустичних елементів, пристроїв на ПАХ, мікроваг і т. д. Основною перевагою оксиду цинку є проста технологія. Плівки ZnO часто наносять на кремній методом напилювання.

Нітрид алюмінію вважається відмінним п'єзоелектричним матеріалом завдяки високій акустичній провідності та стійкості як

до вологості, так і до високої температури. Його п'єзоелектричний коефіцієнт трохи нижчий, ніж в оксиду цинку, але вищий, ніж у інших тонкоплівкових п'єзоматеріалів, за винятком п'єзокераміки. Акустичні властивості нітриду алюмінію дозволяють використовувати його в гігагерцовому частотному діапазоні. Тонкі плівки з AlN зазвичай виготовляють за технології хімічного осадження з газової фази або методом реактивної епітаксії. Недоліком цих способів є висока температура нагрівання підкладки (до 1300 °C).

Тонкі плівки з PZT мають набагато більший п'єзоелектричний коефіцієнт, ніж AlN і ZnO, що робить їх перспективними для використання в сенсорах. Для формування п'єзоелектричних шарів з PZT існує велика кількість методів, серед яких можна назвати електропроменеве розпорошення, радіочастотне напилювання, іонне осадження, епітаксійне вирощування, магнетронне напилювання, лазерне розпорошення і золь-гелеву технологію.

3.1.5. П'єзоелектричні композити

Об'єднання п'єзоелектричної кераміки й полімерів для формування композитів використовує м'якість полімерної фази порівняно з жорсткістю п'єзокераміки. У композиті відповідної геометрії п'єзовідгук посилюється.

Класифікація композитів за симетрією та теоретичний розгляд ефектів у композитних матеріалах подано у підрозділі 4.5. Серед п'єзоелектричних композитів найбільш широко використовують 3-1 композити – керамічні стрижні, поляризовані за довжиною і вміщені у полімерну матрицю. На додаток до впливу передавання напруги від м'якого полімера до жорсткої кераміки полімерна матриця має перевагу в скороченні перехресних перешкод між елементами. Крім того, композит сприяє значному зменшенню акустичного імпедансу.

Акустичний імпеданс п'єзоматеріалу є важливим параметром під час оцінки поширення акустичних хвиль через інтерфейси між різними середовищами. За аналогією з електричним опором, передавання акустичної енергії з одного середовища в інше максимальне тоді, коли збігається їх акустичний імпеданс. Чим більша різниця між акустичними імпедансами, тим більшою буде частка акустичних хвиль, які віддзеркалюються в інтерфейсі.

Акустичний імпеданс особливо важливий для таких п'єзоелектричних пристроїв, як ультразвукові датчики та випромінювачі для роботи у повітрі та рідині. Використання п'єзокерамічно-полі-

мерних композитів дає змогу поліпшити узгодження імпедансів п'єзоелемента і середовища.

Композити застосовують в ультразвуковій медичній томографії і в гідрофонах. Коефіцієнт ефективності гідрофона збільшується на два порядки порівняно зі складовими композиту.

3.1.6. Релаксорні матеріали (релаксори)

Релаксорні матеріали вигідно відрізняються від звичайних сегнетоелектричних п'єзоматеріалів – в них немає гістерезису в залежності «деформація–електричне поле». Релаксори – це сегнетоелектрики із невпорядкованою структурою, що характеризуються розмитим температурним максимумом $\epsilon(T)$ в околі фазового переходу. Сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом (завдяки флуктуаціям у складі) були відомі й раніше – вони були просто твердими розчинами з неоднорідним розподілом структурних іонів і не мали значних особливостей (наприклад, такими є тверді розчини $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ або $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$).

Однак у деяких сегнетоелектричних композиціях спостерігається винятковий випадок розмитого фазового переходу, який називають **релаксорним**. Розмитість $\epsilon(T)$ у релаксорах зумовлена не випадковим розподілом структурних компонентів, а фундаментальними властивостями структури. Відмінною рисою релаксорів є надзвичайне «пом'якшення» діелектричних, оптичних і пружних властивостей в широкому діапазоні температур (інші сегнетоелектрики мають такі особливості тільки у вузькому температурному інтервалі в околі точки Кюрі).

Релаксорні сегнетоелектрики (релаксори) характеризуються дуже високою діелектричною проникністю ($\epsilon = 10^4 \dots 10^5$). Відповідно, релаксори демонструють унікальні технічні характеристики і перспективні для застосування у багатьох електронних пристроях насамперед як конденсаторні матеріали, тому що їх велике значення ϵ зберігається у значному температурному діапазоні. Релаксори характеризуються також видатними електромеханічними, електрооптичними та акустооптичними параметрами.

Відомо, що і піроелектричний, і п'єзоелектричний ефекти діелектриків *пропорційні їх значенню ϵ* . У релаксорах ці ефекти виникають під дією прикладеного ззовні поля. Це визначає, що як піро-, так і п'єзоелектричний ефекти у релаксорів не є власними, а індуковані зовнішнім електричним полем. Індукований ефект

може бути таким, що він перевищує електромеханічні ефекти звичайних п'єзоелектриків і тому релаксорні електромеханічні приводи перспективні (і вже використовуються) у мікропозиціонерах, мініатюрних ультразвукових моторах, для адаптивних механічних заслінок в мікротехнологіях тощо.

Перевагою релаксорних сегнетоелектричних матеріалів є те, що вони **безгістerezисні**, а саме такі електромеханічні приводи їм потрібні в мікромеханіці (мікро-драйвери), зокрема в діапазоні НВЧ – для мікромеханічного керування параметрами фільтрів і фазообертачів.

Важливим параметром більшості згаданих електронних пристроїв є їх *швидкодія*. Оскільки основні параметри піро-, п'єзо- та оптичних релаксорних перетворювачів залежать від значення ε , то очевидно, що швидкість реагування релаксованого пристрою визначається частотною дисперсією діелектричної проникності, тобто характеристикою $\varepsilon(\nu)$. Оцінювання обмежень у швидкості роботи релаксорних електронних пристроїв на основі вивчення частотної дисперсії ε релаксорів показала їх спроможність реагувати в об'ємних пристроях до частоти порядку мегагерца, а у плівках – до десятків мегагерц. Це визначається тим, що релаксорна поведінка неупорядкованих сегнетоелектриків зумовлена домінуючим внеском у діелектричну проникність релаксорів, пов'язаним з електромеханічним зв'язком полярних кластерів у таких матеріалах.

Класичний піроефект можливий тільки у 10 класах полярних кристалів, що мають полярну вісь (в піроелектричних класах). У релаксорах – центросиметричних діелектриках – спонтанної поляризації немає, однак за умови прикладного ззовні електричного поля (поля зміщення, E_b) релаксор набуває індукованої поляризації P_i , яка може бути дуже великою за великого значення ε : $P_i \approx \varepsilon_0 \varepsilon E_b$. Ця поляризація *створює в діелектрику полярну вісь*, і, таким чином, під впливом поля E_b нейтральний діелектрик набуває властивості «полярного»: він здатний створювати як піро-, так і п'єзоефект – вони індуковані електричним полем.

Порівняємо індуковану поляризацію відомого пара електрика $(\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})\text{TiO}_3$, що має досить велику проникність $\varepsilon \sim 4000$ (звичайно він позначається як BST), і поляризацію одного з найбільш вивчених релаксорів $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, який позначається як PMN (рис. 3.14). Видно, що індукована поляризація в PMN у декілька разів перевищує таку саму поляризацію у BST.

Зазначимо, що у релаксорах значення індукованої поляризації P_i суттєво змінюється із температурою, як показано на рис. 3.15.

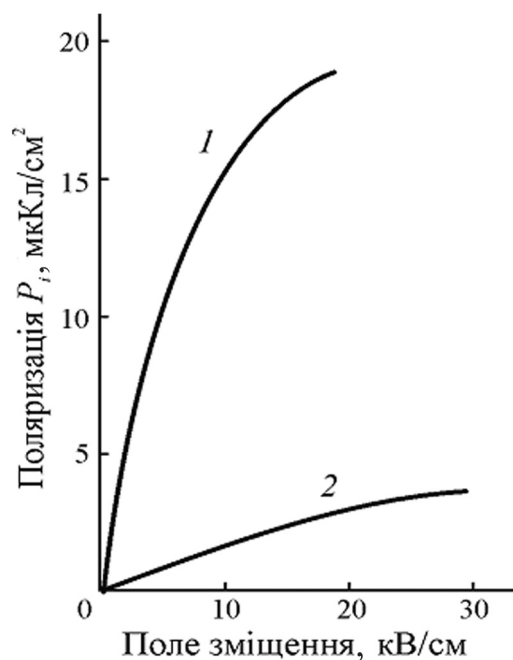


Рис. 3.14. Електрично індукована поляризація P_i : 1 – у релаксорі PMN; 2 – у параелектрику BST.

Саме ця зміна $P_i(T)$ і забезпечує штучний електроіндукований пірокоефіцієнт: $\gamma_b = \partial P_b / \partial T$.

Електромеханічні властивості релаксорів вказують на їх «гігантську» електрострикцію, тобто на квадратичну залежність деформації релаксора x від прикладеного до нього електричного поля E :

$$x = RE^2,$$

де R – коефіцієнт електрострикції, що суттєво залежить від діелектричної проникності, $R \sim \epsilon^2$. Зазвичай у кристалічних діелектриках, в яких значення $\epsilon = 4 \dots 10$, електрострикція дуже мала, але у релаксорів значення ϵ у тисячі разів більше, і тому електрострикція в них більша у мільйони разів, що й виправдує термін «гігантська».

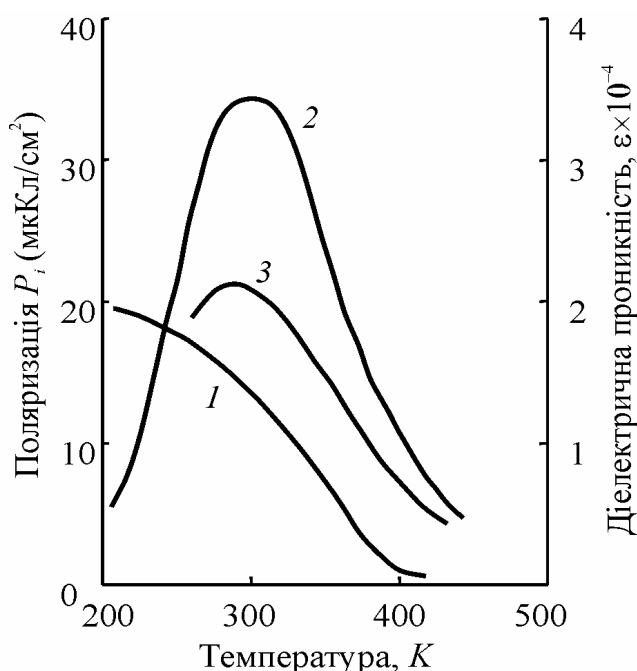


Рис. 3.15. Температурна залежність ϵ та P_i релаксора PMN отримана з піроелектричних досліджень: 1 – P_i у полі зміщення $E_b = 10$ кВ/см; 2 – діелектрична проникність ϵ у разі $E_b = 0$; 3 – діелектрична проникність ϵ_b у разі $E_b = 10$ кВ/см

Електрострикція зовні нагадує п'єзоелектричний ефект, однак «класичний» п'єзоефект можливий тільки у 20 класів полярних або полярно-нейтральних кристалів (п'єзоелектричних класів). Коли немає зовнішнього електричного поля зміщення, релаксори не мають п'єзоелектричного ефекту – лінійної залежності електричної поляризації P_i діелектрика від зовнішніх механічних напружень X .

Рівняння *прямого п'єзоефекту* $P = dX$, де d – п'єзомодуль, але електрострикція нагадує **обернений п'єзоефект**. Цей електро механічний ефект визначає, що деформація п'єзоелектрика x прямо пропорційна зовнішньому електричному полю: $x = dE$. Хоча *обернений п'єзоефект*, що описується цією формулою, подібний до електрострикції, але він *лінійний по полю*, тоді як електрострикція – *ефект квадратичний*. У цих умовах п'єзоефект можливий лише у нецентросиметричних діелектриках, тоді як електрострикція – ефект універсальний для всіх діелектриків.

Тим не менше, обидва ефекти споріднені, так що на основі електрострикції можна описати електроіндукований п'єзоефект. Електрострикція не залежить від знака поля, так що деформація x залежно від поля E характеризується параболою. Така залежність спостерігається як для параелектрика (крива 1, поле зміщення $E_{b,p}$), так і для релаксора (крива 2, поле зміщення $E_{b,r}$ на рис. 3.16).

Якщо використовуються відносно великі поля зміщення E_b (значно більші за змінне електричне поле E'), то псевдолінійний індукований «п'єзоелектричний ефект» можна трактувати як «лінеаризовану електрострикцію», як показано у додатковій системі координат $x' - E'$, рис. 3.16. Отже, штучний п'єзоефект у релаксорах виникає під дією зовнішнього поля E_b , причому ефективний п'єзомодуль d можна обчислити за формулою

$$d = 2Q\varepsilon_0^2\varepsilon^2E_b,$$

де Q – параметр матеріалу, що характеризує електрострикцію; ε_0 – електрична константа.

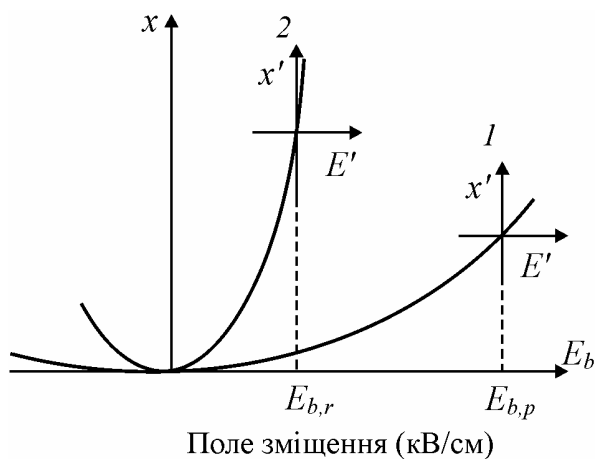


Рис. 3.16. Електрострикція в діелектриках з високою проникністю за умови, що поле зміщення виглядає як п'єзоелектричний ефект ($x' \sim E'$); $E_{b,r} < E_{b,p}$

У параелектриках поперечна компонента електроіндукованого п'єзомодуля d_{31} на два порядки менша від електроіндукованого п'єзомодуля d_{33} у релаксорі. Це означає, по-перше, що ефективний п'єзомодуль справді пропорційний квадрату діелектричної проникності діелектрика, а по-друге, що отриманий ефективний п'єзомодуль в релаксорах може значно перевищувати значення п'єзомодуля найкращих зразків сучасної п'єзокераміки, на основі звичайних сегнетоелектричних матеріалів типу PZT (ЦТС) (рис. 3.17). Рекордне значення деформації в електричному полі демонструє релаксорний кристал складу $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 4,5\% \text{ PbTiO}_3$ (PZN – 4,5 % PT). Деформація у ньому в 10 разів перевершує деформацію сегнетоп'єзокераміки PZT-8 і, на відміну від останньої, фактично не дає гістерезису. Але використання індукованого п'єзоефекту в релаксорах потребує прикладання до них зовнішнього поля (зміщення).

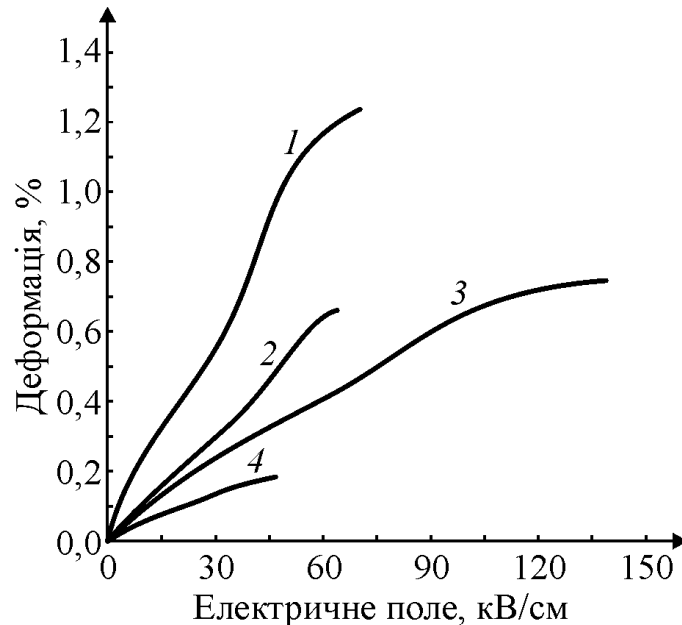


Рис. 3.17. Електрострикція у релаксорах: 1 – кристал PZN – 4,5 % PT; 2 – кристал PZN; 3 – кристал PMN – 24 % PT; 4 – сегнетоп'єзокераміка PZT-8

Зауважимо, що електроіндукований п'єзоелектричний ефект виникає відразу після прикладання поля зміщення і зникає відразу після вимикання цього поля, тобто це **керований п'єзоефект**, описаний у підрозділі 1.3.5. Швидкість керування залежить від інерційності поляризації релаксорів, яка визначається діелектричним спектром цих матеріалів.

Технічну привабливість релаксорів забезпечує саме механізм переорієнтації полярних кластерів зі значенням $\epsilon \approx 40\,000$, оскільки з цим механізмом поляризації пов'язані рекордно великі

п'єзоефекти, електричнокерований п'єзоефект та гігантська електрострикція. Мікрохвильова спектроскопія дозволяє визначити частотні обмеження технічного застосування релаксорів в електронних пристроях.

Від актюаторів, виготовлених з релаксорних матеріалів, що мають швидко забезпечувати кероване електричним полем механічне зміщення, не можна очікувати дуже високої швидкодії – вона обмежена геометричними розмірами актюатора (тобто його механічною інерцією), а у разі мікроактюаторів їх швидкодія обмежується дисперсією ϵ , що проявляється вже на частотах у сотні кілогерців.

Першими електрострикційними матеріалами, які отримали досить широке застосування, були тверді розчини $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) з умістом титанату свинцю близько 7 молярних часток. Кераміка такого складу має розмитий максимум діелектричної проникності, внаслідок чого в досить широкому інтервалі температур зберігаються високі значення електрострикційних коефіцієнтів.

Згодом з'явилися повідомлення про можливість отримання ще більш високих значень електроіндукованого п'єзомодуля, наприклад для релаксорної кераміки $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN–PSN). В останні роки, у зв'язку з пошуком безсвинцевих функціональних матеріалів повідомлялося також про високі значення електрострикційних параметрів у багат шарових структур, виготовлених з кераміки на основі $\text{BaTiO}_3\text{--BaSnO}_3$, яку традиційно використовують для виготовлення конденсаторів, вона має розмитий максимум діелектричної проникності за кімнатної температури. Максимальні значення діелектричної проникності становлять більш як 30 000.

Одним із найважливіших досягнень останнього десятиліття є відкриття гігантської п'єзочутливості у **монокристалів** твердих розчинів сегнетоелектриків–релаксоров $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN–PT) і $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PZN–PT, рис. 3.17). У цих кристалах отримані значення п'єзоелектричних коефіцієнтів d_{33} більші за 1500...2000 пКл/Н, що в кілька разів вище, ніж у кращої сучасної п'єзокераміки. Значення коефіцієнта електро механічного зв'язку деяких зрізів таких кристалів сягає $k = 0,96$, а деформація в електричному полі перевищує 1 % (тоді як у звичайній сегнето п'єзокераміці деформація може сягати лише 0,2 %).

Настільки великі значення п'єзоефектів поряд з високими значеннями коефіцієнтів електромеханічного зв'язку відкрива-

ють широкі перспективи використанню монокристалів у системах високоточного позиціонування, гідроакустики та ультразвукової медичної діагностики.

Як і в найбільш ефективних сучасних п'єзокерамічних системах, високі п'єзоелектричні властивості у системах PMN–PT і PZN–PT спостерігаються саме у морфотропній межі, що розділяє ромбоєдричну і тетрагональну фази на фазовій (x,T) -діаграмі (подібно до рис. 3.8). Значно вищі п'єзовластивості кристалів, порівняно з керамікою, пов'язують з тим, що у кристалах електричне поле E можна прикладати у певних кристалографічних напрямках (наприклад, уздовж осі $[001]$). Попри те, що полярна вісь у релаксорних кристалів, що належать до морфотропної межі, лежить уздовж напрямку $[111]$, екстремум п'єзовластивостей спостерігається для поляризації саме вздовж напрямку $[001]$. Можливо, що включення поля вздовж напрямку $[001]$ у ромбоєдричних кристалах індукує обертання вектора поляризації в (110) площині з ромбоєдричної (R) у тетрагональну (T) фазу через проміжну третю фазу, наприклад моноклінну (M) фазу.

Резюме

1. Для широкого застосування в електроніці та приладобудуванні розроблено чимало п'єзоелектриків різної структури: кристали, кераміку, полімерні матеріали, плівки, композити.

2. Одним із найважливіших п'єзоелектричних кристалів є кварц, в якому поєднуються висока механічна добротність ($Q_m \sim 10^7$) із термостабільністю резонансної частоти в експлуатаційних інтервалах температур.

3. У сучасній електроніці широко застосовують п'єзоелектричні кристали ніобіту і танталату літію, а також кристали лангаситу, унікальні характеристики яких забезпечують реалізацію акустоелектронних пристроїв.

4. Важливе історичне і наукове значення має сегнетова сіль – родоначалник сегнетоелектриків і рекордсмен за високим значенням п'єзомодуля. Попри те, ще й досі мають прикладне значення п'єзоелектричні кристали групи дигідрофосфату калію – KDP і ADP, на тепер їх найбільше застосовують у квантовій і нелінійній оптиці.

5. П'єзокераміка – найважливіший матеріал для сучасних п'єзоелектричних пристроїв. Щоб задовольнити потреби техніки розроблено десятки композицій п'єзокераміки з різним набором параметрів, що забезпечують:

– перетворювачі механічних коливань середовища в електричні сигнали;

– перетворювачі електричних сигналів у пружні хвилі або у механічні переміщення;

– пристрої, в яких використовують електромеханічний *резонанс*.

6. Полімерні п'єзоелектричні плівки типу PVDF (та відповідні сополімери) характеризуються простою технологією, низьким акустичним імпедансом, їх широко застосовують у п'єзоелектричних полімерних датчиках та багатьох інших пристроях.

7. Натепер велике значення набувають *електрострикційні матеріали*, що відрізняються від п'єзоелектричних матеріалів відсутністю гістерезису в залежності «деформація–електричне поле», це сегнетоелектрики із неупорядкованою структурою (*релаксори*), що характеризуються розмитим температурним максимумом $\epsilon(T)$ в околі фазового переходу і рекордно великим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку. Електрично керована деформація у релаксорах може перевищувати 1 %.

3.2. Прямий п'єзоэффект в електроніці

Урахування реальних умов експлуатації, наприклад у режимах роботи акустичних або гідроакустичних пристроїв, акселераторів, датчиків сили і та ін., можливе лише у разі виконання конкретних інженерних розрахунків для оптимізації результату за конкретно заданих граничних умов. У п'єзоелектриках, використовуваних, наприклад, як приймачі акустичних сигналів, необхідно забезпечити високу чутливість за низького рівня шумів.

Якщо такі п'єзоприймачі застосовують у рідких середовищах, їх називають *гідрофонами*, а якщо у повітрі – *мікрофонами*. В електроніці, приладобудуванні, у медичній техніці подібні використання п'єзоелектриків можна узагальнити таким поняттям, як *п'єзоелектричні сенсори*.

Існують різні інженерні підходи для порівняння п'єзоелектричних матеріалів. Для оцінювання придатності п'єзоелектрика як сенсорного матеріалу часто використовують такий *коефіцієнт якості*:

$$\frac{d_{i\mu}}{\sqrt{\epsilon_{i\mu}}} = K_{\text{пр}},$$

де параметр $K_{\text{пр}}$ характеризує ефективність у режимі приймання, тобто для перетворення механічної енергії в електричну. Взявши за одиницю $K_{\text{пр}}$ найвідоміший п'єзоелектрик – кварц, можна помі-

тити, що значення $K_{\text{пр}}$ для п'єзокераміки у чотири–шість разів вищі, ніж для кварцу, для кристала ніобату літію – у вісім разів вище, для полімерної плівки PVDF – у 12 разів вище, а для сегнетової солі – у 25 разів. Цими даними варто керуватися під час конструювання і застосування п'єзоелектричних приймачів (датчиків або сенсорів).

У п'єзосенсорах використовується прямий п'єзоефект. Найбільш зручними параметрами для оцінювання сенсорної можливості тих чи інших п'єзоелектриків є п'єзомодулі g та h .

Раніше прямий п'єзоефект розглядався в ідеалізованих граничних умовах, де п'єзомодуль g_{nj} є відношенням п'єзоелектричної константи d_{nj} до діелектричної проникності ϵ_{nj} :

$$g_{nj} = \frac{d_{nj}}{\epsilon_{nj}},$$

він характеризує електричну напруженість E , що виникає у п'єзоелектрику, на одиницю прикладеного тиску X . Тому й розмірність g буде така:

$$[\text{вольт/метр:ньютон/метр}^2 = \text{В}\cdot\text{м/Н}].$$

Інший п'єзоекоєфіцієнт, h , може бути визначений також як добуток коефіцієнта g на відповідний модуль Юнга для певної осі кристала; відповідно, розмірність h буде [В/м].

П'єзоелектричні кристали є прямими перетворювачами механічної енергії в електричну. Ефективність такого перетворення може бути виражена через механоелектричний коефіцієнт зв'язку $K_{\text{ме}}$, квадрат котрого дорівнює добутку п'єзомодулів g і h :

$$K_{\text{ме}}^2 = d_{ik} h_{ik}.$$

Названі коефіцієнти є важливими характеристиками для випадків, коли потрібно забезпечувати високу ефективність передавання енергії, наприклад в акустичних і ультразвукових сенсорах.

Значення заряду Q , генерованого на поверхні п'єзоелектричного перетворювача, пропорційне силі F , яка діє, наприклад, у напрямку осі x :

$$Q_x = d_{lx} F_x.$$

Пластинка п'єзоелектрика з нанесеними на неї електродами є конденсатором з ємністю C . Напругу V на цьому конденсаторі знаходять за виразом

$$V = \frac{Q_x}{C} = \frac{d_{lx} F_x}{C}.$$

У свою чергу, ємність може бути виражена через діелектричну проникність ϵ , поверхню електрода S і товщину кристала l (враховується тільки площа електродів, а не площа самого кристала, оскільки п'єзоіндукований заряд накопичується тільки на електродах):

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{l},$$

де ϵ_0 – електрична константа в СІ. Тоді вираз для електричної напруги на п'єзосенсорі набуде вигляду

$$V = \frac{d_{lx} F_x}{\epsilon\epsilon_0 S}.$$

3.2.1. Детектори механічного напруження та акселерометри

П'єзоелектричні сенсорні елементи можуть використовуватися або у простій пластинчатій формі, або у вигляді багат шарової структури, в якій окремі пластини з'єднуються разом за допомогою електродів, розміщених між ними. Наприклад, на рис. 3.18 показано двошаровий сенсор сили. Коли до цього датчика прикладається зовнішня сила, то одна з його частин розширюється, тоді як інша стискається, що призводить до подвоєння вихідного сигналу.

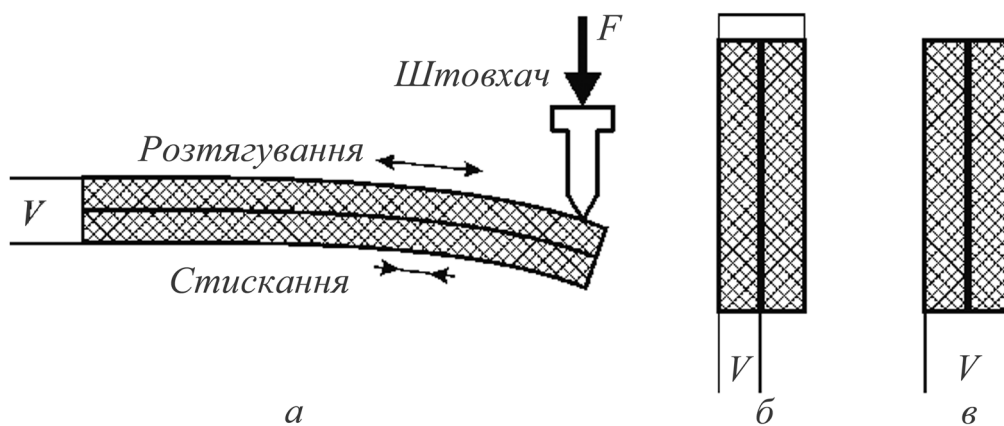


Рис. 3.18. Двошаровий (біморфний) п'єзоелектричний датчик сили:
 а – принципова конструкція; б – паралельне включення;
 в – послідовне включення

Подвійні сенсори можуть вмикатися паралельно або послідовно. П'єзоелектрик – це діелектрик, і тому п'єзосенсор має високий вихідний імпеданс. Для узгодження з подальшими електронними ланцюгами необхідно використовувати спеціальні інтерфейси, що являють собою перетворювачі заряду (струму) в напругу, або підсилювачі напруги, що мають високий вхідний опір.

Серед п'єзоелектричних матеріалів сукупність необхідних для сенсорів властивостей (велике відношення п'єзомодуля до діелектричної проникності) мають, наприклад, монокристали сульфату літію Li_2SO_4 , що часто застосовують у гідрофонах. П'єзоелектрик сульфат літію використовують також для головок детекторів в ультразвуковій дефектоскопії.

Для роботи у режимі приймання останнім часом розроблено високоефективні кристали тетраборату літію $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. У цьому кристалі за значення $\epsilon_{33} = 10$ відносно невеликий п'єзомодуль: $d_{33} = 34$ пКл/Н, однак значущий для гідрофонів модуль $g_{33} = 0,27$ В·м/Н більший, ніж для інших п'єзоелектриків. Для порівняння: п'єзомодуль широко застосовуваної поляризованої п'єзокераміки $d_{33} = 450$ пКл/Н (у 13 разів більший), але значущий для гідрофонів параметр $g_{33} = 0,03$ В·м/Н (у 10 разів менший, ніж тетраборату літію).

П'єзоелектричний ефект часто покладено в основу сенсорів вібрацій (в літаках, електрогенераторах та ін.) і сенсорів прискорень: **акселерометрів** (рис. 3.19). Такі сенсори працюють у частотному діапазоні 2 Гц...5 кГц. Вони характеризуються високим загасанням шумів, високою лінійністю і широким температурним діапазоном. Як чутливі елементи в них можуть застосовуватися кварцові кристали. Коли використовується п'єзоелектричний кристал, то його розміщують між кожухом та інерційною масою, на котру діє сила, пропорційна прискоренню.

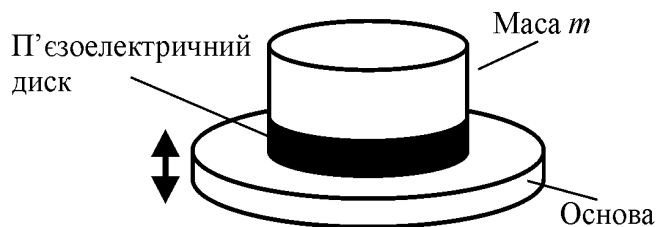


Рис. 3.19. Базова структура акселерометра

Проте в акселерометрах частіше використовують керамічні п'єзоелектричні матеріали, такі як титанат барію, титанат-цирконат свинцю (PZT) і метаніобат свинцю. Але конструктивно мікросенсори ґрунтуються на п'єзо-

керамічних плівках, що звичайно реалізуються на кремнії. Оскільки кремній не має п'єзоелектричних властивостей, то під час формування інтегрованих на кремнії мікросенсорів на кремнієву консольну балку наноситься тонка плівка з п'єзокераміки. Для поліпшення характеристик п'єзоелектричний сигнал посилюється мікроелектронною схемою, вбудованою в один і той самий корпус із п'єзоелектричним сенсором.

Натепер використання акустичних датчиків набагато ширше, ніж просто детектування вібрацій та звуку. Найбільшою популяр-

ністю нині користуються мікроваги й пристрої на поверхневих акустичних хвилях, реалізовані на принципі детектування механічних вібрацій у твердих тілах. Такі датчики використовують для вимірювання переміщень, визначення концентрацій компонентів, вимірювання механічної напруги, сили, температури тощо. Твердотільні детектори часто становлять основу більш складних сенсорів, наприклад хімічних аналізаторів, біологічних досліджень та ін. У хімічних і біологічних сенсорах акустичні канали, якими поширюються механічні хвилі, іноді покривають спеціальними сполуками, що вступають у реакцію тільки з досліджуваною речовиною. За характеристиками поширення поверхневих хвиль можна отримати необхідну інформацію про біологічні об'єкти або про хімічні складові на поверхні плівки.

Зіставлення порівняльної ефективності деяких п'єзоелектриків у режимі приймання показало високу ефективність сегнетової солі та композитних матеріалів, однак використання кристалів надвисокої чутливості (таких, як сегнетова сіль) обмежено їх низькою температурою Кюрі, малою міцністю і гігроскопічністю. Подібні недоліки (крім гігроскопічності) притаманні також і голчастим монокристалом сегнетоелектрика сульфойодиду сурми, проте ці кристали характеризуються високим п'єзоефектом за дії всебічного тиску і становлять значний інтерес як гідроакустичні приймачі звуку (гідрофонів).

Як один із матеріалів для гідрофонів застосовують композити на основі легованого сульфойодиду сурми з різними сполучними елементами. Відмінні характеристики мають п'єзоелектричні композитні матеріали спеціальної структури. Після перших зразків «PZT зі структурою корала» стали використовувати композити із тривимірним каркасом з п'єзокераміки, зануреним в епоксидну смолу або полісилоксановий каучук.

Нині розроблено також конструкції високочутливих широкоапертурних гідрофонів із плівковими робочими елементами, виготовленими з текстурованих двовимірним витягом або ж поляризацією в коронному розряді полімерів типу полівініліденфториду і сополімерів на його основі. Застосування високочутливих п'єзоприймачів дозволило домогтися значних успіхів у візуалізації ультразвукових полів, що за підвищення робочої частоти зондувальних пучків забезпечило значне зростання роздільної здатності, зокрема в разі використання методів акустичної голографії. Прогресивне розроблення п'єзоприймачів істотно сприяло широкому впровадженню у практику (зокрема в медичну) різних видів

ультразвукової дефектоскопії й акустичного емісійного аналізу, а також кардіографії й акустичної візуалізації внутрішніх органів. Це забезпечило різке підвищення можливостей медичної діагностики щодо запобігання складним випадкам.

П'єзоелектричні датчики застосовують у біомедичній техніці та «сенсоризації роботів», що інтенсивно розвиваються останнім часом. Увівши в середину кровоносної судини п'єзокатетер з оболонкою з поляризованого полівініліденфториду, вдалося реалізувати прецизійну діагностику стенозу клапанів, кардіоміопатію тощо. На основі полівініліденфториду розроблено поліфункціональний термотактильний датчик – «штучну шкіру» – для протезів і роботів. Під час використання таких датчиків у робототехніці порівняно легко перевищуються граничні характеристики біорецепторів. Багатоперспективні результати отримано під час лікування переломів кісток з обгортанням уламків кісток, що зрощуються, біморфною плівкою п'єзополімера; спостерігається різке прискорення росту остеонів у напрямку силових ліній п'єзоелектричного поля, що прискорює одужання пацієнта.

3.2.2. Акустичні сенсори для різних частотних діапазонів

Сенсори, що працюють у тому акустичному діапазоні, який сприймається людиною, зазвичай називають **мікрофонами**. Однак ця назва може вживатися і для детекторів ультразвукових та інфразвукових хвиль. По суті мікрофон є датчиком тиску, пристосованим для перетворення звукових хвиль в широкому спектральному діапазоні, з якого зазвичай виключені дуже низькі частоти (нижче декількох герц). Мікрофони зазвичай характеризуються кількома параметрами: чутливістю, направленістю, смугою частот, динамічним діапазоном, розмірами, вартістю тощо.

Важливою умовою використання мікрофонів є узгодження акустичних імпедансів середовища і пристрою. Акустичний імпеданс (англ. *impedance*) – комплексний опір – являє собою відношення амплітуд звукового тиску до об'ємної швидкості коливань. Це поняття вводиться для характеристики коливань акустичних систем – випромінювача чи приймача звуку. Акустичний опір в СІ вимірюється в $\text{Па}\cdot\text{с}/\text{м}^3$ (у літературі цю одиниця іноді називають «акустичний ом»). У випромінювальних системах від акустичного опору залежать потужність випромінювання, ККД та ін. Для приймачів звуку значення акустичного опору визначає умови узгодження із середовищем.

Для роботи в різних середовищах використовують різні конструкції акустичних сенсорів – мікрофонів і гідрофонів. Основна відмінність між звичайним датчиком тиску й акустичним перетворювачем полягає в тому, що останньому не доводиться вимірювати постійний тиск або тиск, що змінюється дуже повільно. Робочий частотний діапазон починається з декількох герців (іноді з десятків мілігерців), а закінчується поблизу декількох мегагерців для ультразвукових сенсорів, і навіть декількох гігагерців – для пристроїв, реалізованих на поверхневих акустичних хвилях.

Оскільки акустичні хвилі є механічними хвилями, то будь-який мікрофон або гідрофон має таку саму основну структуру, що і датчик тиску: до його складу входить діафрагма і перетворювач переміщень, що перетворює відхилення діафрагми в електричний сигнал. Тому всі акустичні перетворювачі відрізняються тільки конструкцією цих двох компонентів, хоча деякі з них можуть також включати додаткові компоненти, такі як звукопоглиначі, фокусувальні або відбивальні пристрої, лінзи та ін.

Найчастіше для виготовлення п'єзосенсорів використовують п'єзоелектричну кераміку, яка може працювати на достатньо високих частотах. П'єзоелектричні сенсори застосовують для перетворення ультразвукових хвиль, датчики також використовуються і в звуковому діапазоні, а п'єзоелектричні мікрофони – в різноманітній відеоапаратурі. Прикладами застосування п'єзоелектричних акустичних сенсорів є керовані голосом пристрої, а також медичні апарати для вимірювання кров'яного тиску.

Схему простого мікрофона показано на рис. 3.20. Він складається з п'єзоелектричного керамічного диска з двома електродами, нанесеними на нього з двох боків. Електроди з'єднуються з проводами або за допомогою струмопровідної епоксидної смоли, або методом пайки. Оскільки такі мікрофони мають дуже високий вихідний імпеданс, то їх треба підключати до підсилювача з високим вхідним імпедансом.

П'єзоелектричні плівки з полівініліденфториду (PVDF) і сополімерів використовували протягом багатьох років для виробництва звукознімачів для музичних інструментів. Одним із перших застосувань п'єзоплівки був звукознімач

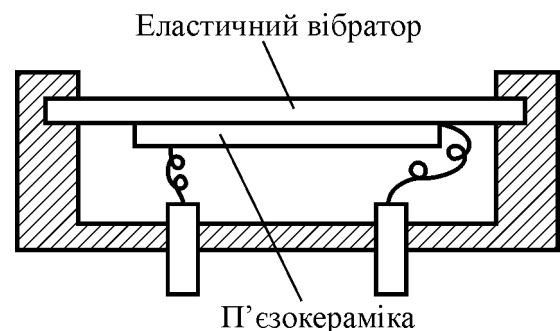


Рис. 3.20. П'єзоелектричний мікрофон

для скрипки. Згодом з'явилися звукознімачі для акустичних гітар. П'єзоелектричні звукознімачі мають дуже високу якість відтворення, і тому на їх основі було розроблено датчики вібрацій та акселерометри. Оскільки плівки PVDF мають дуже низьку добротність, у таких перетворювачів немає власного резонансу (як у керамічних звукознімачів), тому сигнали практично не спотворюються.

Значних успіхів досягнуто у створенні п'єзоелектричних композитних матеріалів високої гідростатичної чутливості. Серед них варто виокремити кераміки зі структурою «корала» (макрокомпозит), у яких керамічний каркас уміщено у полімерній матриці (епоксидній або полісилоксановій), що знижує ефективну діелектричну проникність. Макрокомпозитними також є інші матеріали для гідрофонів, створені на основі тонких стрижнів поляризованої кераміки, різними способами компонованих та розміщених у твердій полімерній матриці. Ці матеріали значно перевершують за чутливістю в режимі приймання не тільки звичайну п'єзокераміку, але й тетраборат літію.

Мікрокомпозитними матеріалами є п'єзоелектричні ситали – текстура голчастих мікрочастин тетраборату літію або кристаликів п'єзоелектрику фресноїту в склофазній матриці, отриманій швидким ствердінням розплаву в умовах різкого температурного градієнта. У п'єзоситах параметр $g_{33} = 0,1$ В·м/Н, якщо $\epsilon_{33} = 10$ і п'єзомодуль $d_{33} = 20$ пКл/Н.

Ще одним видом «гідрофонних» текстур є текстури поляризованих полімерів полівініліденфториду (PVDF), спільних полімерів (сополімерів) вініліденфториду, трифторетилену і вініліденціаніду-вінілацетату, що орієнтуються механічним розтяганням або спеціальною технологією зникнення розчинника у процесі плівкоутворення. Наприклад, у поляризованому PVDF $g_{33} = 0,25$ В·м/Н, якщо $\epsilon_{33} = 13$ і п'єзомодуль $d_{33} = 30$ пКл/Н.

3.2.3. П'єзоелектричні кабелі

Вібраційні та силові датчики, реалізовані у вигляді кабелів, будуються на основі п'єзоелектричного ефекту: під час стискання зовнішньої поверхні такого кабелю на його внутрішньому провіднику з'являється електричний сигнал. Використання п'єзоелектричних кабелів різноманітне – від моніторингу вібрацій лопатей компресорів у літакових двигунах турбінного типу і до виявлення шкідників у сховищах зерна і силосу. П'єзоелектричні кабелі також застосовують для аналізу потоку транспорту на автострадах – їх монтують

у дорожнє покриття перпендикулярно руху транспорту. Ці датчики реагують переважно на сили, спрямовані вздовж вертикальної осі.

Зазвичай п'єзоелектричний кабель складається з мідного кожуха, покритого шаром ізоляції, із зовнішнім діаметром близько 3 мм, щільно спресованого п'єзоелектричного керамічного порошку і внутрішнього мідного стрижня (рис. 3.21). Зазвичай кабель заварений з одного боку, а з другого приєднаний до 50-омного кабелю зв'язку.

Інший метод реалізації п'єзоелектричних кабелів полягає у використанні полімерної плівки з полівініліденфториду (PVDF) як одного з компонентів внутрішньої ізоляції мідного кабелю. Плівка з PVDF за

умови відповідного виготовлення має такі п'єзоелектричні властивості, які роблять можливою побудову на її основі чутливих елементів. Коли до кабелю прикладається механічна сила, то п'єзоелектрична плівка стискається і на її поверхнях утворюються електричні заряди протилежних знаків. Внутрішній мідний дріт і зовнішнє покриття кабелю використовуються як електроди, які збирають заряди. Вихідний сигнал пропорційний механічному напруженню, прикладеному до кабелю. Довгий кабель з тонким п'єзоелектричним ізоляційним шаром має порівняно низький вихідний імпеданс (600 пФ/м), що нехарактерно для п'єзоелектричних пристроїв.

Для додання кабелю п'єзоелектричних властивостей його чутливий компонент (керамічний порошок або полімерна плівка) мають пройти процедуру поляризації. Для цього кабель нагрівають до температури, близької до температури Кюрі, і для надання потрібної орієнтації доменам у порошок кераміки (або диполям у полімерній плівці) піддають впливу високої напруги, після чого охолоджують (висока напруга під час охолодження не відключається).

П'єзоелектричні кабелі мають досить широкий динамічний діапазон (більш як 200 дБ) і здатні відчувати навіть вібрації малої амплітуди (від дощу і граду), за цих умов вихідний сигнал зберігає лінійність навіть під час руху по дорозі важких вантажівок. Кабелі такого типу витримують тиск до 100 МПа і працюють у температурному діапазоні $-40...125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

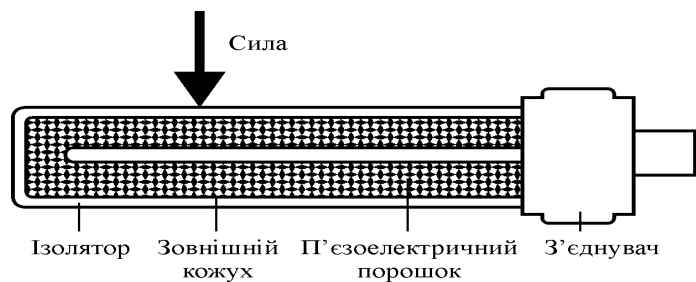


Рис. 3.21. Схема п'єзоелектричного кабелю

3.2.4. П'єзоелектричні генератори високої напруги

За допомогою прямого п'єзоелектричного ефекту можна легко досягти високої напруги і значної потужності. Напруга, що генерується у п'єзоелектричних керамічних елементах, може бути досить високою для створення іскри, досить сильної, щоб запалити, наприклад, газ. Важливою перевагою п'єзоелектричної системи запалювання є те, що вона набагато менша порівняно з іншими системами (від батареї або електричної мережі).

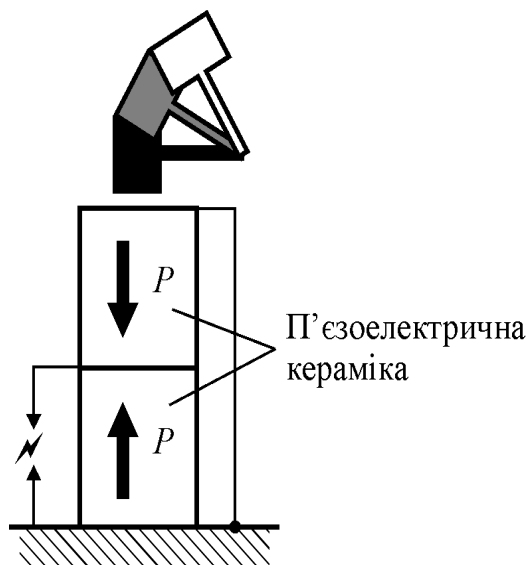


Рис. 3.22. Принципова схема п'єзоелектричної системи запалювання

Основні елементи п'єзоелектричної системи запалювання показано на рис. 3.22. Зазвичай два п'єзоелектричні циліндри складають так, щоб вони працювали паралельно. Використовуючи п'єзоелектричні керамічні циліндри діаметром приблизно 10 мм і довжиною близько 15 мм, можна отримати електричні імпульси 15...25 кВт, що тривають 40...60 мкс з електричною енергією 10...20 МВт.

Системи запалювання на основі аналогічних циліндрів широко застосовують у військових та комерційних приладах. Запальнички для сигарет мають ще менші керамічні циліндри – діаметром близько 3...5 мм і довжиною 5...8 мм.

3.2.5. П'єзоелектричні енергетичні пристрої

Як відомо, за допомогою прямого п'єзоефекту механічні коливання перетворюються в електричні сигнали, які зручно аналізувати, змінювати, підсилювати тощо. Одні п'єзоперетворювачі енергії традиційні й загальновідомі, другі вже впроваджуються в електронні пристрої, а треті перебувають у стадії лабораторних експериментів. Наприклад, без п'єзоадаптерів і телефонів важко уявити сучасну електронну та радіоапаратуру. Ці елементи, різні за конструкцією, що використовують як п'єзокераміку, так і монокристали, десятки років застосовують як у побутовий, так і в спеціальній радіoeлектроніці. Так само широко ввійшли в побутову апаратуру п'єзозапальнички, п'єзосигналізатори й інші п'єзоприлади.

Між тим п'єзопереворювачі цікаві також як енергетичні прилади. Вже відомі експерименти з отримання (з використанням п'єзоефекту) електричної енергії, наприклад за рахунок енергії морських хвиль. Як механоелектричний перетворювач енергії у цьому разі застосовують багат шарову тонку полімерну плівку (типу PVDF) площею сотні квадратних метрів. У модельному експерименті з одиничного 100-шарового неоптимізованого пакетного модуля площею 30 м² за частоти генерованого електричного струму 0,1 Гц було отримано енергію 33 Вт/м², що відповідає ККД усього 10⁻³ % (дані Тейлора). Із досягненням ККД 0,03 % вартість однієї кіловат-години енергії «затоплених» п'єзогенераторів зрівняється з вартістю однієї кіловат-години на звичайних ТЕС і АЕС, якщо вартість системи генераторів-перетворювачів і комутації не перевищуватиме традиційної. Це свідчить про істотну перспективність виходу п'єзоелектричних матеріалів у «макроенергетику», що використовує як енергію океанських припливів, так і енергію вітру.

Після переходу від полімерних п'єзоелектриків до композитних матеріалів (з оптимальними характеристиками) з'явилась можливість значно підвищити ККД подібних систем, зокрема з найбільшим коефіцієнтом електро механічного зв'язку обраного виду коливань піддатливої поляризованої полімерної матриці з орієнтованими кристалами п'єзоелектричного наповнювача. Проводилися також експерименти із застосуванням плівки PVDF для зануреної в морську воду п'єзоелектричної припливної хвильової електростанції потужністю 1 МВт, для якої очікується зменшення вартості електроенергії порівняно з тепловими електростанціями.

Успішно досліджені імплантовані в людське тіло плівкові конвертери, що перетворюють механічну енергію дихання в електричну енергію, наприклад для приводу безупинно діючого дозатора інсуліну й т. ін.

3.2.6. П'єзокомпозитні гасителі вібрацій (демпфери)

Важливим сучасним застосуванням п'єзоелектричних композитів є пасивні гасники механічних вібрацій. Об'єкт, що вібрує, має бути пружно пов'язаний з п'єзоелектриком, утворюючи єдину систему. Тоді вібрація передається на п'єзоелектричний матеріал і механічна коливальна енергія перетворюється в електричну завдяки прямому п'єзоелектричному ефекту – виникає змінна електрична напруга. Однак якщо п'єзоелектричний матеріал електрично

розімкнений або перебуває в умовах короткого замикання, то породжені в ньому зміни енергії повертаються назад в коливальну систему без втрат енергії. Продовжується безперервна вібрація.

Для загасання вібрацій у коливальну систему вводять резистивний матеріал, наприклад вуглець, як показано на рис. 3.23. Оскільки кераміка жорстка і крихка, безпосередньо її важко поєднати з механічною системою, тому використовують еластичні та гнучкі композити: на основі полімеру, у який включено частинки кераміки і сажі, що забезпечує потрібну електропровідність.

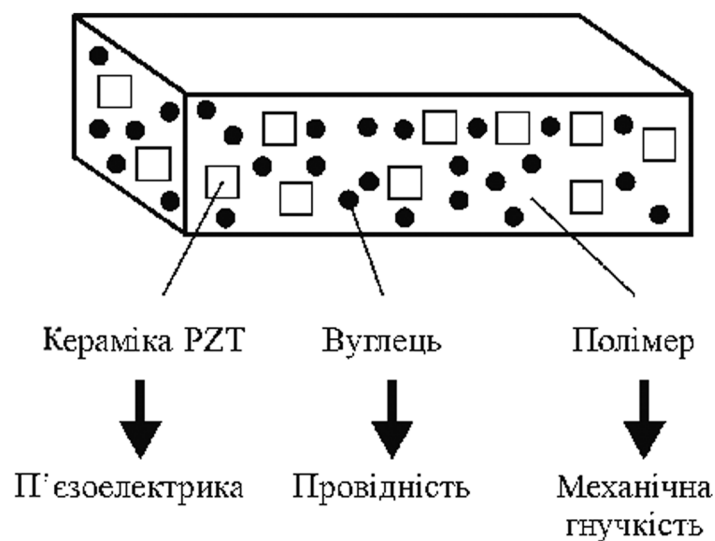


Рис. 3.23. Приклад п'єзокомпозиту, призначеного для загасання вібрацій

Коли у вібруючу систему з п'єзоелектриком включено резистивний матеріал, то електрична енергія, отримана п'єзоелектриком за рахунок вібрацій, перетворюється у теплову енергію завдяки джоулевому нагріву резисторного матеріалу – таким чином енергія механічних вібрацій швидко перетворюється п'єзоелектриком і резистором у теплоту і вібрації швидко загасають. У простій моделі цю систему можна моделювати опором R , ємністю п'єзоелектричного матеріалу C і частотою коливань f . Тоді для максимального загасання вібрацій резистор має бути підібраний так, щоб виконувалась рівність імпедансів: $R = 1/2\pi fC$.

П'єзоелектричні демпфери використовують не лише в авіації (особливо у гелікоптерах) й у промисловості, але й у побутовій техніці (демпфірування вібрацій гірських лиж).

Резюме

1. У п'єзосенсорах використовується **прямий п'єзоефект**. Найбільш зручними параметрами для оцінювання сенсорної можливості тих чи інших п'єзоелектриків використовують п'єзомодуль g (який характеризує електричну напруженість, що виникає у п'єзоелектрику, на одиницю прикладеного тиску) і п'єзомодуль h (електричну напруженість на одиницю деформації).

2. В електроніці, приладобудуванні, у медичній техніці подібні використання п'єзоелектриків можна узагальнити таким поняттям, як *п'єзоелектричні сенсори*. Їх чутливість тим вища, чим більший п'єзомодуль і чим менша діелектрична проникність.

3. П'єзоприймачі, що застосовують у рідких середовищах, називають *гідрофонами*, п'єзоприймачі, що застосовують у повітрі, називають *мікрофонами*. Вони здатні працювати у дуже широкому діапазоні частот – від герців до гігагерців.

4. Твердотільні та полімерні п'єзодетектори використовуються в акселерометрах, дефектоскопах також вони є основою більш складних сенсорів, наприклад хімічних аналізаторів. П'єзоелектричні датчики застосовують у біомедичній техніці та для «сенсоризації роботів», що інтенсивно розвивається останнім часом.

5. На основі прямого п'єзоефекту створені й широко застосовуються імпульсні генератори високої напруги, що генерують досить потужний електричний розряд (іскри).

6. Принцип механічного демпфірування: 1) вібрація передається на п'єзоелектричний матеріал; 2) коливальна енергія перетворюється в електричну енергію за допомогою п'єзоелектричного ефекту; 3) включений у композит резистивний матеріал перетворює електрику в джоулеву теплоту; 4) електрична енергія не може перетворитися назад в механічну енергію і вібрації загасають; 5) демпфірування відбувається найбільш швидко, коли резистор підбирають за умови узгодження імпедансу $R = 1/2\pi fC$.

3.3. Обернений п'єзоефект у п'єзоелектроніці

Обернений п'єзоефект застосовують для перетворення електричної енергії у механічну, здебільшого – для *генерації* звуку та ультразвуку в рідкому або повітряному середовищі. Інколи п'єзоелектрики використовують також і в контакті з твердою речовиною, в якій за допомогою п'єзоефекту збуджуються ультразвукові або гіперзвукові хвилі. Крім того, обернений п'єзоефект є фізичною основою п'єзоелектричних приводів – *актюаторів* та *двигунів*.

3.3.1. П'єзокерамічні перетворювачі енергії

Перетворювачі залежно від діапазону частот розділяють на чотири види:

- **звукові** (нижче частоти 20 кГц) – зумери, вібратори, телефонні мікрофони, високочастотні гучномовці, сирени і под.;

- **ультразвукові технологічні** – високоінтенсивні випромінювачі для зварювання та різання, мийки й очищення матеріалів, датчики рівня рідини, дисперсійні розпилювачі, генератори туману, інгалятори, зволожувачі повітря;

- **ультразвукові вимірники відстані** у повітряному середовищі, що використовуються в автотракторній техніці, в сенсорах наявності та руху в охоронних системах, як рівнеміри, як пристрої для дистанційного контролю та керування, у пристроях відлякування птахів, звірів і сільськогосподарських шкідників тощо;

- **високочастотні ультразвукові** – обладнання для випробування матеріалів і неруйнівного контролю, діагностика в медицині та промисловості, лінії затримки тощо.

Як випромінювачі ультразвуку **в рідкому середовищі** застосовують переважно п'єзокераміку з високим коефіцієнтом електро-механічного зв'язку і великою механічною добротністю. Такі випромінювачі використовують в ультразвуковій гідролокації та в далекому зв'язку під водою.

Ультразвук широко застосовують у промисловості для очищення поверхні. Метод ультразвукового очищення полягає в утворенні в мийній рідині інтенсивних хвиль тиску, які за певної частоти створюють кавітацію, тобто утворюють мільйони мікроскопічних бульбашок. Ці бульбашки розбиваються об поверхню виробу і видаляють забруднення навіть у місцях, недоступних під час застосування інших методів.

Для випромінювачів пружних хвиль **у тверді середовища**, що працюють до діапазону надвисоких частот (НВЧ), тобто в діапазоні гіперзвуку, застосовують здебільшого тонкі плівки п'єзонапівпровідників (оксиду цинку, сульфїду кадмію або нітриду алюмінію). У деяких випадках у діапазоні НВЧ для генерації гіперзвуку використовують також дуже тонкі пластинки ніобату літію, отримувані іонним травленням.

Урахування реальних умов експлуатації, наприклад у режимах роботи гідроакустичних пристроїв, можливе лише з виконанням конкретних інженерних розрахунків для оптимізації результату за жорстко заданих граничних умов. Ефективність п'єзоперетворювача у режимі випромінювання, тобто для перетворення електричних сигналів у пружні хвилі, характеризує коефіцієнт якості:

$$\frac{d_{i\mu}}{s_{\lambda\mu}} = K_{\text{вип}}.$$

Характеризуючи випромінювальну здатність різних п'єзоелектриків, доцільно взяти за одиницю $K_{\text{вип}}$ найвідомішого п'єзоелектрика – кварцу, вважаючи саме для нього $K_{\text{вип}} = 1$. Тоді сегнетова сіль більше, ніж у 100 разів ефективніша від кварцу, а інші п'єзоелектрики перевершують кварц у 2...20 разів. Однак очевидно, що для випромінювачів ультразвуку в рідке середовище варто використовувати п'єзокераміку, оскільки сегнетова сіль розчинюється у воді та дуже крихка.

Якщо випромінювач – тонка плівка на поверхні твердого середовища, то, крім п'єзокераміки, доцільно використовувати нанесені випарюванням кристалічні плівки CdSe й інші п'єзоелектрики, технологію напилювання яких добре відпрацьовано в електроніці.

П'єзоелектричні випромінювачі звуку та ультразвуку є частиною п'єзоелектричних перетворювачів, використовуваних для випромінювання акустичних коливань передусім у рідкі й тверді середовища. Порівняння деяких п'єзоелектриків у режимі випромінювання за коефіцієнтом ефективності $d_{i\mu}/s_{\mu\lambda}$ показує безперечну перевагу п'єзокераміки як матеріалу для п'єзоелектричних випромінювачів. Розгорнуте зіставлення п'єзовипромінювачів за сукупними характеристиками дозволяє повніше оцінити п'єзоелектричні матеріали для випромінювачів щодо оптимальних умов їх використання.

Як додаткові критерії порівняння п'єзоматеріалів використовують **параметр випромінювання** $k^2/\text{tg}\delta$, що характеризує електромеханічний ККД перетворювачів, і **механічну добротність** Q_m ,

що визначає акустомеханічний ККД випромінювача за заданого навантаження.

Кристали кварцу, дигідрофосфату амонію і сегнетової солі, що застосовувалися на ранніх етапах розвитку ультразвукової гідроакустичної техніки, натеper майже цілком витиснуті п'єзокерамікою, яка має вищу п'єзоелектричну ефективність, стабільність характеристик і можливість промислового виготовлення з неї п'єзоелементів складної конструкції і великих розмірів. Для запобігання надмірному розігріванню потужних випромінювачів застосовують керамічні п'єзоелектрики з великою механічною добротністю і малими діелектричними втратами – різні марки кераміки PZT. Інтенсивність випромінювання може досягати декількох ватів на квадратний сантиметр за ККД 50...90 %.

Якщо потужність випромінювача невелика і його нагрівання незначне, у режимі приймання акустичних сигналів застосовують п'єзокераміку типу PZT з високими значеннями п'єзомодуля. Оцінюючи застосовність випромінювачів з п'єзокераміки для конкретних умов експлуатації, слід враховувати, що під час одноосьового стискання вздовж осі поляризації п'єзомодуль за тиску 10^8 Н/м² знижується на 30...70 %, а діелектрична проникність зростає на 5...60 %. Крім того, у полях понад 1 кВ/см варто враховувати нелінійну залежність ϵ_{im} , $\text{tg}\delta$ і d_{iu} від величини електричного поля.

П'єзоелектричні випромінювачі, вироблені з монокристалів, використовують у більш високочастотній області доки допускають обмеження щодо міцності (за частот понад 200 МГц товщина перетворювача-випромінювача становить кілька мікрометрів). У діапазоні НВЧ використовують п'єзоелектричні випромінювачі на основі високоомних п'єзонапівпровідників (із широкою електронною зоною). Застосування тонкого високоомного п'єзоелектрика, що працює на резонансній частоті поздовжніх або поперечних коливань, дозволяє досягати частот до 75 ГГц. П'єзоелектричні випромінювачі цих типів використовуються переважно в акустoeлектроніці – у пристроях, що працюють на ПАХ.

Одне з найбільш яскравих досягнень сучасної п'єзотехніки об'ємних хвиль – створення сканувального акустичного мікроскопа високої роздільної здатності. Це відкриває широкі перспективи неруйнівного контролю із субмікронними елементами (аж до нанометрових розмірів). Як погоджувальне середовище використовують рідкий гелій, в якому внаслідок майже нульового загасання можливе проходження гіперзвукових хвиль більше, ніж на 1 мм,

що дозволяє виконувати без ушкодження підповерхневе сканування кристалів мікросхем, які не витримують впливів пучків електронного мікроскопа, а також рентгенівського або оже-зонда.

3.3.2. П'єзоелектричні приводи (актюатори)

П'єзоелектричні актюатори належать до твердих актюаторів і подібні до актюаторів, оснований на магнітострикції, та на тепловому розширенні. Діапазон керованого переміщення у п'єзоактюаторів подібний, але порівняно з магнітними та тепловими актюаторами у разі застосування п'єзоелектриків значно покращується *точність переміщення*. Саме тому п'єзоелектричні актюатори застосовують у тунельному та атомно-силовому мікроскопах, що добре відомі високою (атомною) роздільною здатністю.

Другою перевагою п'єзоелектричних актюаторів є їх висока швидкість відгуку, – ця унікальна властивість разом із багатшаровою технологією розширює їх застосування. Основними недоліками п'єзоелектричних матеріалів є велика електрична напруга, мала деформація і гістерезис у залежності деформації від керуючого поля, тому значні зусилля розробників були спрямовані, поперше, на збільшення зміщення, і по-друге, на розробку безгістерезисних матеріалів, їх порівняння показано на рис. 3.24.

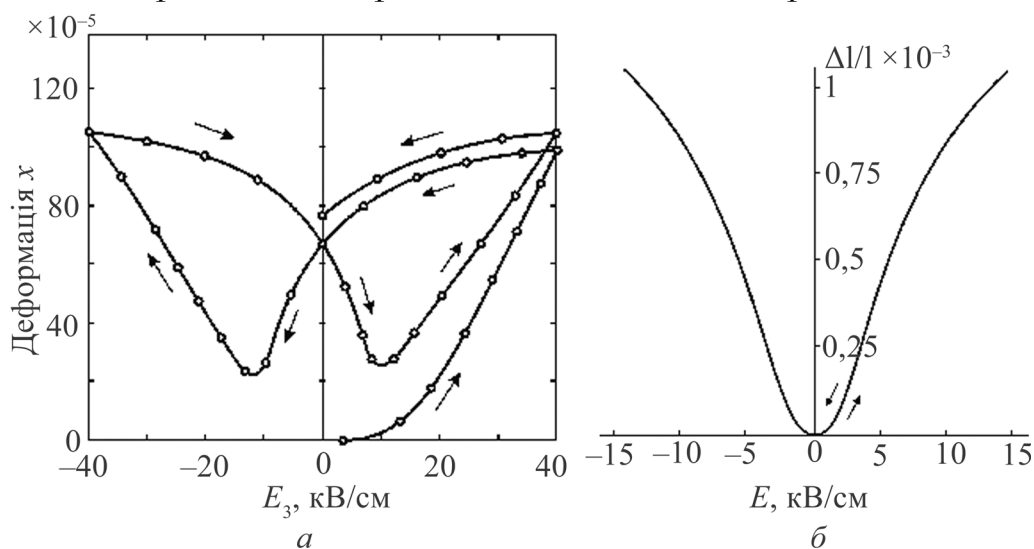


Рис. 3.24. Порівняння п'єзокерованої деформації в кераміці $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.57}\text{Ti}_{0.43})\text{O}_3$ (а) і в електрострикційному сегнеторексорному матеріалі PMN-PT (б)

П'єзоелектричні актюатори, крім високої точності та швидкодії, характеризуються також малою споживаною потужністю, тому їх широко використовують у фото- і рентгенолітографії для точного поєднання шаблонів; у медичній апаратурі (наприклад, для

точного подання інструмента під час мікрохірургічних та очних операцій); в оптичній та електронній мікроскопії для мікропереміщень предметного столика; у лазерній техніці.

П'єзоелектричні актюатори поділяють на три основні групи: осьові (де використовується п'єзомодуль d_{33}), поперечні (п'єзомодуль d_{31}) і вигинні (п'єзомодуль d_{31}).

Осьові й поперечні актюатори мають ще й загальну назву – **багатошарові пакетні**, оскільки вони набираються у пакет з декількох п'єзоелементів (дисків, стрижнів, пластин чи брусків). В осьовому актюаторі деформація відбувається у поздовжньому напрямку. Вони можуть розвивати значне зусилля (до 10 кН) в умовах керуючої напруги 1 кВ, але дають невелике переміщення. Такі актюатори також називають потужними. Принцип побудови осьового пакетного актюатора показано на рис. 3.25.

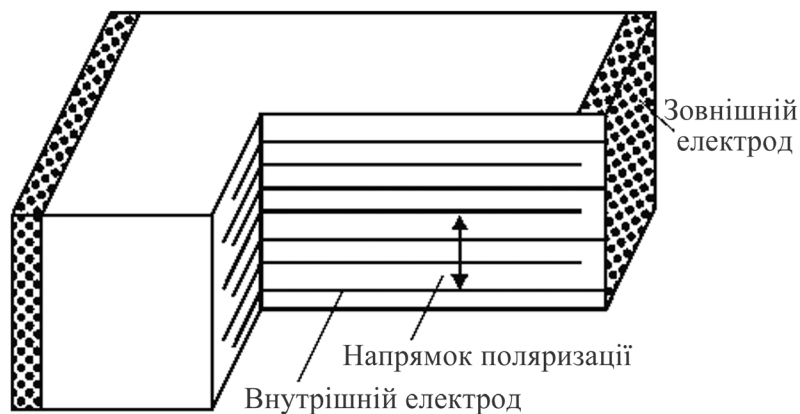


Рис. 3.25. Структура багатошарового актюатора

Значно більшу деформацію можна отримати у разі вигину п'єзоелектричної пластинки: окремої пластинки (мономорф), поєднаної з пасивною пружною пластиною (уніморф), двома зустрічно поляризованими керамічними пластинами (біморф) та декількома поляризованими п'єзопластинами (мультиморф) (рис. 3.26).

Вигинні актюатори (біморфи та ін.) розвивають невелику силу, але дають чимале переміщення (сотні мікронів). У цілому вигинні актюатори належать до групи малопотужних.

Однак натеper розроблено актюатори з новим типом пластинчастого біморфу. Металеві рамки забороняють поперечну деформацію і тому значно посилюють поздовжню деформацію («муні» актюатор, рис. 3.27). Такі актюатори можуть забезпечувати силу 1 Н за величиною зміщення більш як 1 мм.

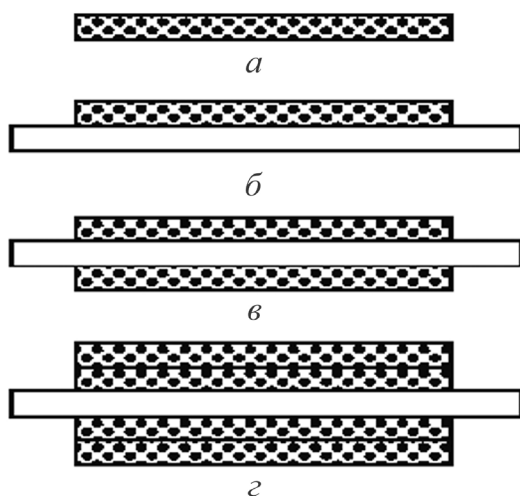


Рис. 3.26. Різні типи вигинних актюаторів: *a* – мономорф; *б* – уніморф; *в* – біморф; *г* – мультиморф

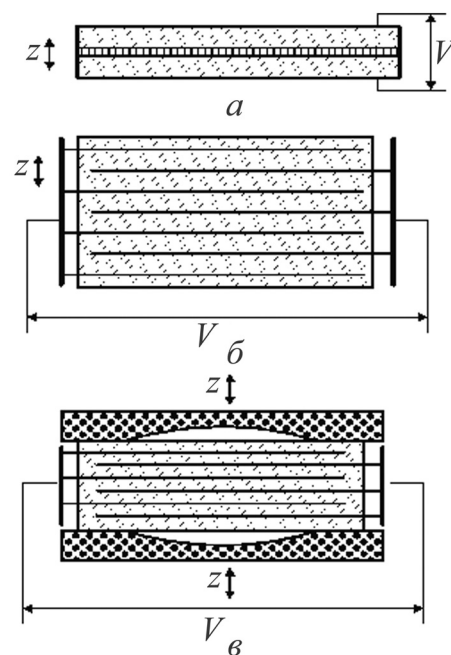


Рис. 3.27. Різні конструкції керамічних осьових актюаторів: *a* – одношаровий, *б* – багатошаровий, *в* – «муні»

Здобутком сучасної технології багатошарових п'єзoeлементів стали п'єзoeлектричні струминні принтери. Одну з принципових конструкцій елемента п'єзопринтера показано на рис. 3.28. Вони мають низьку вартість, працюють майже безшумно з відмінною можливістю відтворення кольору. Матриця мікротрубок цих принтерів забезпечує якісне зображення. Кожна трубка працює за принципом шприца, а його стискання (для вприскування чорнил) провадиться вигином п'єзоплівки.

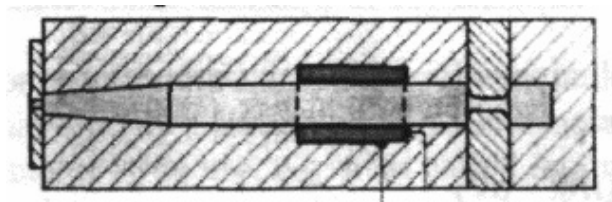


Рис. 3.28. Елемент п'єзoeлектричного струминного принтера

3.3.3. П'єзоелектричні мікропозиціонери

Важлива властивість діелектриків, що мають велику електро-стрикцію, – це можливість отримання електрично керованих механічних деформацій. Відносна деформація $\Delta l/l$ у сильних електричних полях у п'єзо- та електрострикційній кераміці може досягати 10^{-3} , причому електромеханічні елементи, зазвичай з'єднані в батареї для зниження керувальної напруги, можуть розвивати значні зусилля (до декількох тонн). Такі мікропозиціонери – пристрої з електрично керованим механічним зміщенням – використовують у системах оптичного зв'язку й оптичному приладобудуванні, оскільки електрично керовані механічні зрушення порівняні з оптичною довжиною хвилі або навіть її перевищують. Зокрема, вони незамінні для розроблення багатoelementних орбітальних телескопів з апертурою в десятки метрів.

На відміну від п'єзокераміки, в якій електромеханічна деформація відбувається з помітним гістерезисом (рис. 3.29, б), електрострикція у параелектриках не має гістерезису, а в сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом (рис. 3.29, б) деформація супроводжується незначним гістерезисом. При цьому останні вирізняються досить широким температурним діапазоном (параелектричний елемент стабільно працює тільки в разі стабілізації його температури).

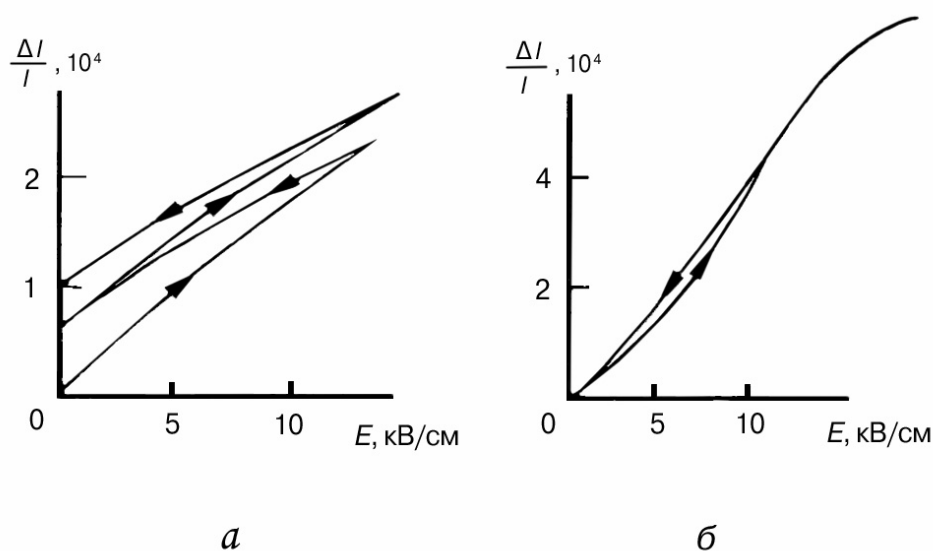


Рис. 3.29. Порівняння п'єзоелектричної деформації в сильному електричному полі в п'єзокераміці типу PZT (а) та електрострикційній кераміці з розмитим ФП (б)

3.3.4. П'єзоелектричні двигуни (мотори)

У п'єзоелектричних двигунах механічні коливання п'єзопластинок перетворюються в обертальний рух ротора, тобто ніяких дрових обмоток або магнітних полів у таких двигунах немає. Основний матеріал для п'єзодвигунів – поляризована п'єзокераміка. Місце контакту коливної керамічної пластини з обертовим ротором виконують з твердих матеріалів (металів або металоцераміки), стійких до зносу: від довговічності цього механічного контакту залежить термін служби п'єзодвигунів.

Перші ультразвукові п'єзоелектричні мотори були винайдені в Національному технічному університеті України «КПІ» В. В. Лавриненком. Згодом було розроблено різні двигуни: нереверсивні та реверсивні, з п'єзоелектричним пасивним ротором і активним статором, з п'єзоелектричним активним ротором і пасивним статором, з електричним збудженням коливань одного і двох типів тощо.

Найпростішу схему п'єзодвигуна зображено на рис. 3.30. П'єзокерамічний привід двигуна живиться змінною напругою на резонансній частоті п'єзоелемента, розміщеного у статорі пристрою. Дотичні напруження виникають в інтерфейсі між статором і ротором (за безпосереднього контакту). Ці напруження породжені еліптичним рухом поверхні статора і залежать від тертя в зоні контакту.

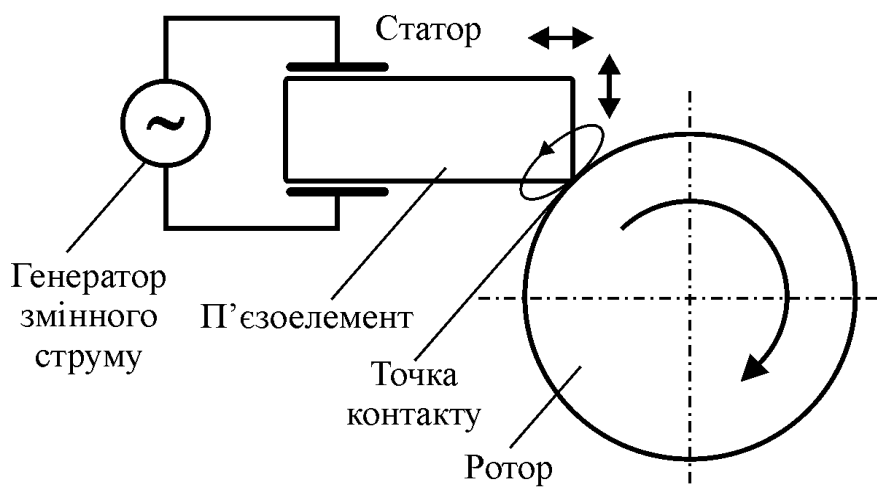


Рис. 3.30. Схема першого п'єзокерамічного двигуна В. В. Лавриненко

Натепер у «КПІ» виготовляють як високопотужні п'єзодвигуни, так і низькопотужні але високостабільні двигуни (з кутовою роздільною здатністю 0,1"…1,0") – це дозволяє створювати мікросистеми з унікальними технічними характеристиками. Побудовані на основі п'єзодвигунів маніпулятори для біологічних досліджень

з клітинами використовують у біотехнології, цитології, генній інженерії, репродуктивній біології та медицині, нейробіології, мікрофізіології тощо.

Схему п'єзодвигуна зображено на рис. 3.31. Вона включає кільцевий п'єзоелемент, вбудований у сталеву оболонку, на якій встановлено штовхачі, що впираються у внутрішню частину ротора. Під час підключення п'єзоелемента до джерела зовнішнього збудження в ньому виникають акустичні радіальні резонансні коливання. За рахунок резонансного узгодження радіальних частот п'єзоелемента та оболонки ці коливання фактично без ослаблення передаються у штовхачі, які фрикційно взаємодіють із ротором й обертають його.

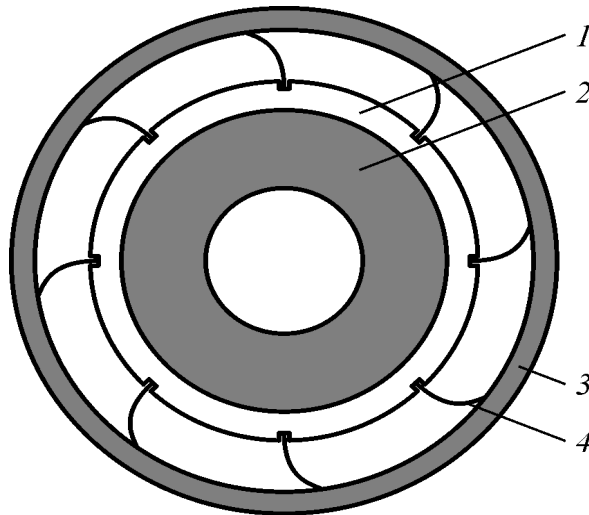


Рис. 3.31. Схема п'єзодвигуна зі складовим статором-осцилятором:
1 – тонка сталева оболонка-бандаж; 2 – кільцевий п'єзоелемент;
3 – ротор; 4 – штовхачі

П'єзоелемент зроблений із п'єзокераміки, оболонку виконано зі сталі. Штовхачі встановлені в пази оболонки і закріплені за допомогою компаунда на основі епоксидної смоли. Оскільки такий компаунд є хорошим звукопровідним матеріалом, то наявність пазів можна знехтувати. Використання таких складових статорів-осциляторів незначно змінює добротність п'єзоелемента.

На основі п'єзоелементів можна зробити також простий кроковий двигун. Декілька кутових п'єзоелектричних перетворювачів об'єднуються у систему, показану на рис. 3.32. Ротор покритий тонким шаром м'якого матеріалу (наприклад, поліуретаном). П'єзоелементи штовхають ротор і викликають його рух. Ця конструкція не здатна на такі малі кроки, як більш складні конструкції, але у ній можна досягати досить високої швидкості обертання.

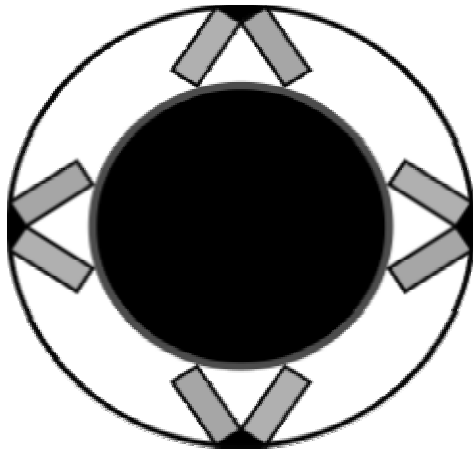


Рис. 3.32. П'єзоелектричний кроковий двигун

У двигунах можуть бути використані різні коливання п'єзоелементів: стискання-розтягання, вигину, зсувні, крутильні та радіальні. Поєднання цих видів коливань дало змогу створити велику кількість різних конструкцій п'єзодвигунів, багато з яких натепер тільки проходять інженерну перевірку. Велике значення має розроблення більш зносостійких матеріалів, що дозволить довести ресурс п'єзодвигуна до сучасного рівня.

В електронних пристроях п'єзодвигуни застосовують у годинниках і фотоапаратах, у стрічкопротягувальному й інших механічних приводах магнітофонів та електрофонів. Їх також використовують у робототехніці. Переваги п'єзодвигунів – економічність і простота конструкції, висока стабільність ходу, здатність до миттєвого ввімкнення і зупинки, також у них не виникають магнітні поля (що особливо важливо для електромеханічних пристроїв магнітного запису).

Наявний рівень розроблення п'єзокерамічних, надтвердих і зносостійких матеріалів обмежує застосування п'єзодвигунів потужністю до 500 Вт, однак аналіз параметрів цих пристроїв порівняно з електромагнітними двигунами подібних призначень однозначно вказує на істотну перспективність застосування п'єзодвигунів у сучасних електронних пристроях, включаючи системи автоматизації та побутову техніку.

Головною перевагою п'єзоелектричних двигунів є відсутність індукційних обмоток (виготовлених у звичайних електромагнітних двигунах з мідного або алюмінієвого проводу та спеціального набірної сердечника). Робочим елементом у них є п'єзоелектрична кераміка, яка перетворює електричну енергію в механічну з високим ККД, що перевищує в окремих видах двигунів 90 %. Це дозволяє

отримувати унікальні прилади, в яких електричні коливання прямо перетворюються в обертальний рух ротора, при цьому зусилля, що розвивається на осі такого двигуна, може бути великим, і не потрібно застосовувати будь-який механічний редуктор для підвищення обертального моменту.

П'єзоелектричні двигуни мають значно менші габарити і масу порівнянно з аналогічними за силовими характеристиками електромагнітних двигунів. Відсутність обмоток, просочених клеєм, робить їх придатними для використання в умовах вакууму. П'єзоелектричні двигуни характеризуються значним моментом самогальмування – це дозволяє забезпечувати дуже малі дискретні кутові переміщення (від одиниць кутових секунд) без застосування будь-яких спеціальних заходів. Така властивість пов'язана з квазібезперервним характером роботи п'єзодвигуна. Справді, п'єзoeлемент, який перетворює електричні коливання в механічні, живиться не постійною, а змінною напругою резонансної частоти. Якщо подавати один або два імпульси, то можна отримати дуже мале кутове переміщення ротора. Наприклад, деякі зразки п'єзоелектричних двигунів, що мають робочу частоту обертання 1...10 об/сек, за подавання одиничного імпульсу на обкладки п'єзoeлемента дають кутове переміщення ротора в 0,1...4 кутових секунд.

П'єзоелектричні двигуни з успіхом використовують у тих сферах техніки, де потрібно досягти мінімальних кутових переміщень. Наприклад, в астрономії та в космічних дослідженнях, де потрібне точне орієнтування за досить малими об'єктами (зірками); у прискорювачах заряджених частинок, де необхідно утримувати енергетичний пучок у строго заданих геометричних координатах; у наукових дослідженнях під час вивчення кристалографічної структури (орієнтування головки гоніометра); у робототехніці та ін. Такі пристрої мають безсумнівну перспективу застосування у комп'ютерах, оскільки їх застосування дозволить на наявних магнітних дисках підвищити щільність запису. За рахунок підвищення точності позиціонування голівки, що зчитує інформацію, можна збільшити обсяг пам'яті принаймні удвічі зі збереженням інших характеристик комп'ютера.

Резюме

1. Обернений п'єзоефект застосовують для перетворення електричної енергії у механічну, здебільшого для *генерації* звуку та ультразвуку в рідкому або повітряному середовищах.

2. Як випромінювачі ультразвуку застосовують переважно п'єзокераміку з високим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку і великою механічною добротністю. Такі випромінювачі використовують в ультразвуковій гідролокації та в далекому підвідному зв'язку.

3. П'єзоелектричні приводи – *актюатори* – широко застосовують як в електроніці й сучасному приладобудуванні, так й робототехніці й машинобудуванні. Актюатори розроблені на принципі оберненого п'єзоефекту і призначені для перетворення електричних величин (напруги чи заряду) у механічне переміщення робочого тіла.

4. П'єзоелектричні актюатори відзначаються *точністю переміщення*, саме тому їх застосовують у тунельному та атомно-силовому мікроскопах, що відомі своєю високою (атомною) роздільною здатністю. Другою перевагою п'єзоелектричних актюаторів є їх висока швидкість відгуку. Ця унікальна властивість разом із багатопаровою технологією розширює сфери їх застосування.

5. Головною перевагою п'єзоелектричних *двигунів* є відсутність індукційних обмоток (виготовлених у звичайних електромагнітних двигунах з мідного або алюмінієвого дроту та спеціального набірної сердечника). Робочим елементом у них є п'єзоелектрична кераміка, яка перетворює електричну енергію в механічну з високим ККД (90 %), що перевищує за цим параметром інші види двигунів.

3.4. П'єзоелектричні пристрої, основані на резонансі

Акустичний резонанс, порушуваний електричним способом за рахунок п'єзоефекту, використовують у різних пристроях електронної техніки. П'єзоелектричні резонатори застосовують у радіотехніці вже понад 80 років, їх основне призначення – стабілізація частоти радіотехнічних генераторів. Мініатюрні кварцові стабілізатори частоти застосовують у більшості годинників, мобільних телефонах та комп'ютерах.

3.4.1. Стабілізатори частоти

Добротність і стабільність п'єзорезонаторів можуть бути дуже високими. Це дозволяє застосовувати їх як датчики у різних приладах (за допомогою яких вимірюють тиск, прискорення, переміщення, температуру та швидкість потоків газів і рідин, визначають їх хімічний склад тощо), оскільки параметри навколишнього середовища впливають на добротність і власну частоту резонатора.

Основним матеріалом для п'єзорезонаторів протягом десятиліть був і залишається монокристалічний кварц. Раніше для виготовлення резонаторів використовували природний кварц (гірський криштал). Тепер кварц отримують штучно гідротермальним способом. Різні за конструкцією кварцові резонатори можуть перекривати діапазон частот $10^3 \dots 10^9$ Гц. У них використовують не лише прості коливання типу «стискання–розтягання» кварцових пластинок за довжиною, шириною або товщиною, але також згинання, крутильні або зсувні коливання

складних за конструкцією резонаторів (рис. 3.33).

Широта застосування кварцу зумовлена рідкісним поєднанням у ньому унікальних властивостей, що забезпечують досягнення механічної добротності до $Q_m \sim 10^7$ і більше за наявності ряду кристалографічних орієнтацій (зрізів), що вкрай мало змінюють резонансну частоту в експлуатаційних інтервалах температур. Сучасні кварцові резонатори забезпечують тривалу стабільність частоти до 10^{-8} , а короткочасну стабільність – ще на два-три порядки вище. Високий рівень технології вирощування кварцу

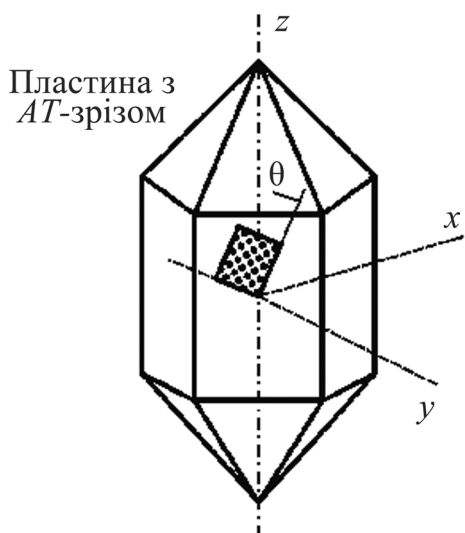


Рис. 3.33. Пластинка з термостабільним AT-зрізом кварцу

і виготовлення з нього резонаторів, зокрема мікромініатюрних (наприклад, для електронних годинників), робить його майже незамінним у пристроях стабілізації частоти і прецизійних вузькосмугових фільтрах. Для підвищення термостабільності п'єзоелементів пластинки кварцу вирізають під кутом 5° до осі X : цей зріз позначають як $5^\circ X$. У спеціальних цілях застосовують також зрізи $18^\circ X$ та ін. Найбільш термостабільним є AT -зріз кварцу, коли пластинки вирізають уздовж осі X під кутом 35° до осі Z (рис. 3.33). Останнім часом набув поширення інший подвійно повернений ST -зріз.

3.4.2. П'єзоелектричні трансформатори

Резонансні властивості електромеханічних приладів використовують у п'єзотрансформаторах. Ці прилади в радіоелектронних пристроях відіграють роль малопотужних і малогабаритних джерел електричної енергії. Від електромагнітних трансформаторів їх відрізняє схема перетворення енергії: «електрична – **акустична** – електрична», що зумовлює істотне спрощення конструкції п'єзотрансформатора (рис. 3.34), у якому немає яких-небудь проводів або обмоток, потрібних в електромагнітних трансформаторах.

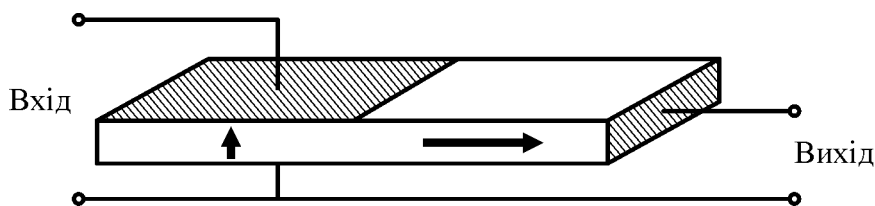


Рис. 3.34. Найпростіший макет п'єзотрансформатора

За особливостями застосування і конструктивного використання розрізняють п'єзоелектричні трансформатори напруги і струму. Найбільш загальна характеристика п'єзотрансформаторів – значення п'єзодобротності, що визначає їх ККД: $G_{31} = k_{31} Q_m$, де k_{31} – коефіцієнт поперечного електромеханічного зв'язку; Q_m – механічна добротність для поперечних коливань п'єзоелемента.

Як робочий матеріал у п'єзотрансформаторах використовують різні види п'єзоелектричної кераміки, оскільки саме п'єзокераміка дозволяє конструктивно поєднувати в одній пластинці (диску, стрижні) обидва елементи п'єзотрансформатора – збудник і генератор. Це зумовлено технологічною можливістю диференційованого завдання орієнтації вектора п'єзоелектричної поляризації у процесі виготовлення компонентів відповідних моноблокових керамічних п'єзоелементів.

П'єзоелектрична пластинка-трансформатор у найпростішому випадку має дві пари електродів – збуджувач і генератор. Використовуючи обернений п'єзоефект, збуджувач створює в пластинці механічну деформацію, що охоплює у вигляді резонансної хвилі весь об'єм п'єзоелемента (п'єзотрансформатори працюють у режимі акустичного резонансу). У генераторній секції п'єзотрансформатора, в результаті вже прямого п'єзоефекту, виникає змінний сигнал, гальванічним способом розділений із входною напругою. Загальна характеристика п'єзотрансформаторів залежить від електричної добротності, що визначає їх ККД, а також залежить від коефіцієнта електромеханічного зв'язку і механічної добротності конкретного п'єзоелектричного матеріалу та типу коливань.

Використання сучасних п'єзокерамічних матеріалів дозволяє реалізувати значення коефіцієнта трансформації за напругою понад 1000, що забезпечує отримання вихідної напруги вище 10 кВ. Крім режиму *трансформатора напруги*, ці пристрої успішно застосовують і як *трансформатори електричного струму*.

Класифікація п'єзотрансформаторів за робочою частотою така:

1. Низькочастотні п'єзотрансформатори, розраховані на резонансну частоту $f_p < 10$ кГц, зокрема на промислові частоти 1000, 400 і 50 Гц. Використовувані в них низькочастотні п'єзоелементи працюють на коливаннях вигину. Розрізняють біморфні та багатопарові прилади, механічно вільні або механічно навантажені (для зменшення робочої частоти).

2. Середньочастотні п'єзотрансформатори на діапазон $f_p = 10...500$ кГц з однопаровими або багатопаровими п'єзоелементами, що працюють на поздовжніх акустичних коливаннях основної моди або на вищих модах коливань.

3. Високочастотні п'єзотрансформатори на діапазон $f_p > 500$ кГц. У них використовуються тонкі п'єзопластинки на вищих модах поздовжніх акустичних коливань за шириною, або ж багатопарові конструкції, що працюють на коливаннях за товщиною п'єзоелемента.

За потужністю, переданою на навантаження, виокремлюють такі конструкції п'єзотрансформаторів:

1) малопотужні (до 1 Вт); у них зазвичай використовуються однопарові п'єзоелементи з власною масою менше одного грама;

2) середньої потужності (1...50 Вт); це однокасетні п'єзотрансформатори, що містять 1...6 п'єзоелементів;

3) великої потужності (понад 50 Вт); являють собою складені разом багатокасетні п'єзотрансформатори.

Питома передана потужність п'єзотрансформаторів становить 1...10 Вт/г або 15...75 Вт/см³, за значенням ККД 90...98 %. Відомі також конструкції комбінованих п'єзотрансформаторів, що поєднують обидва основні типи трансформаторів, але вони набагато складніші й не набули належного поширення в техніці. Основна галузь застосування п'єзотрансформаторів – вторинні джерела електричного живлення радіоелектронних пристроїв. П'єзотрансформатори використовуються також у генераторах високої напруги для газорозрядних ламп.

3.4.3. Прецизійні резонансні датчики

На основі п'єзоелектричного ефекту реалізовано резонансні прецизійні *датчики сили*, як активні, так і пасивні. П'єзоелектричні пристрої не можуть вимірювати стаціонарні процеси. Це означає, що п'єзоелектричні датчики сили перетворюють лише *зміну сили* у перемінний електричний сигнал, але вони ніяк не реагують на постійне значення зовнішньої сили.

Діапазон виміру залежить від частоти механічного резонансу застосовуваного п'єзоелектричного кристала, наприклад кварцу. Принцип дії таких датчиків оснований на тому, що під час механічного навантаження кварцових кристалів певних зрізів, використовуваних як резонатори в електронних генераторах, відбувається зрушення їх резонансної частоти. Вираз для власної частоти п'єзоелектричного генератора має вигляд

$$f_n = \frac{n}{2l} \sqrt{\frac{c}{\rho}},$$

де n – номер гармоніки; l – геометричний параметр, що визначає резонансну частоту (наприклад, товщина відносно великої й тонкої пластинки або довжина тонкого довгого стрижня); c – коефіцієнт пружної деформації (наприклад, коефіцієнт жорсткості під час зсуву вздовж товщини пластинки або модуль Юнга для тонкого стрижня); ρ – щільність п'єзоелектрика.

Частотний зсув виникає через залежність деяких параметрів кристала від величини зовнішніх сил. Наприклад, у наведеному рівнянні коефіцієнт жорсткості c залежить від прикладеного навантаження, тоді як щільність ρ і геометричний параметр l змінюються в цих умовах незначно. Для кожного зрізу кристала є такі напрямки, уздовж яких спостерігається максимальна чутливість п'єзореzonатора. Для розробки генераторів резонансних сенсорів

сили був застосований дисковий резонатор з діаметральною дією сил (рис. 3.35).



Рис. 3.35. П'єзоелектричний дисковий резонатор, застосовуваний в діаметральному датчику сили

Резюме

1. Резонансні п'єзоперетворювачі енергії використовують як обернений, так і прямий п'єзоефект. Такі перетворювачі широко використовують у пристроях, які в результаті оберненого п'єзоефекту перетворюють високочастотний електричний струм або в енергію пружних хвиль, або в механічне обертання ротора двигуна, або в поступальне переміщення магнітної стрічки у відеомагнітофоні та ін.

2. Широко застосовуються *п'єзоелектричні трансформатори*, які дозволяють ефективно замінювати трудомісткі й не завжди допустимі за масогабаритними параметрами електромагнітні трансформатори. У них і пряме, й обернене перетворення електроенергії здійснюється у результаті використання прямого й оберненого п'єзоефектів. Ці пристрої працюють переважно у резонансному режимі.

3. Принцип дії п'єзорезонансних датчиків оснований на тому, що під час механічного навантаження резонуючих кристалів – резонаторів в електронних генераторах – відбувається зрушення їх резонансної частоти. Резонансні датчики здатні з великою точністю вимірювати механічні параметри і навіть хімічний склад середовища, в якому вони коливаються.

3.5. П'єзоелектричні перетворювачі сигналів

В електроніці й радіотехніці широкого застосування набули п'єзоелектричні *перетворювачі сигналів*, у яких використовуються як прямий, так і обернений ефект. Ці пристрої можуть працювати як у режимі стоячих пружних хвиль (у разі п'єзорезонансу), так і в режимі біжучих хвиль, причому в різних пристроях використовуються як об'ємні, так і поверхневі акустичні хвилі.

П'єзоперетворювачі електричних сигналів (резонатори, фільтри, лінії затримки сигналів, пристрої згортки сигналів і т. ін.) поділяють на дві основні групи, що використовують відповідно *об'ємні* й *поверхневі* акустичні хвилі. У перетворювачах першої групи використовую-

ються резонансні властивості й особливості поширення пружних хвиль в об'ємі п'єзоелектрика. Перетворювачі другої групи сигналів ґрунтуються на амплітудно-фазових змінах спектрів сигналів, що відбуваються внаслідок збудження, поширення і детектування акустичних хвиль у тонкому приповерхневому шарі п'єзоелектрика.

3.5.1. П'єзоелектричні фільтри

Важлива галузь застосування п'єзоелектриків – це п'єзоелектричні фільтри. Фільтри на об'ємних хвилях являють собою резонансні пристрої, використовувані для селекції сигналів. За принципом роботи їх класифікують на трансфільтри і фільтри на «захопленні» енергії.

Конструкції трансфільтрів подібні до конструкцій п'єзотрансформаторів. Їх частотний діапазон – від десятків кілогерців до десятків мегагерців і більше, хоча з підвищенням частоти в п'єзокераміці зростаються діелектричні втрати. Такі фільтри (смугові або режекторні) у режимі пропускання забезпечують загасання сигналу менше 3 дБ, а у режимі поглинання – понад 30 дБ. Залежно від технічних вимог до фільтра акустичні коливання у п'єзоелектричній пластинці збуджуються за шириною, довжиною або товщиною. Застосовують також склеювання декількох пластинок, що забезпечує порушення зсувних, згинальних або крутильних коливань.

У фільтрах, побудованих за принципом «захоплення» енергії, які також називають *монолітними*, електроди на п'єзоелектричну пластинку наносять так, щоб енергія механічних коливань локалізувалася тільки в піделектродній ділянці (рис. 3.36). Цьому сприяє обрана орієнтація зрізів монокристала або спеціальна поляризація п'єзокераміки. У піделектродній ділянці утворюється резонатор, геометричні розміри якого, як і п'єзомодуля діелектрика, визначає резонансну частоту і смугу пропускання п'єзофільтра. Кілька резонаторів, сформованих на одній і тій самій пластині, дозволяють розширити смугу і сформувати частотну характеристику фільтра із «захопленням» енергії. Акустичний зв'язок між сусідніми

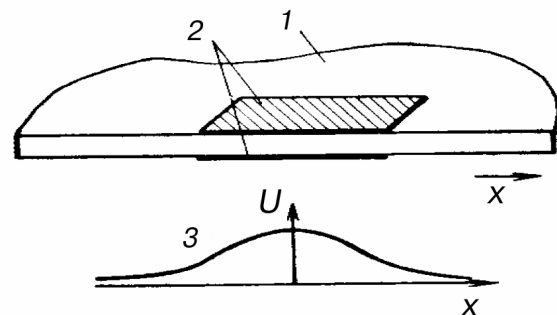


Рис. 3.36. Фрагмент п'єзофільтра на «захопленні» енергії:
1 – кристал; 2 – електроди;
3 – розподіл амплітуди п'єзоколивань

резонаторами регулюється їх формою і відстанню між ними – це дозволяє, застосовуючи сучасну планарну технологію нанесення електродів, виготовляти фільтри з різними характеристиками.

Прецизійні фільтри на «захопленні» енергії виготовляють здебільшого з термостабільного AT -зрізу монокристалічного кварцу. П'єзоматеріалом для монолітних фільтрів в апаратурі широкого застосування (де не потрібно особливої стабільності параметрів) служить різного типу п'єзокераміка. Перспективними кристалами для високостабільних фільтрів є берлініт $AlPO_4$, танталат літію $LiTaO_3$ і тетраборат літію $Li_2B_4O_7$. Висока термостабільність (така сама, як і у кварці) цих п'єзоелектриків та високі значення коефіцієнтів електромеханічного зв'язку дозволяють істотно поліпшити характеристики монолітних фільтрів, зокрема ширину смуги пропускання.

Для оцінювання ефективності п'єзоелектриків, використовуваних у фільтрових пристроях, слід розрізняти їх застосування як у широкосмугових, так і вузькосмугових фільтрах. У першому випадку матеріал повинен мати високий коефіцієнт електромеханічного зв'язку, що залежить, у свою чергу, від значення п'єзоефіцієнта. До значень механічної добротності та зміни частоти у разі підвищення температури ставлять порівняно невисокі вимоги, обмежені припустимими змінами загасання фільтра в заданому діапазоні температур у смузі пропускання і поза цією смугою.

У вузькосмугових фільтрах необхідно забезпечити високу добротність п'єзоелектрика зі збереженням малого або навіть нульового значення ТКЧ. Окрім того, резонатори вузькосмугових фільтрів мають бути позбавлені додаткових резонансів у досить широкій смузі поблизу основної частоти. Це ще більше ускладнює вибір орієнтації і співвідношення геометричних розмірів для цих резонаторів. Відомо, що резонансна частота пластини (стрижня) залежить від геометричних розмірів, щільності та коефіцієнта пружної піддатливості пропорційно лінійному й об'ємному коефіцієнтам матеріалу для відповідного виду коливань. Геометричні розміри змінюються залежно від температурного розширення, що зазвичай на два-три порядки менше від температурних коефіцієнтів пружних постійних, тому величина зміни частоти з підвищенням температури, або ТКЧ, переважно визначають значеннями температурних коефіцієнтів пружної піддатливості. Установлено, що зрізи з нульовим значенням ТКЧ можна отримати в кристалах, що мають різні знаки коефіцієнтів $s_{\lambda\mu}$.

У широкосмугових п'єзоелектричних фільтрах успішно використовують кристали танталату літію і почасти берлініту з істотно більшим коефіцієнтом електромеханічного зв'язку, ніж кварц, за наявності зрізів з нульовими ТКЧ і високою механічною добротністю. Широкому застосуванню кристалів тетраборату літію перешкоджають труднощі технології їх вирощування.

3.5.2. Ультразвукові лінії затримки

Принцип роботи ультразвукових ліній затримки (ЛЗ) полягає в тому, що електричний сигнал за допомогою електромеханічного перетворювача перетворюється у механічні коливання, які потім поширюються у вигляді пружних хвиль за певним напрямком через звукопровідник, а потім знову перетворюються в електричний сигнал. Час затримки вихідного сигналу відносно вхідного визначається акустичними параметрами середовища звукопровідника, його розмірами, конфігурацією і типом хвиль.

Акустичні хвилі, використовувані у ЛЗ, можуть бути різних видів і типів – поверхневі та об'ємні, поперечні (хвилі зсуву), поздовжні (хвилі стиснення), крутильні хвилі. За типом використовуваного звукопровідника ЛЗ поділяються на хвильовідні (стрічкові та дротяні) і більш прості у виготовленні, ЛЗ з багаторазовими відображеннями (з прямим ходом променя, згорнуті, багатокутні, клиноподібні).

Як електромеханічні застосовують зазвичай п'єзоелектричні перетворювачі. Для затримки НВЧ-сигналів виникає необхідність транспортувати спектр вхідного сигналу у області більш низьких акустичних частот, а потім відновити сигнал; у цьому випадку на вході й на виході встановлюються перетворювачі частоти. Оскільки обидва перетворювачі працюють з одним високостабільним гетеродином, то на практиці можна вважати, що спектр вихідного сигналу ідентичний спектру вхідного.

Ультразвукові ЛЗ мають затримку від часток мілісекунди до десятків мілісекунд і використовуються для затримки сигналу кольоровості в телевізійних приймачах, як заходи тимчасового інтервалу у вимірювальній техніці, як калібратори відстані (або висоти) для радіолокаційних і радіонавігаційних пристроїв, як запам'ятовувальні пристрої в обчислювальній та радіолокаційній техніці та в інших цілях.

3.5.3. Поверхневі акустичні хвилі в п'єзоелектриках

Акустoeлектроніка, починаючи з 60-х років ХХ ст., стала одним із найрозвиненіших напрямків у техніці перетворення й аналогової математичної обробки радіосигналів у широкому діапазоні частот і реальному масштабі часу. Акустoeлектроніка обумовлена особливостями поширення звуку (порівняно зі швидкістю світла) і низьким загасанням ультразвуку у високочастотних монокристалічних коливальних системах.

Найбільшого розвитку останнім часом набули акустoeлектронні пристрої, використовувані у пристроях на ПАХ, а також в радіoeлектроніці, автоматичній, телебаченні та зв'язку. Питання техніки і теорії ПАХ ґрунтовно розглянуто в спеціальній літературі.

Основні елементи акустoeлектронних радіокомпонентів – це перетворювачі ПАХ і елементи акустичного тракту. Перетворювачі ПАХ – це передусім електродні перетворювачі періодичного типу (однофазні) або зустрічно-штиркового типу (двофазні). Їх виготовляють методами фотолітографії, і вони забезпечують роботу пристроїв на ПАХ у діапазоні $10^6 \dots 10^9$ Гц (рис. 3.37).

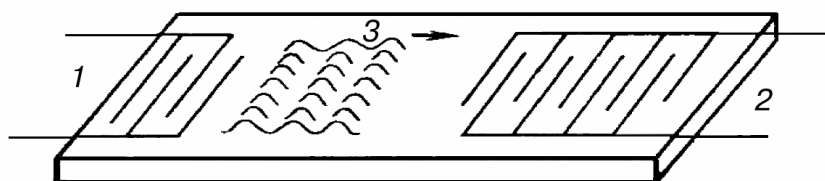


Рис. 3.37. Принципова схема фільтра на ПАХ:
1 – гребінчастий збудник ПАХ; 2 – вихідна гребінка;
3 – схематичне зображення цугу поверхневих хвиль

Дія електродних перетворювачів ґрунтується на порушенні в п'єзoeлектричному кристалі пружних деформацій унаслідок п'єзо-ефекту, створеного додаванням до системи електричних полів, що змінюються у просторі й часі. Ці пружні деформації поширюються від електродних ґраток у вигляді поверхневих та об'ємних хвиль і супроводжуються змінним електричним полем. Варіювання параметрів перетворювачів створює одну з можливостей керування параметрами пристроїв.

До елементів акустичного тракту належать перевипромінювачі та відбивачі ПАХ, акустичні хвилеводи, лінзи та інші елементи, використання яких у сукупності дозволяє синтезувати пристрої із заданими характеристиками. Типовими перевипромінювачами ПАХ

є односпрямовані багатосмугові та двоспрямовані зустрічно-штирові відгалужувачі. Конструктивні варіанти виконання цих елементів акустичного тракту різноманітні й безупинно розвиваються.

Одними з перших розроблені й відносно широко застосовуються різні типи ліній затримки електричних сигналів: лінії з фіксованою затримкою і лінії з регульованою затримкою, багатовідвідні та дисперсійні лінії. Кожний з типів ліній затримки сигналу має свої галузі застосування (їх подано у спеціальній літературі).

Із пристроїв на ПАХ широко використовують різні смугові фільтри. Наприклад, телевізійні фільтри проміжної частоти випускаються в кількості мільйонів штук і мають невисоку вартість. Смугові фільтри на ПАХ широко використовують у діапазоні частот 0,1...4 ГГц, вони перекривають метровий і дециметровий діапазони за досить широкого діапазону відносної смуги пропускання, що в разі потреби змінюється у межах 0,01...100 %. За цих умов внесені фільтром втрати енергії досить малі через ослаблення відбитих сигналів.

У кожному конкретному випадку розробники пристроїв повинні вибирати оптимальні параметри. Сучасний рівень розрахунку конструкцій приладів і технологічні можливості виробництва використовуваних матеріалів дозволяють успішно вирішувати ці завдання, включаючи проектування і використання резонаторів на ПАХ, що успішно конкурують з інтегральними (монолітними) п'єзоелектричними фільтрами.

Ще одна група елементів тракту оброблення сигналів – акустичні трансформатори, розгалужувачі й суматори сигналів, акустичні фазообертачі й акустичні атенюатори. Ці пристрої використовують у багатофункціональних пристроях обробки сигналу для виконання найбільш поширених операцій, відображених у їх назвах, тобто енергетичне узгодження в тракті поширення сигналів, їх розгалуження й підсумовування, а також задані зміни амплітуди і фази сигналів. Такі переваги пристрою на ПАХ перед звичайними радіокомпонентами, як висока технологічність і відтворюваність характеристик за малого власного енергоспоживання, зумовили посилену увагу до розширення можливостей їх використання.

Сукупність наведених елементів акустоелектронних трактів забезпечила можливість створення багатофункціональних пристроїв обробки сигналів. До таких пристроїв належать, наприклад, багатоканальний преселектор, виконаний на звукопроводі з ніобату літію; адаптивний багатоканальний фільтр, що здійснює вибірккову зміну

амплітуд складового сигналу; режекторний фільтр зі змінюваною частотою і глибиною режекції; узгоджувальні фільтри модульованих за фазою або частотою сигналів, зокрема використовувані для досягнення високих коефіцієнтів стискання сигналу за високого рівня пригнічення бічних пелюсток.

Один із перспективних напрямів розвитку техніки пристроїв на ПАХ – розроблення генераторів сигналів. Власні частоти генераторів ПАХ, виготовлених методами оптичної фотолітографії, можуть досягати 14 ГГц, а в разі використання електронно-променевої та рентгенівської технології – 10 ГГц, що аж ніяк недоступно для кварцових резонаторів на об'ємних хвилях. У такому разі вдається реалізувати ПАХ-резонатори з ТКЧ близько 10^{-6} і більше.

Особливе місце посідають пристрої згортки і кореляції сигналів на ПАХ, які використовують акустичну нелінійність п'єзоелектрика, що виникає в системі «п'єзоелектрик–напівпровідник». Конвольвери-корелятори на ПАХ успішно застосовують у радіолокації й автоматичі для оброблення великих потоків інформації в реальному масштабі часу.

Заслугує на увагу і застосування в техніці записування сигналу телебачення зі звуковим супроводом за допомогою ПАХ-рекордера. Як рекордер використовують тригранну пірамідальну голку з ніобату літію з площею вершини 10 мкм^2 і системою зустрічно-штирових перетворювачів на гранях піраміди. Густина потужності на кінці голки сягає 12 кВт/см^2 . Запис здійснюється поєднанням трьох механізмів: розігрівом кінця голки високою концентрацією енергії ПАХ з наступним передаванням її в термопластичне середовище для запису одночасно з механічними деформаціями матеріалу коливною голкою. Зміщення кінця голки з ніобату літію, збудженої на частоті 7,2 МГц, становить 100 нм, що забезпечує записування відеосигналу і квадрофонічний звуковий супровід. Успішно випробовано й дюралеву голку з напиленими на неї ПАХ-перетворювачами з оксиду цинку.

Сучасний рівень розроблення і використання основних матеріалів акустoeлектроніки, вироблених серійно або підготованих для цього, досить високий. До стадії масового виробництва доведено ще порівняно невелику кількість матеріалів з оптимально поєднаними потрібними для практичного застосування властивостями.

Створено шаруваті системи типу «п'єзоелектрик з оптимальними ПАХ-властивостями» на підкладці з напівпровідника або високоякісного діелектричного кристала. Надзвичайно перспективними для розроблення ПАХ є структури нітриду алюмінію на лейкосапфірі.

Становлять інтерес також виявлення екстремально низького загасання акустичних хвиль на частоті 9,4 ГГц у нелінійно-оптичному кристалі, створеному на основі $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ і значне (на 20 %) зменшення швидкості звуку в оптичних хвилеводах з ніобату літію, що одночасно стають акустичними хвилеводами. Значно поліпшені характеристики ПАХ-резонаторів на *ST*-зрізі кварцу: вони наближені до звичайних об'ємних резонаторів на *AT*-зрізі з підвищенням верхньої межі частот для ПАХ до 5 ГГц. Досягнуті характеристики ПАХ-кварцових резонаторів хоча й поступаються показникам класичних резонаторів на об'ємних коливаннях, але задовольняють більшість вимог практики за масагабаритного виграшу і кращої технологічності.

Виявлення нових фізичних механізмів, наприклад нелінійної взаємодії ПАХ в п'єзодіелектриках із вторинними електронами, істотно підвищує нелінійність у шаруватій системі «п'єзоелектрик–напівпровідник». Використання цього типу взаємодії дозволило візуалізувати процес згортки, відкривши перспективу створення нового класу приладів на ПАХ з оптичним виходом. Також виявлено можливість низькопорогового параметричного збудження звуку НВЧ-діапазону в неп'єзоелектричних твердих тілах, побудованих на електрострикційній нелінійності деяких діелектриків, що створює умови для подальшої мікромініатюризації електронних пристроїв і доводить доцільність розширення робіт у галузях електрострикційних матеріалів.

Досягнення розглянутих і багатьох інших нових результатів стало можливим завдяки таким чинникам: було розроблено й удосконалюються процеси синтезу вихідних речовин і шихтових матеріалів із заданою стехіометрією і гранулометриєю (включаючи форму й характеристики поверхні прекурсорів); продовжує удосконалюватись і набуває широкого застосування технологія кераміки гарячого й ізо-статичного пресування; відбувся істотний прогрес в автоматизації процесів вирощування кристалів; різко поліпшились процеси формування робочих елементів, таких, як прецизійна розмірна обробка, іонна, електронна і лазерна обробка, літографія субмікронної здатності, спеціальні методи текстурування, поляризації й монодомінізації та ін.

Акустoeлектронний пристрій зазвичай складається з електроакустичних перетворювачів і звукопроводів. Окрім того, в ньому можуть застосовуватись відбивачі, резонатори, багатопарові електродні структури, акустичні хвилеводи, концентратори енергії та фокусувальні пристрої, а також активні, нелінійні й керувальні елементи.

П'єзоелектричні перетворювачі потрібні як для порушення, так і для прийому акустичних хвиль. На частотах до 100 МГц застосовуються п'єзоелектричні платівки, а на частотах вище 100 МГц – плівкові перетворювачі. Для діапазона частот 50...300 МГц використовують також п'єзонапівпровідникові перетворювачі із замикальним або дифузійним шаром. Гіперзвукові хвилі часто порушуються із поверхні п'єзоелектричного звукопровода, торець якого для цих цілей поміщають у зазор НВЧ-резонатора або в уповільнювальну НВЧ-систему. Для збудження і прийому ПАХ використовують, переважно, зустрічно-штирові перетворювачі (рис. 3.38, *a*), що являють собою періодичну структуру металевих електродів, нанесених на п'єзоелектричний кристал.

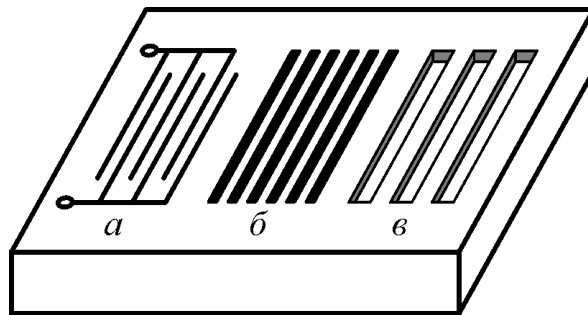


Рис. 3.38. Елементи акустоелектроніки: *a* – зустрічно-штировий перетворювач ПАХ; *б* – металева відбивна решітка; *в* – система відбивальних канавок

Як звукопроводи для пристроїв акустоелектроніки застосовують монокристали діелектриків, п'єзоелектриків, напівпровідників – залежно від призначення та характеристик пристрою (кварц, сапфір, ніобат літію та ін.). У деяких випадках необхідні резонансні системи на ПАХ (рис. 3.39).

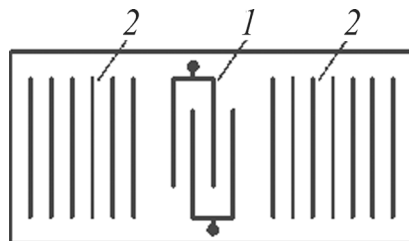


Рис. 3.39. Резонансна структура на ПАХ з одним перетворювачем: 1 – перетворювач; 2 – система відбивачів (металеві електроди або канавки)

Для зміни напрямку поширення акустичного пучка в ультразвукових лініях затримки та інших пристроях застосовують відбивачі: для об'ємних хвиль це відполіровані вільні плоскі поверхні звукоп-

ровода, для ПАХ – решітки із заданим періодом з металевих або діелектричних смужок або канавок в звукопроводі (рис. 3.38, б, в), встановлені перпендикулярно або похило до падаючої хвилі.

Відбиття об'ємних акустичних хвиль від граней кристалів дозволяє створювати п'єзокристалічні монолітні або плівкові резонатори. У діапазоні частот 0,5...30 МГц широко використовуються кварцові резонатори, їх добротність досягає 10^6 . У діапазоні частот 30...1000 МГц застосовуються системи ПАХ-відбивачів, що дає змогу створювати резонатори з добротністю близько 10^5 і низькими втратами (до 5 дБ). Надвисокочастотні резонатори на частоти до 10 ГГц створюють напиленням тонких епітаксійних п'єзоелектричних плівок CdS, ZnO або AlN на діелектричну підкладку.

У ряді випадків необхідні акустичні хвилеводи, які служать для каналізації енергії ПАХ, зміни напрямку їх поширення, збільшення часу затримки тощо. На об'ємних хвилях акустичні хвилеводи являють собою смужки або стрічки, в яких порушуються певні моди коливань (рис. 3.40). Такі хвилеводи служать як лінії затримки на великі часи або як дисперсійні лінії затримки, якщо хвилеводи порушуються на модах, що мають помітну дисперсію. До пасивних елементів електроакустики належать також концентратори – звукопроводи змінного перерізу, які служать для збільшення щільності енергії ультразвукових хвиль і для введення енергії в акустичні хвилеводи. Для ПАХ – це металеві або діелектричні смужки змінного перерізу (рис. 3.41).

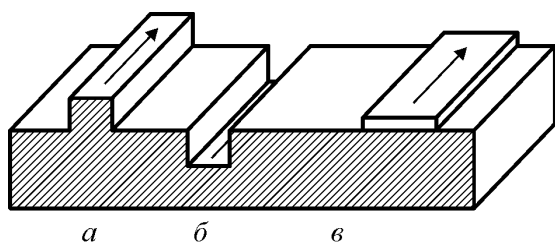


Рис. 3.40. Типи акустичних хвилеводів для ПАХ:
а – виступ; б – канавка;
в – металева плівка

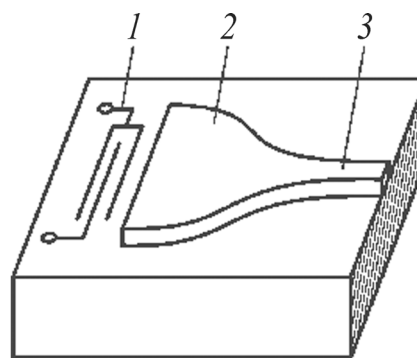


Рис. 3.41. Концентратор ПАХ для збудження хвилеводу:
1 – перетворювач; 2 – концентратор;
3 – циліндр

Як активні елементи в акустoeлектроніці використовуються п'єзонапівпровідникові монокристали, п'єзонапівпровідникові плівки або шаруваті структури «п'єзоелектрик–напівпровідник». В активних елементах відбувається взаємодія ультразвуку з електронами провідності, що дозволяє використовувати їх для посилення і генерації хвиль, для керування амплітудою і фазою сигналів.

Як нелінійні елементи застосовуються діелектричні звукопроводи з нелінійними акустoeлектричними параметрами, п'єзонапівпровідникові матеріали і шаруваті структури. Їх робота основана на використанні різних механізмів нелінійної взаємодії: пружної, п'єзоелектричної, електрострикційної, і, особливо, акустoeлектронної взаємодії. Окрім того, застосовуються системи напівпровідникових діодів, пов'язаних із системою електродів, нанесених на поверхню п'єзоелектричного звукопроводу. Нелінійні елементи дозволяють перемножувати акустичні сигнали, виробляти акустичне детектування, перетворення частоти та інші більш складні перетворення сигналів.

Одним із основних приладів акустoeлектроніки є електроакустичний підсилювач. Схему такого підсилювача на об'ємних хвилях показано на рис. 3.42. На торцях напівпровідникового звукопроводу (З) розміщені п'єзоелектричні перетворювачі (П), які за допомогою омичних контактів (К) приєднані з одного боку до звукопроводу, а з іншого – до входніх і вихідніх клем. Під час подачі на вхід змінної напруги у входньому п'єзоперетворювачі збуджується акустична хвиля, яка поширюється звукопроводом. Взаємодія хвилі з рухомими в тому самому напрямку по напівпровідниковому звукопроводу електронами забезпечує її посилення.

Припустимо, що у звукопровід вводиться гармонійна поздовжня акустична хвиля, що рухається зі швидкістю v_v . Тиск у кристалі за

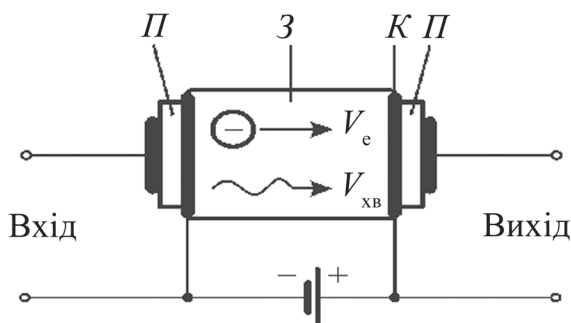


Рис. 3.42. Принципова схема електроакустичного підсилювача на об'ємних хвилях

цих умов змінюється від точки до точки. У тих місцях, де кристал стискається, п'єзо-ЕРС уповільнює рух електронів, а в тих місцях, де розтягується – прискорює. У результаті цього на початку кожного періоду хвилі утворюються згустки електронів. За умови $v_e > v_v$ ці згустки рухаються у загальмованих ділянках хвилі й передають їй свою енергію, чим і

забезпечується посилення. Подібні акустoeлектронні підсилювачі можуть давати вихідну потужність сигналу в декілька ват, маючи смугу пропускання до 300 МГц. Їх обсяг (у мікроелектронному виконанні) не перевищує 1 см³.

Електроакустичні підсилювачі здебільшого виготовляють на поверхневих хвилях. За допомогою вхідного перетворювача-решітки, що напилюється на поверхню п'єзoeлектричного кристала, в ньому порушується акустична хвиля. На деякій ділянці поверхня п'єзокристала контактує з поверхнею напівпровідникової пластини, в якій від електричного джерела проходить струм. Отже, на ділянці поверхневого контакту п'єзокристала і напівпровідника взаємодіють акустична хвиля і потік електронів. Саме на цій ділянці й відбувається акустичне посилення сигналу, який потім знімається у вигляді підсиленої змінної напруги з вихідного перетворювача, що працює в режимі зворотного п'єзoeфекту. Перевага підсилювача поверхневого типу полягає в тому, що матеріали п'єзoeлектрика і напівпровідника можуть бути різними. Перший з них повинен мати високі п'єзoeлектричні властивості, другий – забезпечувати високу рухливість електронів. Як напівпровідниковий шар у подібних підсилювачах використовують зазвичай кремнієвий монокристал *n*-типу товщиною близько 1 мкм, вирощений на сапфіровій підкладці епітаксіальним способом.

3.5.4. Взаємодія акустичних і оптичних хвиль

У наукових дослідженнях давно застосовується ефект *дифракції світла*, яка відбувається на колективних збудженнях кристалічної ґратки – теплових акустичних фононах. Ефект полягає у розсіюванні світла зі зрушенням його частоти вгору і вниз на величину частоти фонона (розсіювання *Мандельштама–Брілюєна*). У спектрі розсіяного випромінювання з'являються пари зміщених за частотою компонент Мандельштама–Брілюєна, зумовлені розсіюванням світла на поздовжніх і поперечних акустичних фононах.

Акустооптика використовує взаємодію світла із **введеною ззовні** звуковою хвилею. Під час п'єзoeлектричного або електрострикційного збудження середовища його оптичні властивості змінюються у часі з частотою звукової хвилі, тобто значно повільніше порівняно з періодом електромагнітних коливань світлової хвилі і з часом проходження світлового променя через звуковий пучок. Залежно від співвідношення між поперечним розміром падаючого оптичного пучка і довжиною звукової хвилі поширення світла

в такому середовищі може супроводжуватись явищами *акустооптичної рефракції* та *дифракції* світла на ультразвуку.

Акустооптичні ефекти широко застосовуються як у наукових дослідженнях, так і в технічних пристроях. Зокрема, акустооптичним методом можна візуалізувати акустичні поля і таким чином контролювати якість прозорих матеріалів. Акустооптичні фільтри дозволяють здійснювати дистанційний хімічний аналіз середовища. Крім того, акустооптичні пристрої виявляються надзвичайно ефективними для аналізу високочастотних радіосигналів. Найважливішою сферою застосувань акустооптики є системи оптичної обробки інформації, включаючи елементи систем оптичного зв'язку та оптичні процесори.

Різнноманітні застосування акустооптичних приладів стають можливими завдяки багатогранності акустооптичного ефекту, за допомогою якого можна ефективно маніпулювати всіма параметрами оптичної хвилі. Так, акустооптичні пристрої дозволяють керувати інтенсивністю лазерного випромінювання, напрямком оптичного променя у просторі, поляризацією й фазою оптичної хвилі, а також спектральним складом та просторовою структурою оптичних пучків.

Акустооптичні *дефлектори* відхиляють оптичний промінь на певний кут, а також сканують промінь у просторі (рис. 3.43).

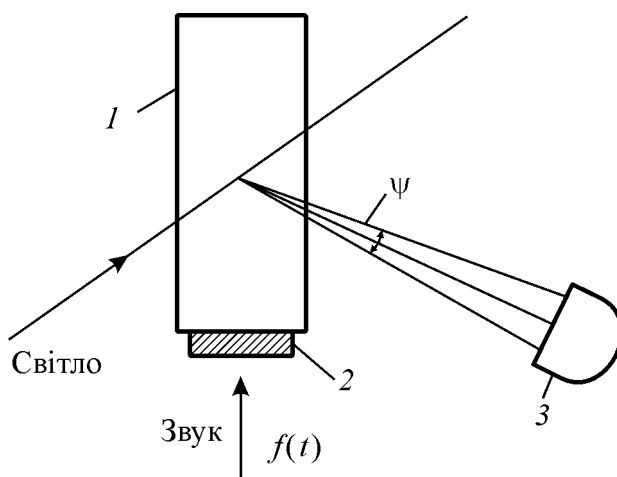


Рис. 3.43. Схема акустооптичного дефлектора: 1 — акустооптична комірка; 2 — випромінювач ультразвуку; 3 — фотоприймальний пристрій; ψ — максимальне кутове переміщення променя

У дифракційному дефлекторі промінь світла падає на акустооптичну комірку, в якій збуджується звукова хвиля частоти f і в результаті бреггівської дифракції промінь частково відхиляється.

За зміною f змінюється і кут відхилення дифрагованого променя, тому промінь переміщається по екрану фотоприймального пристрою. Використання частотно змодульованих звукових сигналів дозволяє керувати напрямком світлового променя. Щоб змінити напрямок дифрагованого променя за умови незмінного кута падіння світла на акустооптичну комірку необхідно одночасно з частотою змінювати і напрямок поширення звукової хвилі, так щоб умова Брегга виконувалася всюди в інтервалі звукових частот – смуги пропускання дефлектора.

Розроблено акустооптичні дефлектори, які здійснюють двокоординатне відхилення світлового променя. В них використовуються два схрещених одновимірних дефлектори, які можуть бути суміщені в одній акустооптичній комірці, якщо в ній порушуються акустичні хвилі у двох взаємно перпендикулярних напрямках. Сучасні дефлектори дозволяють отримувати $10^3 \dots 10^4$ розв'язаних елементів, час переходу від одного елемента до іншого становить $10^{-6} \dots 10^{-7}$ с. Частка відхиленого світла досягає декількох десятків відсотків в умовах споживаної акустичної потужності 0,1...1 Вт.

Акустооптичні *модулятори* дозволяють керувати інтенсивністю оптичного випромінювання. *Спектральні фільтри* на основі акустооптичного ефекту пропускають оптичне випромінювання тільки у певному інтервалі довжин хвиль, у цих умовах «вікно» пропускання може перебудовуватися. *Фільтри просторових частот* керують просторовою структурою оптичного пучка (пропускають певні просторові частоти кутового спектра оптичного випромінювання). Один з акустооптичних пристроїв – *процесор* показано на рис. 3.44.

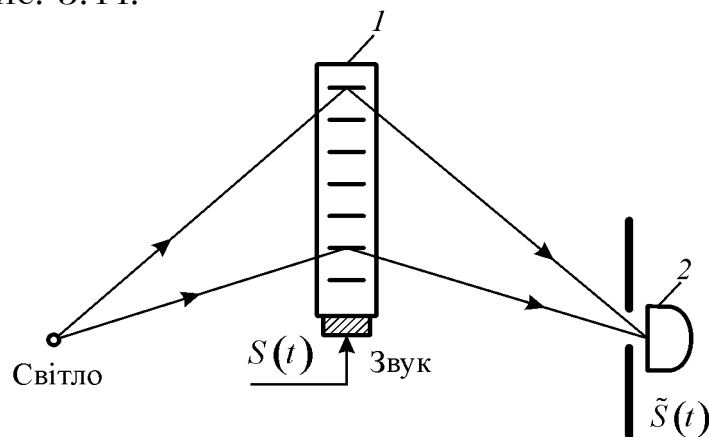


Рис. 3.44. Процесори для стиснення імпульсного сигналу з лінійною частотною модуляцією на основі ізотропної брегівської дифракції: 1 – акустооптична комірка; 2 – фотодетектор

Такі акустооптичні процесори використовуються для стиснення радіоімпульсу з лінійною частотною модуляцією. Сигнал створює в акустооптичній комірці акустичну хвилю, довжина якої змінюється вздовж напрямку поширення, тому під час дифракції кути відхилення світла на різних ділянках звукового імпульсу будуть різними. Стиснення імпульсу зумовлено тим, що світлові промені, що відхиляються окремими ділянками звукового імпульсу, потрапляють на фотодетектор одночасно.

Акустооптичні пристрої дозволяють також розгортати сигнали та зчитувати оптичне зображення рядок за рядком (порядково) і перетворювати його за допомогою одноелементного фотоприймача в послідовність електричних сигналів. Акустооптичні *аналізатори радіосигналів* дозволяють вимірювати фазу та аналізувати спектр радіосигналів.

Розроблено й використовуються акустооптичні пристрої *регульованої затримки*: вони затримують сигнал на певний час, тривалість якого, на відміну від твердотільних акустoeлектронних ліній затримки, регулюється положенням оптичного променя. На основі акустооптики створено процесори, які здійснюють різноманітні математичні операції над оптичними та акустичними сигналами (корелятори і конвольвери) й ін.

Резюме

1. П'єзоперетворювачі електричних сигналів (резонатори, фільтри, лінії затримки сигналів та ін.), що використовують *об'ємні* акустичні хвилі, ґрунтуються на резонансних властивостях й особливості поширення пружних хвиль в об'ємі п'єзoeлектрика.

2. П'єзоперетворювачі можуть використовувати також *поверхневі* акустичні хвилі; вони ґрунтуються на амплітудно-фазових змінах спектрів сигналів, що відбуваються унаслідок збудження, поширення і детектування акустичних хвиль у тонкому приповерхневому шарі п'єзoeлектрика.

3. У фільтрах, побудованих за принципом «захоплення» енергії, енергія механічних коливань локалізується в піделектродній ділянці, де утворюється акустичний резонатор. Розширити смугу і сформувані частотну характеристику фільтра дозволяють декілька резонаторів, сформованих на одній і тій самій пластині.

4. Найперспективніші тенденції щодо розроблення пристроїв на ПАХ – прилади із шаруватих структур «п'єзoeлектрик–напівпровідник», що дозволяють створити цілком інтегральні акустoeлектронні

пристрої, зокрема епітаксiальні прилади із зарядовим зв'язком, добре сумісні з пристроями інтегральної оптики. На ПАХ розроблено також широкосмугові фільтри, що перебудовуються, для волоконно-оптичних ліній зв'язку.

5. *Акустооптичний ефект* полягає в тому, що у відповідному пристрої акустична хвиля збуджується за допомогою п'єзоелектричного перетворювача і взаємодіє з оптичною хвилею. В акустооптичних приладах відбувається перетворення акустичних сигналів в оптичні (або оптичні сигнали перетворюються на акустичні), що дозволяє управляти такими прикладами за допомогою електричних сигналів високої частоти.

3.6. Електрокеровані п'єзопристрої

П'єзоелектричні кристали, п'єзокераміка і текстири набули важливого технічного застосування в радіотехніці, електроніці та приладобудуванні як функціональні елементи різного призначення. Нові функціональні можливості для п'єзоелектричних пристроїв виникають тоді, коли основними параметрами п'єзоелектриків можна керувати зовнішнім електричним полем. Особливий випадок такого керування – електричне індукування п'єзоефекту в неп'єзоелектричних матеріалах.

Електрокерованому й електроіндукованому п'єзоефектам в останнє десятиліття було присвячено чимало праць. До них наближені дослідження і розробки, присвячені безгістерезисному керуванню механічною деформацією, що стає можливим в керуючому електричному полі в результаті п'єзоефекту або електрострикції (відповідні пристрої – мікропозиціонери – перспективні для застосування в системах адаптивної оптики й інших електромеханічних приладів, які описані у підрозділі 3.3).

Ще одне застосування п'єзоефекту, порушуваного зовнішнім електричним полем, є можливість *переналаштування частоти або фази фільтрів об'ємних і поверхневих хвиль*. Електрокеровані фільтри об'ємних хвиль можна застосовувати в частотних і фазових модуляторах, параметричних підсилювачах для реалізації нових радіотехнічних пристроїв. У матеріалах, застосовуваних для таких фільтрів, електромеханічний зв'язок, п'єзомодуль і добротність змінюються в керувальному електричному полі. Для електричного керування п'єзовластивостями використовують такі фізичні ефекти:

1. Зміна швидкості звуку в класичних п'єзоелектриках (кварц, лангасит, дигідрофосфат калію, ніобат літію, силікосиленіт) за

допомогою електричного керування коефіцієнтами пружності (модулем Юнга) кристала. Через великі власні внутрішні поля у звичайних п'єзоелектриків цей ефект невеликий і дозволяє, наприклад, змінювати частоту п'єзореzonатора на декілька сотих часток відсотка. Проте завдяки високій добротності таких п'єзоелектриків, як кварц або ніобат літію, цей ефект керування частотою набуває технічного застосування, наприклад у ПАХ конвольверах (процесорах для згортки імпульсів);

2. Зміна електричним полем поляризації сегнетокераміки впливом на доменну орієнтацію. Керувальне поле змінює як *швидкість*, так і *загасання* звуку, що спричиняє електричну перебудову частоти п'єзореzonаторів з кераміки на десятки частки відсотка, однак електричне керування п'єзоефектом у *сегнетоп'єзокераміці* вирізняється гістерезисом і порівняно низькою швидкодією, зумовленою інерційністю доменних переорієнтацій. Одночасно зі зміною швидкості звуку його загасання істотно змінюється в електричному полі;

3. Індукування електричним полем п'єзоефекту в неполярному діелектрику. Як відомо, зовнішнє поле перетворює структуру будь-якого діелектрика у нецентросиметричну структуру, що викликає п'єзоактивність. Впливаючи на швидкість звуку, електричне поле може змінювати частоту «п'єзореzonатора» з електроіндукованим п'єзоефектом. Електрострикція звичайних діелектриків невелика, але для діелектриків типу рутилу або титанату кальцію можлива електрична перебудова на десятки частки відсотка;

4. Електроіндукований п'єзоефект у *параелектриках* – це частковий, але важливий випадок наведеного електричним полем п'єзоефекту (рис. 3.45). У параелектриках електричне керування частотою п'єзореzonаторів досягає декількох відсотків, на два порядки перевищуючи частотну перебудову резонаторів, виготовлених із класичних п'єзоелектричних кристалів і на порядок перевершує частотну перебудову резонаторів, виготовлених із сегнето-п'єзокераміки (рис. 3.45).

Відмінна ознака **електроіндукованого п'єзоефекту** – це можливість появи п'єзоактивності (зокрема, п'єзореzonансу) *тільки в момент увімкнення електричної керуючої напруги*. Отже, якщо в п'єзокристалах і сегнетоп'єзокераміці електричне поле лише змінює величину ефекту (зрушуючи частоту п'єзореzonансу), то в параелектриках (як і в інших неполярних діелектриках) без зовнішнього електричного поля п'єзоактивність просто не виникає. У керуючому електричному полі коефіцієнт електромеханічного зв'язку, залежно

від поля, змінюється в широких межах ($k = 0...0,5$), визначаючи можливість розроблення нового класу електрично керованих п'єзоелектричних пристроїв.

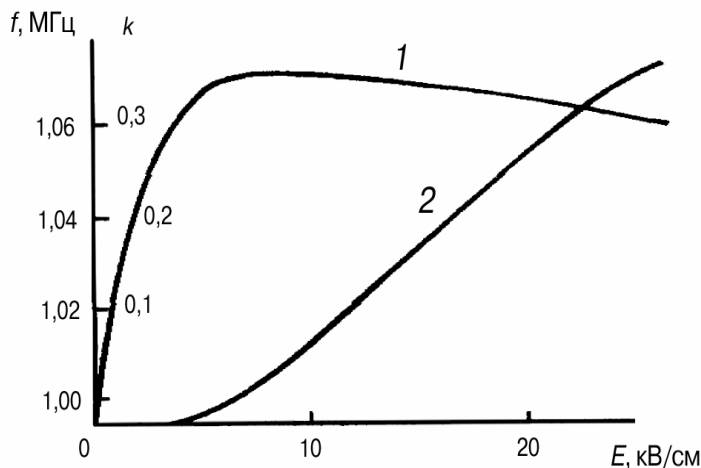


Рис. 3.45. Електроіндукований п'єзоефект у параелектрику:
1 – зміна наведеного електричним полем коефіцієнта електромеханічного зв'язку; 2 – керування електричним полем частотою п'єзореzonатора

Електричне керування п'єзовластивостями параелектриків, на відміну від сегнетоелектриків, відрізняється відсутністю гістерезису і високою швидкістю (оскільки процес електрокерування не пов'язаний з доменними переорієнтаціями). З тієї самої причини й добротність параелектричних резонаторів достатньо велика, оскільки у радіочастотному діапазоні в них не буває ні дисперсії діелектричної проникності, ні помітних акустичних втрат (які в сегнетоелектриках зумовлені рухом доменних стінок).

Тому для електричного керування п'єзоефектом доцільно використовувати параелектрики, розроблені для нелінійних пристроїв НВЧ, щоб розширити частотний діапазон застосування п'єзореzonаторів і динамічний діапазон перебудови частоти. Крім того, НВЧ-параелектрики, у яких спостерігаються параметричні ефекти і використовуються в діапазоні НВЧ, дозволяють отримувати й акустичні параметричні ефекти.

Так само, як і в сегнетоп'єзокераміці, п'єзоефект у параелектриках спричиняється *лінеарізованою електрострикцією*. Деформацію як парну функцію поляризації можна подати швидкозбіжним рядом:

$$x = Q P^2 + Q' P^4 + \dots$$

У порівняно невеликих електричних полях можна обмежитися першим членом цього ряду. Поляризація містить дві складові: першу (P_k), індуковану керуючим електричним полем, що призводить до п'єзоактивної нецентросиметричної структури, і другу (P_*), індуковану полем E_* , що збуджує п'єзорезонанс:

$$x = Q(P_k + P_*)^2 = QP_k^2 + 2QP_kP_* + QP_*^2.$$

Якщо не враховувати параметричних взаємодій, тобто припустити, що $P_k \gg P_*$, останнім членом у наведеному виразі можна знехтувати. Крім того, можна вважати, що поляризація P_* , що збуджує п'єзорезонанс, є *швидкозмінною* порівняно з P_k (частота зміни P_* зазвичай набагато вища від частоти керуючого поля). У цьому разі деформацію параелектрика, зумовлену P_k , можна вважати постійною ($x = QP_k^2$). Отже, електрострикція у змінному полі лінеаризується й її можна подати як п'єзоефект

$$x = 2QP_kP_* = dE_*,$$

де d відіграє роль п'єзомодуля, спричиненого електрострикцією Q . Виразивши поляризацію через напруженість електричного поля, з урахуванням того, що в параелектриках $\epsilon > 1$, маємо

$$\begin{aligned} P_k &= \epsilon_0(\epsilon - 1)E_k \approx \epsilon_0\epsilon E_k; \\ P_* &= \epsilon_0(\epsilon - 1)E_* \approx \epsilon_0\epsilon E_*; \\ x &= dE_* \approx 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2 E_k E_*. \end{aligned}$$

Позначаючи надалі поле, що індукує п'єзоефект, через $E_k = E$, для п'єзомодуля маємо

$$d = 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2 E.$$

Резонансну частоту п'єзорезонатора f_p визначають його розмірами і швидкістю поширення пружних хвиль у матеріалі: акустичний резонанс виникає саме тоді, коли геометричні розміри резонатора кратні половині довжини пружної хвилі. Електрична зміна частоти п'єзорезонатора Δf відбувається завдяки тому, що швидкість пружних хвиль v_0 змінюється в керуючому полі на деяку величину Δv (електрострикційним змінюванням розмірів п'єзорезонаторів можна знехтувати, оскільки відносна зміна розмірів параелектрика в електричному полі не перевищує 10^{-4}). Отже, електричну перебудову частоти резонатора зумовлено відносною зміною швидкості звуку

$$\Delta f / f = \Delta v / v.$$

Разом із п'єзоактивністю в параелектрику в керуючому електричному полі з'являється й електро механічний зв'язок. Коефіцієнт зв'язку визначають змінюванням швидкості пружних хвиль в елек-

тричному полі

$$k = 2\Delta v/v_0 + (\Delta v/v_0)^2.$$

Цей параметр можна виразити через п'єзомодуль d , щільність ρ , швидкість звуку v та діелектричну проникність ε :

$$k^2 = d^2(v + \Delta v)^2 \rho / \varepsilon_0 \varepsilon.$$

Параметри цього рівняння залежать від напруженості керуючого поля. Виражаючи параметри наведених вище рівнянь через електричне поле з урахуванням нелінійної залежності діелектричної проникності

$$\varepsilon(E) \approx \varepsilon(T)[1 + 3\beta \varepsilon_0^3 \varepsilon^3(T) E^2]^{-3},$$

отримаємо

$$k^2 = AE^2 / [1 + (3\beta \varepsilon_0^3 - A)E],$$

де $A = 4\rho v_0^2 Q^2 \varepsilon_0^3 \varepsilon^3$, β – коефіцієнт біля четвертій степені поляризації в розкладанні Ландау. Це рівняння пояснює експериментальні дані про залежність $k(E)$ як для «м'якого», так і для «жорсткого» параелектрика.

Зазначимо, що $k^2 \sim \varepsilon^3$, отже, найбільш ефективне керування п'єзоефектом можна очікувати в параелектриках з великою діелектричною проникністю ε (зауважимо, що діелектрична нелінійність N , зумовлена формулою $N = \varepsilon^{-1} \partial \varepsilon / \partial T$ цих матеріалів також пропорційна ε^3). Важливо також те, що $k \sim Q$, тобто для електроакустичних пристроїв перспективні матеріали з високою електрострикцією.

У випадку керування частотою п'єзореzonаторів варто враховувати, що електромеханічний зв'язок залежить не тільки від властивостей параелектрика, але й від геометричної конструкції п'єзоелемента. Характеристики керування частотою п'єзореzonатора істотно розрізняються для різних параелектриків: частота резонансу «м'яких» параелектриків підвищується зі збільшенням поля і ця частота «жорстких» параелектриків у разі невеликого поля знижується, тобто до зміни швидкості звуку в електричному керуючому полі призводять два основні механізми: лінеаризація електрострикції, що підвищує швидкість звуку і частоту п'єзореzonатора, та індукування в параелектрику острівців полярної фази, що знижують швидкість звуку внаслідок його розсіювання.

Електроіндукований п'єзоефект, крім електричної перебудови частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електромеханічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ($k \sim \varepsilon^{3/2}$),

то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з $\varepsilon \approx 10^4$ (тобто параелектрики поблизу фазового переходу і сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом). У разі однакових амплітуд і частот електричних сигналів E_k й E_{ω} , що впливають на перетворювач, за рахунок діелектричної й акустичної **нелінійностей** в параелектриках можна отримувати також модуляцію, детектування, посилення та інші види перетворення сигналів.

Як приклад на рис. 3.46 показано можливість збудження й частотного зсуву резонансу, а також часткової перебудови характеристики в п'єзоелектричному фільтрі, виготовленому з параелектричної кераміки.

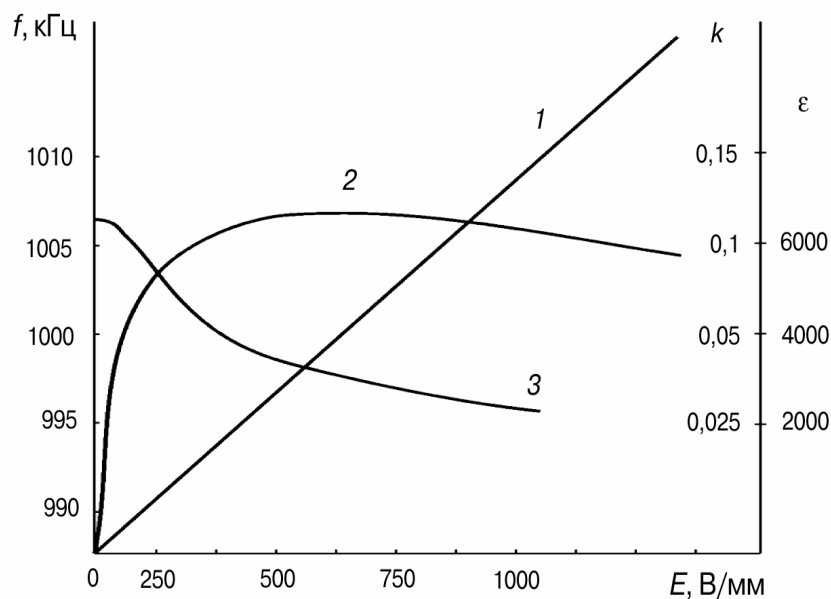


Рис. 3.46. Характеристики електрично керованого п'єзокерамічного фільтра на основі електрострикційної кераміки $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ залежно від керувального поля: 1 — резонансна частота; 2 — коефіцієнт електро механічного зв'язку; 3 — діелектрична проникність

Поки до п'єзоелектричного фільтру не прикладене керуюче електричне поле, в ньому відсутній акустичний резонанс і коефіцієнт передачі фільтру дорівнює нулю.

Резонанс з'являється тільки *на час увімкнення керуючого поля*. Більше того, залежно від величини керуючого електричного поля можлива перебудова як центральної резонансної частоти фільтру (до 3 % у полі $10 \text{ кВ/см} = 1 \text{ В/мкм}$), так і добротності фільтру. Швидкість збудження резонансу зовнішнім полем і, як наслідок, швидкість керування параметрами фільтру може перевищувати частоту 10 кГц.

Резюме

1. Зовнішнє електричне поле, змінюючи швидкість поширення пружних хвиль, дає можливість керування резонансною частотою або фазою фільтрів об'ємних і поверхневих хвиль. Електрокеровані фільтри об'ємних хвиль можна застосовувати у частотних і фазових модуляторах, параметричних підсилювачах для реалізації нових радіотехнічних пристроїв.

2. У будь-якому твердому діелектрику прикладене електричне поле змінює симетрію на полярну, що дає змогу реалізувати ефекти, можливі лише в полярних діелектриках. Практичну значимість цей ефект набуває у діелектриках з високою діелектричною проникністю. Електроіндукований п'єзоэффект, крім електричної перестройки частоти п'єзоелектричних фільтрів і конвольверів, можна застосовувати й у параметричних пристроях. Оскільки електро механічний зв'язок залежить від діелектричної проникності ($k \sim \epsilon^{3/2}$), то для параметричних пристроїв найбільш перспективні діелектрики з $\epsilon \approx 10^4$.

3.7. П'єзоелектричні мікроелектромеханічні системи

Основою подальшого розвитку електроніки і приладобудування є мікромініатюризація. Для цих цілей під час виготовлення приладів у мікрівиконанні використовують нові технології. Однією з таких технологій, яка сформувалася як новий напрямок в кінці минулого століття, є технологія мікроелектромеханічних систем (МЕМС). Головним у цьому напрямі є застосування мікротехнологій, адаптованих на виготовлення складних інтегральних приладів і систем.

Технологія МЕМС об'єднує мікроелектронні та мікромеханічні компоненти. Пристрої МЕМС зазвичай виготовляють на кремнієвій підкладці аналогічно технології виготовлення однокристальних інтегральних мікросхем. Типові розміри *мікромеханічних елементів* перебувають у діапазоні від 1...100 мкм, тоді як розміри *МЕМС-мікросхеми* мають розміри від 20...1 мм. Це – мініатюрні *інтегральні* пристрої, прилади та системи, які об'єднують електричні й механічні компоненти на одному кристалі або підкладці. Така мікросистема починається від *сенсора* (чутливого елемента) на вході схеми, далі інформація надходить до *підсилювача*, аналого-цифрового перетворювача, *мікропроцесора* (у тракці обробки інформації) і закінчується *виконавчим пристроєм* на виході. Всі перераховані етапи реалізуються на одному чіпі – інтегральною мікротехнологією.

Характеризуються МЕМС малою масою і габаритами, мають високу швидкодію, низьке енергоспоживання, малу вартість і, разом з тим, високу стійкість до зовнішніх впливів. Ці системи можуть зчитувати, управляти і активізувати механічні процеси у мікромасштабі, функціонувати індивідуально або сукупно, щоб створювати ефекти у макромасштабі. Мікротехнологія дозволяє виготовлення багатьох пристроїв, які індивідуально виконують прості завдання, але в комбінації можуть виконувати складні функції.

Натепер МЕМС-технології вже застосовуються для виготовлення різних мікросхем. Так, МЕМС-осцилятори в деяких застосуваннях замінюють кварцові генератори. Взагалі *мікроколивальні системи* – акселерометри і гіроскопи, датчики кутової швидкості, – а також мультисенсорні датчики можна вважати одним з важливих напрямів використання МЕМС. Вони вже знайшли застосування в різних галузях науки і техніки: оптика, гідравліка, механіка, тепло-техніка, обчислювальні машини, і, з часом, стануть невід'ємною частиною багатьох пристроїв, систем безпеки машин, медичного обладнання та імплантатів.

Серед реалізованих застосувань МЕМС можна відзначити надчутливі мікрофони, застосовувані у телефонах і ноутбуках, осциляційні системи, де МЕМС-генератори формують стабільні коливання, оптичні перемикачі з мікродзеркалами і багато іншого. Перспективні МЕМС також у системах управління транспортом, у медицині, в промислових системах вимірювання та керування, в інерційних системах навігації (ракетно-космічна техніка, авіаційна техніка), у машинобудуванні, енергетиці, нафтогазовій техніці, у системах комп'ютерної безпеки, в інтелектуальних переносних пристроях, а також у системах віброконтролю, діагностики та моніторингу.

3.7.1. Основні матеріали і конструкції МЕМС

Основним матеріалом, використовуваним для виготовлення МЕМС є *кремній*. Він має значні переваги перед іншими матеріалами завдяки своїм фізичним властивостям. Кристал кремнію майже ідеально підпорядковується закону Гука – під час деформації він не схильний до гістерезису і має дуже мале внутрішнє тертя, тому під час деформації кремнію енергія практично не розсіюється. Також кремній дуже стійкий до тривалих випробувань деформацією, оскільки характеризується дуже малою «втомою» і може працювати до трильйонів циклів деформації без руйнування. Завдяки сучасній технології з кремнію можна створювати тривимірні суцільні структури,

які можуть мати рухомі частини, включаючи важелі, петлі, шестерні і навіть елементи ланцюгових сполук. Оксид кремнію, що неодноразово використовують у процесі стандартної технології, є дуже гарним діелектриком.

Проте тільки одного кремнію для побудови МЕМС недостатньо, необхідні як джерела інформації – *сенсори*, так і джерела руху – *актюатори* (приводи). Саме вони й створюють механічний рух, а виробляються мікроприводи під час інтегрального процесу побудови структури МЕМС. Приводи можуть працювати на основі *електростатичних, п'єзоелектричних, магнітних або теплових взаємодій* у твердих тілах.

Підведена до МЕМС енергія, зазвичай – електрична може бути перетворена у механічну, теплову, магнітну чи світлову енергію. Слід зазначити, що виготовлення електромеханічних систем здійснюють технологічними прийомами, аналогічно тим, якими виготовляють традиційні інтегральні схеми. Комбінація механічних та електронних компонентів на єдиній кремнієвій основі, виконаної у керованому технологічному процесі, забезпечує МЕМС високу надійність і меншу вартість, ніж у подібних дискретних механічних схем. Крім усього іншого, механічні компоненти МЕМС, зазвичай, мало сприйнятливі до зовнішніх агресивних впливів. У МЕМС, таких як ультразвукові приводи і датчики, в якості п'єзоелектриків зазвичай застосовуються плівки PZT. Ці структури складаються з мембрани або консолі з плоским п'єзоелектричним конденсатором зверху.

Як приклад на рис. 3.47 показані схеми резонансних елементів МЕМС, що використовуються у осциляторах, фільтрах, сенсорах тощо. Крім закріплених з одного боку *консолей* використовуються також *мостики* (закріплені з двох сторін) і *діафрагми* (закріплені по всій периферії). Для спрощення електроди на п'єзоелементах та їх металеві виводи на рисунку не показано.

Найбільш поширеним елементом є консольна балка; приклад реалізації п'єзоконсолі показано на рис. 3.48. На кремнії через буферний шар оксиду кремнію спочатку наносять нижній електрод, потім – п'єзоелектрик і нарешті верхній електрод. Методом анізотропного травлення кремній під консоллю видаляється.

Перші високочастотні пристрої МЕМС були виготовлені, головним чином, на основі тонких плівок ZnO, а також з використанням тонких плівок AlN (зі структурою вюрциту). Ці п'єзонапівпровідники забезпечують низькі акустичні втрати НВЧ-фільтрів

на частотах 2...10 ГГц. Такі пристрої засновані на об'ємних акустичних хвилях, що поширюються по товщині плівки. Високі акустичні якості та низька діелектрична проникність вюрцитних плівок є дуже привабливими властивостями для пристроїв НВЧ. На більш низьких частотах доцільно використовувати плівки PZT.

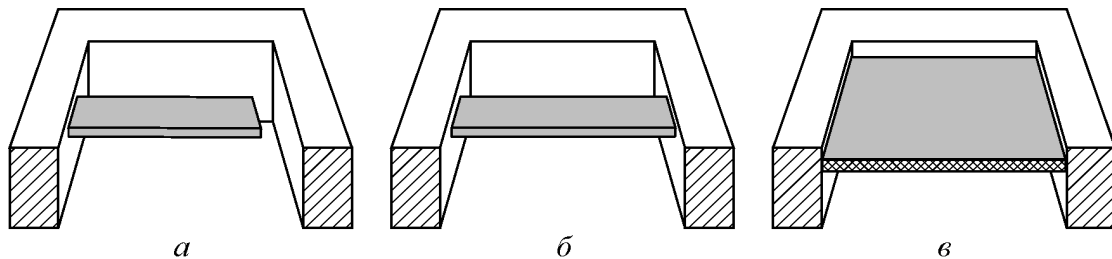


Рис. 3.47. Схеми кріплення пружних п'єзoeлементів у кремнієвих МЕМС-структурах, отриманих за ліга-технологією:
а – консоль (кантилевер), б – міст, в – діафрагма

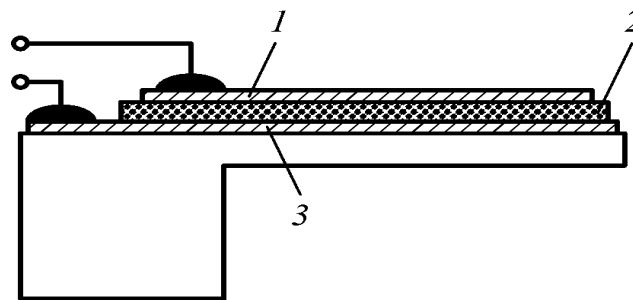


Рис. 3.48. Схема п'єзоконсолі: 1, 3 – електроди, 2 – п'єзoeлектрик

П'єзoeлектричні компоненти МЕМС мають суттєві переваги:

- висока лінійність п'єзoeлектричного відгуку – як у разі прямих, так і у разі обернених ефектів, що спрощує електронні зчитування або керування;
- висока щільність пружної енергії, що дозволяє в малому об'ємі матеріалу отримати значну потужність;
- висока швидкість звуку в більшості п'єзoeлектричних матеріалів дає можливість мати дуже швидку реакцію відгуку;
- п'єзoeлектрики дозволяють генерувати і зондувати коливання у великому динамічному діапазоні та в широкій смузі частот.

Приводи МЕМС можуть працювати на основі як п'єзoeлектричних, так і електростатичних взаємодій. Деякі приводи можуть отримувати енергію від руху людського тіла (або одягу). Існує також можливість виробляти керований рух від слабкого джерела енергії; це може бути використано у мікроскопічних насосах, пінцетах, інжекторах, реакторах і практично у будь-яких механізмах, але

з іншого боку, електромеханіка також виробляє надзвичайно маленькі і чутливі пристрої для виявлення і вимірювання переміщень, прискорення, тиску, слабких електричних сигналів, іонів і специфічних біологічних агентів, корисних для медичного застосування.

3.7.2. Механічні пристрої з п'єзо-MEMS

Сенсори MEMS з виконавчими механізмами можна вбудовувати в різноманітні вироби електроніки. Найпершими розробками з використанням MEMS були датчики прискорення (акселерометри). Ці механічні сенсори, що здатні розпізнавати сильні перепади швидкостей, широко застосовуються сьогодні для спрацьовування подушок безпеки на автотранспорті. Вони використовуються для включення захисного режиму в жорстких дисках комп'ютерів або інших пристроях під час вібрацій і ударів.

Широко поширеними стали MEMS-гіроскопи, що вимірюють кутові швидкості руху щодо трьох осей, тим самим розпізнаючи точне положення приладу в тривимірному просторі. Пристрої GPS, які оснащені такими мікрогіроскопами, використовуються для встановлення навігації у разі втрати сигналу від супутника або для економії заряду акумулятора. У найближчому майбутньому можлива поява гіроскопів, вбудованих у мобільні телефони, які реагують на рух людини.

Велике значення набуває використання п'єзо-керованих мікродзеркал. Системи рухомих дзеркал шириною всього 10 мікрометрів використовуються, наприклад, у проекторах для графічних презентацій. Кут нахилу кожного дзеркала незалежно управляється MEMS-пристроєм, завдяки чому можна або відбивати, або блокувати світло. Завдяки поєднанню акселерометрів на основі MEMS для реєстрації зовнішніх вібрацій з MEMS-мікродзеркал для корекції лазерного променя створено лазерні принтери з надзвичайно високою роздільною здатністю друку.

3.7.3. Біомедичні п'єзо-MEMS

Мікроактюатори використовуються у медицині, щоб управляти приладами та біологічними об'єктами на мікроскопічному рівні. Наприклад, кремнієві чіпи з мікроскопічними каналами (мікрокапілярні пристрої) можуть бути використані для адресної доставки контрольованих кількостей лікарських препаратів. Зокрема, спеціально для хворих на цукровий діабет розроблений інтегрований MEMS-пристрій, що об'єднує сенсор на глюкозу і диспергатор інсуліну.

Найбільш широким застосуванням МЕМС у медицині стало використання п'єзомікроактивації в хірургічних інструментах: це крокові двигуни і резонансні мікроструктури.

Прикладом використання МЕМС-технології в хірургічних інструментах може служити скальпель, керований п'єзоелектричним мікроактюатором, рис. 3.49. Точно керувати положенням такого скальпеля дозволяє п'єзоелектричний кроковий двигун. Більш того, використовуючи здатність вимірювати механічне напруження, яке відчувається скальпелем під час різання, можна кількісно визначати і керувати силою різання.



Рис. 3.49. Скальпель із п'єзоелектричним керуванням

Ультразвуковий ріжучий інструмент, виготовлений за допомогою об'ємної мікрообробки – це інший прилад використання МЕМС-технології для засосування в хірургічних інструментах. П'єзоелектрик приєднується до різального інструменту для збудження резонансу кінчика пристрою в ультразвуковій частоті. П'єзосенсор визначає умови, коли такий пристрій має бути приведений в дію, і він буде швидко і легко різати навіть жорсткі тканини (наприклад застиглий очний кришталік пацієнта з катарактою). Під час різання мікронасос може видаляти рідину та хірургічні залишки.

Отже, завдяки використанню МЕМС істотно зросла різноманітність хірургічних інструментів: мікроскальпелі, мікросенсори, мікропристрої для доставки або вилучення рідини.

Прилади біо-МЕМС можуть бути розробленими як сукупність сенсорів, що включають вимірювання, контроль і дослідження всередині тіла людини або на його поверхні. Мікродатчики – це найбільша група приладів біо-МЕМС. Решта можуть бути віднесені до приладів «реалізації».

Сучасні типи біо-МЕМС можна розділити на декілька категорій.

1. Датчики тиску (крові, рідини хребта, мозку); датчики температури, глюкози, ДНК-факторів; датчики сили (м'язів, органів, тону тканин); датчики електричного імпульсу (нерва, мозку, серця); детектори газу (кисню, вуглекислого газу, хімічних іонів).

2. Лікувальні МЕМС-прилади: мікронасоси (кровообігу; доставки ліків); фільтри рідин; розділювачі рідин.

Великі перспективи у медицині мають МЕМС-імплантанти. Нещодавно були створені кремнієві МЕМС-пристрої, що містять

звуковий сенсор і мікропроцесор, який розкладає звукові хвилі на Фур'є-гармоніки. Пристрій імплантується безпосередньо в людське вухо, після чого отримані Фур'є-компоненти безпосередньо передаються до слухового нерву, завдяки чому глухі люди можуть чути. В наш час розробляються аналогічні пристрої для відновлення зору. Як очікується, застосування біомедичних імплантатів на основі МЕМС найближчим часом буде стрімко зростати.

Крім перерахованих застосувань, на основі МЕМС створені оптичні перемикачі й затвори, сенсори напруг і тиску, гіроскопи та навіть віброчутливі джойстики в нових ігрових приставках. Розмір пристроїв МЕМС зменшується з року в рік відкриваючи нові перспективи для їх використання.

Резюме

1. Головним у науково-технічному напрямі МЕМС є застосування мікротехнологій, адаптованих на виготовлення складних інтегральних приладів і систем. Технологія МЕМС об'єднує мікроелектронні і мікромеханічні компоненти.

2. Мікроелектромеханічна система починається від *сенсора* (чутливого елемента) на вході схеми, далі інформація надходить до *підсилювача*, аналого-цифрового перетворювача, *мікропроцесора* (у тракці обробки інформації) і закінчується *виконавчим пристроєм* на виході. Всі перераховані етапи реалізуються на одному чіпі – інтегральною мікротехнологією.

3. Мікроколивальні системи – акселерометри і гіроскопи, датчики кутової швидкості, а також мультисенсорні датчики можна вважати одним з важливих напрямів використання МЕМС. Вони вже знайшли застосування в різних галузях науки і техніки.

4. Мікроактюатори використовують у медицині, щоб управляти приладами та біологічними об'єктами на мікроскопічному рівні. Широким застосуванням МЕМС у медицині стало використання п'єзомікроактивації в хірургічних інструментах.

5. Прилади біо-МЕМС можуть бути розробленими як сукупність сенсорів, що включають вимірювання, контроль і дослідження всередині тіла людини або на його поверхні. Мікродатчики – це найбільша група приладів біо-МЕМС.

3.8. П'єзокеровані пристрої надвисоких частот

Однією з тенденцій розвитку сучасних телекомунікаційних систем є використання пасивних компонентів з широкими можливостями переналаштування, таких як керовані резонатори, фазообертачі тощо. Ці компоненти є ключовими елементами багатьох антен, фазованих антенних решіток, фільтрів і т. ін. Переналаштування таких компонентів може виконуватися різними способами (магнітними та напівпровідниковими приладами, керуванням діелектричної проникності). Авторами цієї книги та їх співробітниками запропоновані методи п'єзоелектричного керування приладами НВЧ. Під час електромеханічного регулювання керуюча система знаходиться за межами НВЧ-тракту, а тому не вносить втрат.

3.8.1. Мікроелектромеханічна переналаштування

Останні досягнення в технології виготовлення п'єзоелектричних активаторів та МЕМС відкривають можливості для суміщення переваг електричного та механічного способів керування. Швидкі переміщення можливі лише на відносно невеликій відстані, тому ключовим є питання про забезпечення високої чутливості характеристик системи до малих переміщень її частин.

Такого переналаштування можна досягнути, якщо переміщення частин пристрою вносить сильне збурення у розподіл електромагнітного поля. З цією метою неоднорідність (повітряний проміжок) створюється так, щоб перетинати силові лінії електричного поля, тобто між діелектричними частинами або між діелектриком і металевою поверхнею. Зміна величини повітряного проміжку призводить до значної зміни розподілу електромагнітного поля і тому змінює такі макроскопічні характеристики приладу як резонансна частота, фазовий зсув.

Запропонований спосіб керування НВЧ-структурами зручно описувати у термінах ефективної діелектричної проникності (ϵ_{ef}). Ефективну діелектричну проникність неоднорідного середовища можна увести як таку проникність однорідного середовища, якому властиві чисельно такі самі макроскопічні характеристики. За допомогою ефективної діелектричної проникності зручно описувати прилади, що працюють на моді ТЕМ, оскільки в цьому випадку стала поширення пропорційна $\sqrt{\epsilon_{\text{ef}}}$. Ця ідея також може бути використана для опису інших пристроїв. Наприклад, ефективна проникність хвилевода із частковим заповненням може бути уведена

як проникність речовини, що повністю заповнює хвилевод і характеризується такою само сталою поширення хвилі.

3.8.2. Керовані НВЧ-фільтри на смужковій лінії

Конструкція та характеристики смужкового фільтра, який також можна використовувати як фазообертач, показано на рис. 3.50.

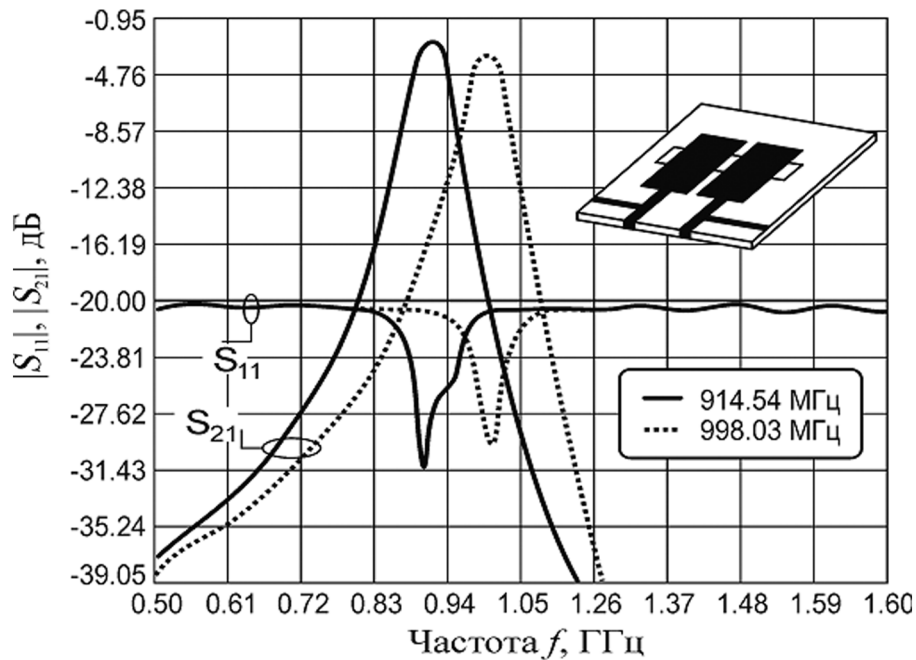


Рис. 3.50. Конструкція та характеристики дворезонаторного фільтра

Експериментальні результати були отримані за допомогою панорамного вимірювача. Фільтр нанесений металізацією на прямокутній полікоровій основі, на якій розміщені два резонатори зі стрибком хвильового опору. Довжина резонаторів становить 22 мм, співвідношення між шириною частин з високим та низьким імпедансом – близько 10, товщина основи дорівнює 0,65 мм, а її діелектрична проникність ϵ дорівнює 9,2.

Для переналаштування фільтра основа імітує «керований діелектрик». Частина заземлювального електрода «відривається» від основи на ділянці зв'язку фільтра за допомогою п'єзоелектричного актюатора з електродами, який частково замінює заземлювальний електрод, рис. 3.51. Верхній електрод актюатора одночасно є і рухомим заземлюючим електродом основи. Величина повітряного зазору Δ змінюється під дією деформуючого моменту, що створюється актюатором. Така «керована основа» також може бути описана у термінах зміни ефективної діелектричної проникності. Діапазон зміни ϵ_{ef} залежить від проникності основи і співвідношення Δ/h ,

де h – товщина основи. Ефективна проникність структури «полікор–повітря» змінюється від $\varepsilon_{\text{еф}} \approx 7$ до $\varepsilon_{\text{еф}} \approx 3$, коли проміжок змінюється від $\Delta \sim 10$ мкм до $\Delta \sim 100$ мкм прикладенням напруги близько 300 В. Виміряні характеристики фільтра показано на рис. 3.52.

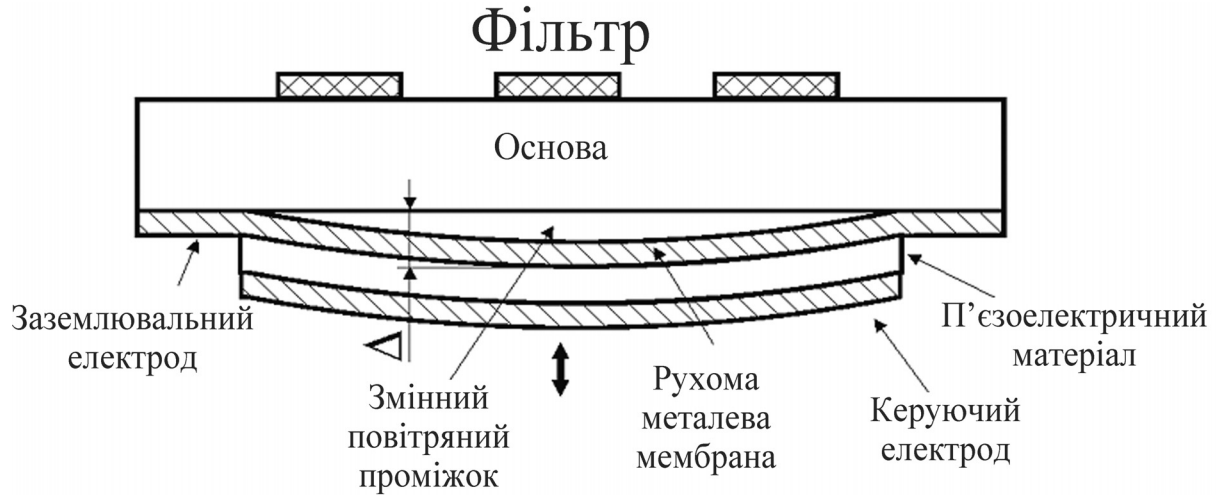


Рис. 3.51. Принцип переналаштування фільтра: рухомий заземлювальний електрод, вид збоку

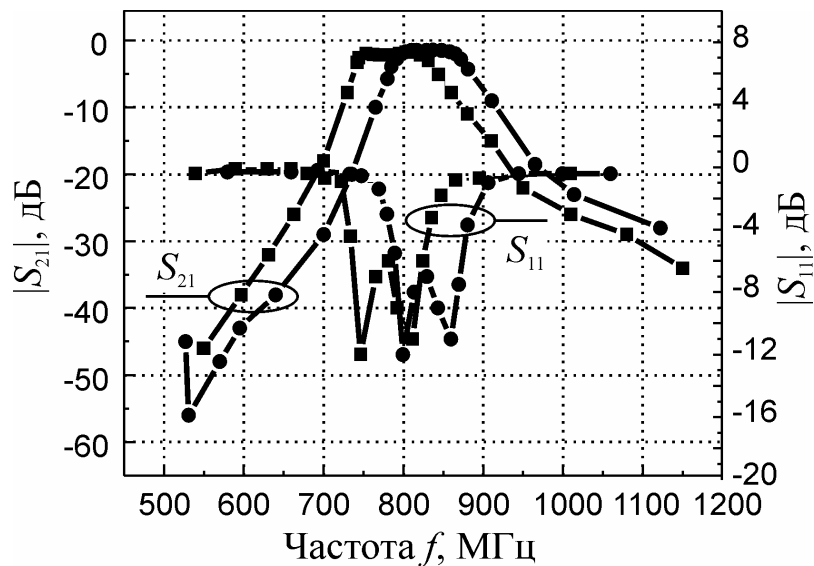


Рис. 3.52. Характеристики фільтра для двох положень заземлювального електрода: центральна частота зсувається приблизно на 10 %, тоді як втрати не перевищують 1 дБ

Керований смуговий фільтр можна також використовувати як фазообертач. Проведені дослідження встановили відносно невелику смугу пропускання такого фільтра. Разом з тим, потрібні напруги надто високі для багатьох задач, тому розглядатимемо інші конструкції та способи керування.

3.8.3. Фільтри зі стрибком імпедансу, керовані з торця

Ефективне керування резонансною частотою фільтра реалізується зміною зв'язку між резонаторами зі стрибком імпедансу з торця, як показано на рис. 3.53.

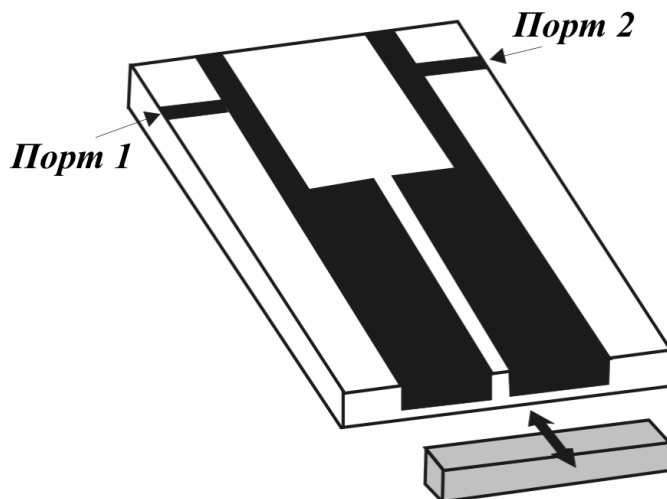


Рис. 3.53. Схема керованого фільтра В. М. Пашкова

Діелектрична пластина з високою діелектричною проникністю переміщується поблизу торцевої частини фільтра. Експеримент було проведено з використанням діелектрика з $\epsilon = 80$ та низькими втратами. Керований з торця фільтр, складений разом з актюатором, показано на рис. 3.54.

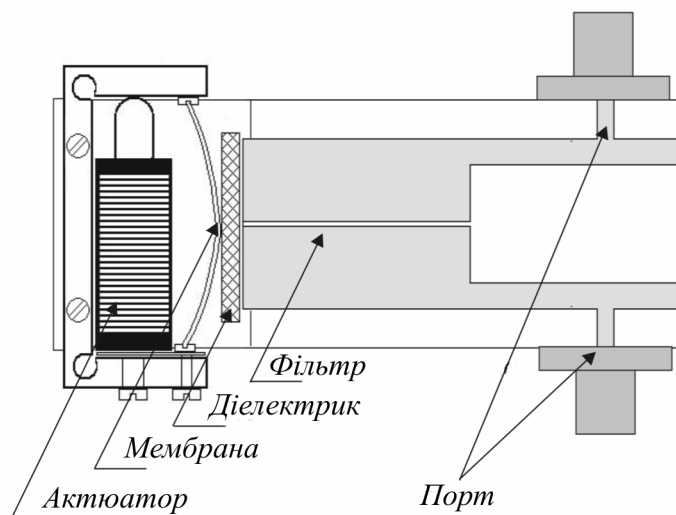


Рис. 3.54. Керований з торця фільтр зібраний разом з п'єзоактюатором

У смузі пропускання фільтра фаза змінюється більше, ніж на 100° (рис. 3.55).

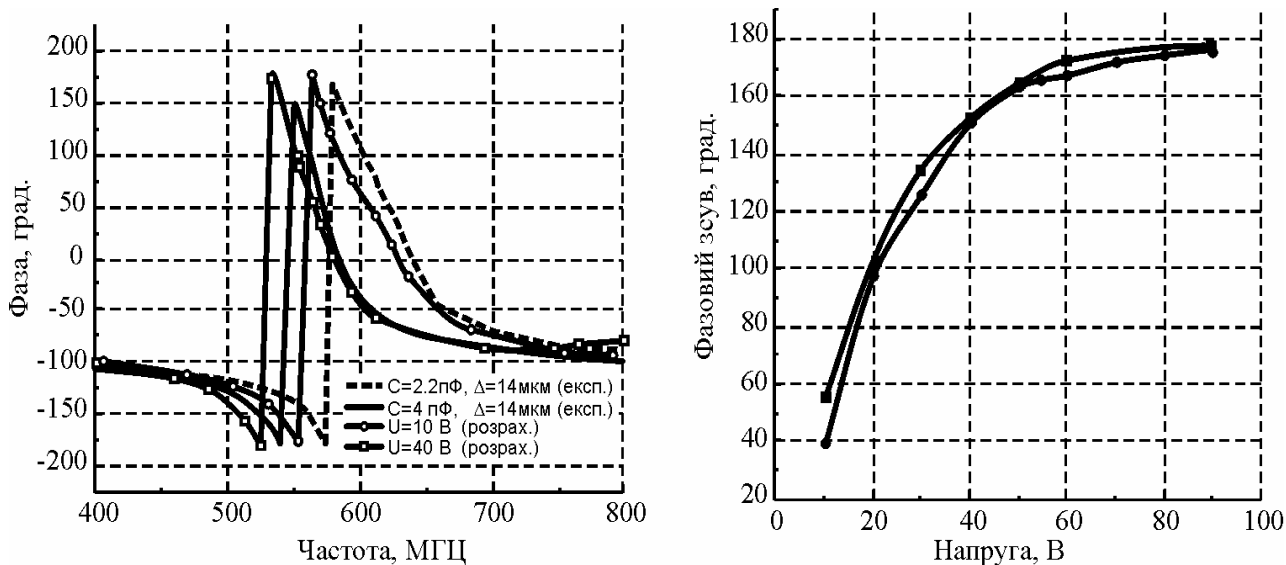


Рис. 3.55. Фазові характеристики смугового фільтра, показаного на рис. 3.54 (залежність від напруги знято для двох різних зразків)

Отже, дослідження показують ефективність п'єзокерування різного типу фільтрами. Вони відрізняються високою добротністю і значною швидкодією.

3.8.4. П'єзокерований хвиеводний фазообертач

Використанню діелектричних матеріалів приділялась особлива увага від самого початку розвитку техніки НВЧ. Через значні втрати на випромінювання діелектричні хвиеводи використовуються переважно в міліметровому діапазоні довжин хвиль, де електромагнітне поле зосереджено всередині діелектрика, а металеві хвиеводи мають значні втрати, але окрім хвиеводів діелектричні матеріали широко використовують для виготовлення таких елементів кіл НВЧ, як керовані та некеровані конденсатори, резонатори і, зокрема, як елементи фазообертачів. Використання діелектричних матеріалів у колах НВЧ перш за все зумовлено низькими втратами електромагнітної енергії та високою температурною стабільністю.

Для побудови фазованих антенних ґраток активного типу електромагнітна енергія може підводитися до випромінюючого елемента через хвиевід. Антенні елементи ґраток пасивного типу можуть мати вигляд відкритих відрізків хвиеводу. Хвиеводні конструкції розраховані на високий рівень передаваної потужності. Тому становить інтерес створення фазообертача, який би конструктивно легко поєднувався з відрізками хвиеводів і міг працювати на пропускання чи відбивання в активних і пасивних системах.

Повітряні проміжки між діелектричним зразком та широкими стінками металевого хвилеводу за дуже малих величин дають сильний вплив на умови поширення хвилі. Виміряні нерезонансними методами значення діелектричної проникності матеріалів за наявності проміжків значно нижчі за очікувані, що означає суттєве зменшення електричної довжини лінії, а, відповідно, і зміну фазового зсуву НВЧ-сигналу у лінії. Керування за допомогою п'єзоактюатора є неструмовим, тому таке керування є економним з погляду споживаної потужності. П'єзоактюатор поєднує переваги механічних систем із надійністю електронних. Отже, діелектричні структури з повітряним проміжком, величина якого змінюється за допомогою п'єзоактюатора, є привабливими для створення керованих пристроїв НВЧ. Саме ефект керування поширенням хвилі за допомогою зміни повітряного проміжку у композиті «діелектрик–повітря» і було покладено в основу запропонованого пристрою.

Розглянемо прямокутний хвилевід, поперечний переріз якого заповнений двома діелектричними вставками висотою d , між якими є повітряний проміжок Δ (рис. 3.56, а).

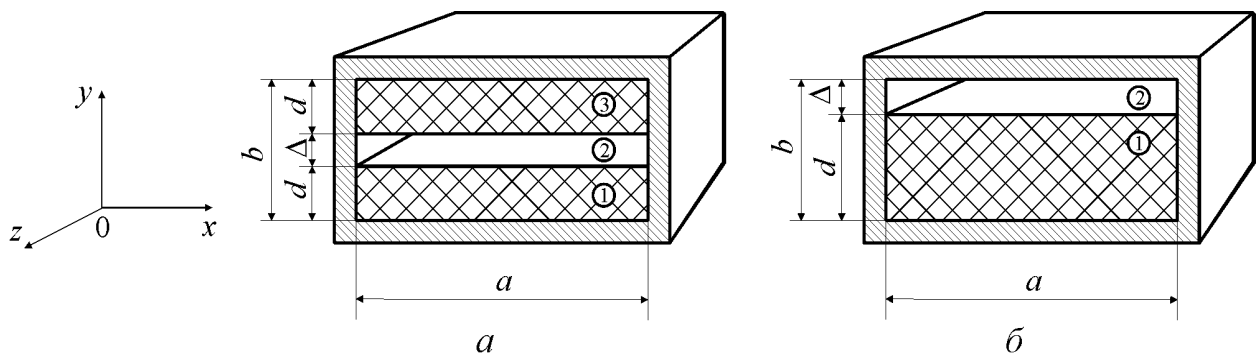


Рис.3.56. Часткове заповнення хвилеводу діелектричним матеріалом:
а – симетрична конструкція; б – асиметрична конструкція

Стала поширення у хвилеводі складним чином залежить від діелектричного проникнення діелектричних вставок і величини повітряного проміжку між вставками, або вставкою і стінкою хвилеводу. Оскільки стала поширення повно описує процес поширення хвилі у хвилеводі, то знаходження її дає змогу визначити параметри пристрою. Для розрахунків та з метою порівняння зручно використовувати ефективність параметрів, які є віднесеними до відповідних параметрів стандартної конструкції. Так, ефективна діелектрична проникність ϵ_{ef} в умовах часткового заповнення хвилеводу може бути введена як діелектрична проникність повного заповнення хвилеводу, за якої стала поширення відповідала

б реальній сталій поширення у частково заповненому хвилеводі (рис. 3.57). Залежно від розміру щілини $\epsilon_{\text{еф}}$ помітно змінюється, що й є причиною керованої зміни фази.

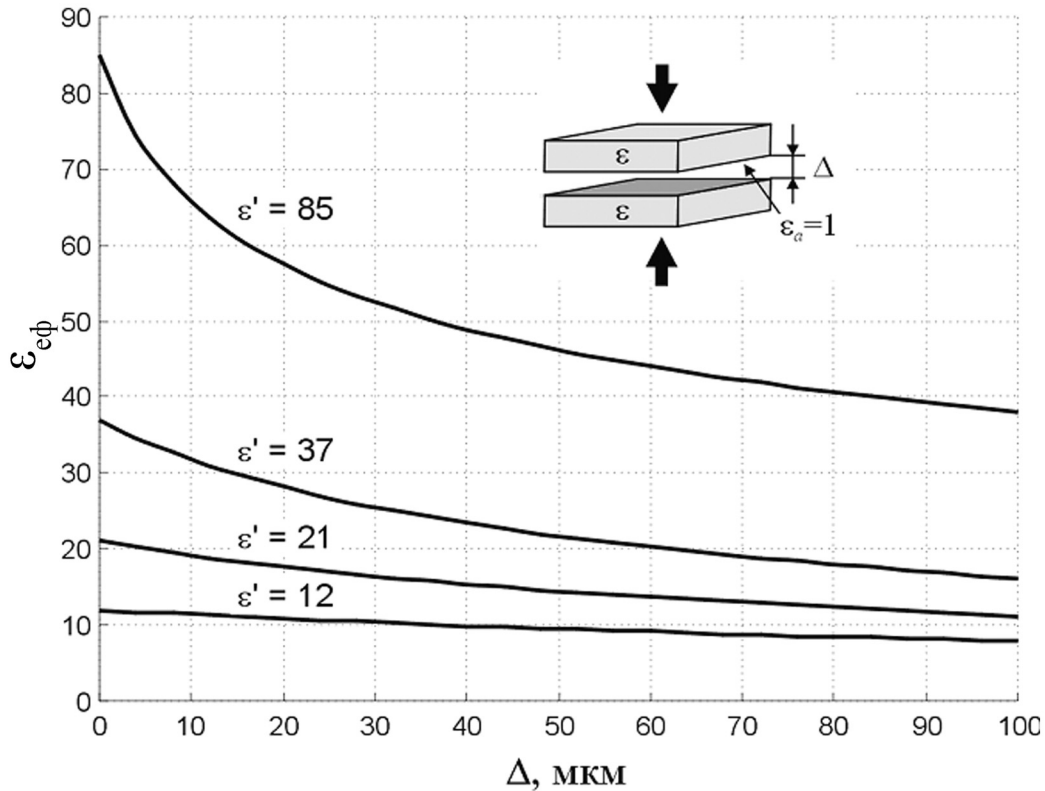


Рис. 3.57. Ефективна діелектрична проникність залежно від повітряного проміжку. Частота $f = 10$ ГГц, висота хвилеводу $b = 2$ мм

Конструкція п'єзокерованого фазообертача може бути різною. Так, зокрема, п'єзоелектричні актюатори можуть бути розміщені як всередині хвилеводу, так і поза ним і призводити діелектричні пластини в рух за допомогою штовхачів. Окрім того, конструкція допускає велику свободу у виборі геометрії. Так, бажаний відносний фазовий зсув може бути отриманий як за рахунок застосування діелектричних матеріалів з більшими значеннями проникності, так і за рахунок збільшення довжини активної ділянки пристрою. Особливо слід зазначити, що на основі масштабування конструкція може бути пристосована до відповідного діапазону частот, який визначається діапазоном робочих частот хвилеводу.

Один різновид конструкції реалізований з використанням тільки однієї діелектричної пластини показано на рис. 3.58. Повітряний проміжок утворюється між діелектричною пластиною і широкою стінкою хвилеводу.

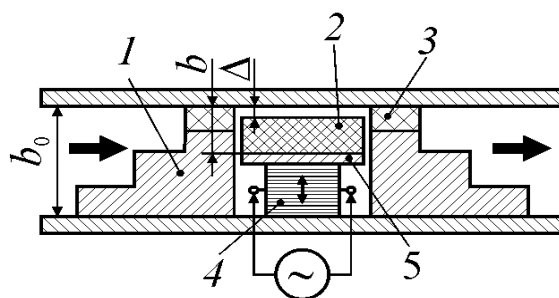


Рис. 3.58. Асиметрична конструкція хвильового фазообертача:
 1 – секція чебишевського узгодження; 2 – діелектрична пластина;
 3 – діелектричний трансформатор; 4 – п'єзoeлектричний актюатор;
 5 – металізація

Втрати електромагнітної енергії в пристрою зумовлені відбиванням через недосконале узгодження, втратами у металевих частинах конструкції та втратами у діелектрику. Втрати, зумовлені відбиванням, в певному частотному діапазоні можуть бути зменшені застосуванням відповідних узгоджувальних засобів. Втрати у металевих частинах конструкції зумовлені скінченою провідністю металу і зазвичай малі в умовах використання високопровідних матеріалів або високопровідних покриттів. На втрати електромагнітної енергії пристрою впливають втрати її у діелектрику. Тому використання високоякісної НВЧ-кераміки дає змогу очікувати, що конструкція в цілому матиме високий коефіцієнт корисної дії.

3.8.5. Інтегральні діелектричні фазообертачі з п'єзокеруванням

В інтегральних мікросхемах НВЧ переважно застосовуються електронні фазообертачі, які мають певні обмеження, особливо під час використання на високих частотах. Тому розглянемо альтернативний спосіб керування фазовим зсувом, який би задовольняв сучасні вимоги ефективності.

У техніці НВЧ великих потужностей традиційно використовують механічні способи налаштування та переналаштування приладів. Найбільшою перевагою механічного керування є надзвичайно низький рівень втрат, які вносяться керуванням. Суттєвим недоліком такого способу керування є необхідність досить значних переміщень, а також статичність такого способу керування, яке, зазвичай, виконує вручну оператор за допомогою регулювального гвинта. Навіть за умови електричного приводу елемента керування, швидкодія такого способу є вкрай низькою і не задовольняє вимогам сучасності. Тому виникла ідея сумістити механічний спосіб керування з гібридними конструкціями, активні елементи

яких виконувалися б інтегральним способом, а керування відбувалося б за допомогою мініатюрного п'єзоелементу.

Один із способів створення фазообертача з п'єзоелектричним керуванням показано на рис. 3.59, *а*. Над мікросмужковою лінією на певній відстані розміщується діелектрична пластина. За допомогою п'єзоелектричного актюатора відстань від діелектричної пластини до поверхні мікросмужкової лінії може змінюватися, змінюється також величина ефективної діелектричної проникності і, відповідно, електрична довжина лінії, що дає змогу керувати фазовим зсувом передаваної хвилі.

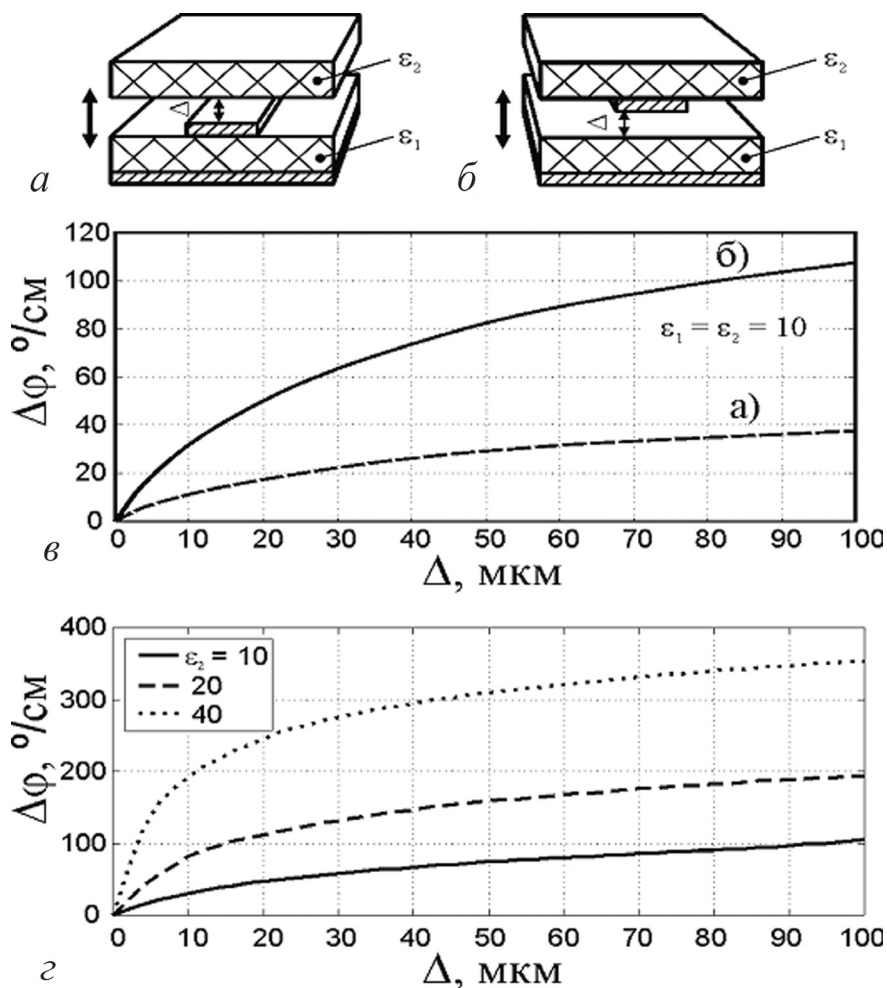


Рис. 3.59. Гібридні фазообертачі з п'єзокеруванням: *а* – звичайна конструкція; *б* – новий спосіб; *в* – порівняльна характеристика звичайного та нового способів; *г* – максимальний фазовий зсув залежно від проникності рухомого діелектрика

Перевагою такого способу керування є відносно низький рівень втрат електромагнітної енергії, які зумовлюються переважно втратами на випромінювання та діелектричними втратами, які

можуть бути низькими за умови використання високоякісних НВЧ-діелектриків. Недоліком такого способу є порівняно низька чутливість приладу. Так, для досягнення прийнятних величин диференціального фазового зсуву, потрібні значні переміщення діелектричної пластини над лінією: для отримання фазового зсуву близько 120° потрібно переміщення пластини на 2 мм. Низька чутливість описаного способу керування пояснюється тим, що в умовах використання діелектричних пластинок із проникністю, значно більшою за одиницю, електромагнітне поле концентрується переважно в міжелектродному просторі, тобто зосереджене у діелектричній основі. Рухомі діелектрична пластина впливає переважно на характеристики випромінювання.

Для поліпшення чутливості приладу слід забезпечити сильну взаємодію електромагнітного поля з елементом керування. Цього можна досягти, якщо на шляху силових ліній електричного поля буде діелектричне включення змінної величини з іншою діелектричною проникністю. Бажаного ефекту можна досягти, якщо сигнальний провідник лінії не закріплювати на основі, а переміщувати разом із рухомою діелектричною пластиною (рис. 3.59, б). У міжелектродному просторі такої лінії на шляху силових ліній електричного поля буде повітряний проміжок. Величиною цього проміжку можна керувати за допомогою п'єзoeлемента.

Порівняння ефективності звичайної та нової конструкції (рис. 3.59, в) вказує на високу ефективність керування новим способом, що майже втричі перевищує показники раніш описаного способу. Разом з тим, втрати електромагнітної енергії також очікуються низькими, оскільки запропонований спосіб не містить принципово дисипативних елементів.

Зниження ККД пристрою можливе за рахунок втрат на випромінювання. Керувати цією складовою можна змінюючи величину діелектричної проникності рухомої пластини. Розрахунок на рис. 3.59, г вказує на доцільність використання матеріалів з підвищеними значеннями діелектричної проникності. Отже, навіть коли довжина пристрою близька до 1 см вже можна отримати фазовий зсув, близький до 2π .

На основі описаного принципу можна побудувати фазообертачі і для інших типів ліній передачі, наприклад, копланарної лінії, рис. 3.60. Центральний провідник у такій лінії закріплюється на рухомій пластині, тоді як заземлювальні електроди закріплені на основі. Переміщення рухомої пластини спричиняє зміну повітряного

проміжку між провідником та діелектричною основою, що проявляється у зміні ефективної сталої поширення.

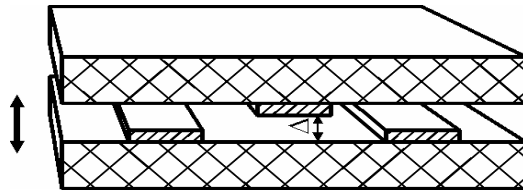


Рис. 3.60. Гібридний п'єзокерований фазообертач на основі копланарної лінії

Невпинний розвиток техніки зв'язку та навігації в бік вищих частот ставить актуальне завдання для створення альтернативних типів пристроїв, які були б більш ефективними щодо споживаної потужності, мали низькі втрати та високу швидкодію, а також не мали б фундаментального обмеження діапазону робочих частот.

Електронні фазообертачі, зазвичай, розраховані на передавання порівняно малих потужностей, і тому переважно застосовуються у комерційних системах зв'язку. Якісні показники цих пристроїв значною мірою визначаються характеристиками використовуваних компонентів, зокрема, ключів. Так, використання в якості керувальних елементів *p-i-n*-діодів дозволяє побудувати пристрій з високою швидкістю і малими потужностями керування. Однак їх використання неминуче пов'язане з втратами електромагнітної енергії, які суттєво зростають з підвищенням робочих частот. Ключі, виконані за МЕМС-технологією мають набагато привабливіші показники втрат, однак їх швидкість і, особливо, надійність мають бути суттєво вдосконалені.

Подібно до феритових систем фазообертачі з використанням керуваних діелектричних матеріалів ґрунтуються на принципі зміни під впливом керувального фактора характеристик матеріалу, зокрема, діелектричної проникності. Це стосується як об'ємних, зокрема і лінзових конструкцій, так і пристроїв з використання тонких плівок діелектричних матеріалів. Найбільшими проблемами залишаються необхідність прикладення високої керувальної напруги та порівняно високий рівень втрат енергії, зумовлений необхідними показниками керуваності матеріалів, а також проблеми узгодження.

З наведених фактів актуальним є створення пристроїв, позбавлених вказаних недоліків, а саме компактних, недорогих, з високою швидкістю, низькими втратами та без фундаментального обмеження

робочої частоти через частотні обмеження використовуваного фізичного явища. У системах з високими рівнями робочих потужностей поставлене завдання може бути вирішене зміщенням акценту з керування параметрами заповнення лінії (феритового чи діелектричного) до керування ефективними параметрами лінії в цілому.

Що стосується інтегральних пристроїв, то крім вдосконалення власне використовуваних матеріалів та технології їх нанесення, існує також можливість конструктивного зменшення впливу небажаних факторів, таких як складність узгодження та найповнішого використання можливостей керування. Таке вдосконалення інтегральних конструкцій фазообертачів можливе з використанням тонких сегнетоелектричних плівок, а також за допомогою п'єзоелектричного керування ефективними параметрами гібридних ліній передачі, що може бути використано для створення фазообертачів.

Резюме

1. Існують різні методи п'єзоелектричного керування приладами НВЧ. Їх перевага полягає у тому, що п'єзоелектрична керувальна система знаходиться за межами НВЧ-тракту, а тому не вносить втрат.

2. Для переналаштування НВЧ-фільтрів діелектрична підкладка смужкової лінії імітує «керований діелектрик». Частина заземлювального електрода «відривається» від підкладки в області критичного зв'язку фільтра за допомогою п'єзоелектричного актюатора. Величина повітряного проміжку змінюється під дією актюатора. Така «керована основа» може бути описана у термінах зміни ефективної діелектричної проникності.

3. Діелектричні структури з повітряним проміжком, величина якого змінюється за допомогою п'єзоактюатора, є привабливими для створення керованих пристроїв НВЧ. Ефект керування поширенням хвилі за допомогою зміни повітряного проміжку у композиті «діелектрик–повітря» і було покладено в основу п'єзокерованого фазообертача.

4. Симетрія полярних кристалів, текстур і композитів

П'єзоелектричні властивості завжди анізотропні й нерозривно пов'язані з симетрією п'єзоелектричних матеріалів – кристалів, полярних текстур і композитів. Найбільш складний зв'язок симетрії і п'єзоефекту в кристалах.

Згідно з визначенням, кристалом називають тіло, яке внаслідок своїх властивостей набуває форми, обмеженої площинами (гранями). Зовнішня багатогранна форма кристала характеризує саме ті внутрішні властивості речовини, які відрізняють кристалізований її стан від аморфного або рідинного.

Зв'язок між геометрією зовнішньої форми і внутрішньою побудовою кристалів та їх фізичними властивостями встановлюється фізичною кристалографією. Математичний апарат кристалофізики використовує векторну й тензорну алгебру. Оскільки для сучасного електронного приладобудування отримання монокристалів та монокристалічних орієнтованих плівок – це одне з найважливіших завдань, то відповідно для спеціалістів-матеріалознавців таким завданням є здобуття знань як про класи й операції симетрії, так і про основні поняття векторної й тензорної алгебри.

Різні прояви симетрії в природі мають раціональне пояснення. За симетричну побудову кристала відповідають сили взаємодії між частинками, які формують його структуру. Переривчастість (дискретність) матерії дозволяє цим частинкам розміщуватися одна відносно одної тільки згідно з певними законами за умови, що їхня енергія мінімальна, а простір заповнюється без проміжків.

4.1. Елементи й операції симетрії

Причина геометрично правильної зовнішньої форми кристала полягає в геометрично правильній внутрішній його будові – просторовій ґратці. Просторова ґратка кристала – абстракція, яка дозволяє описати правильне, закономірне чергування атомів або іонів у кристалі й допомагає однозначно визначити макроскопічну форму кристала. Ця ґратка нескінченна й будується трансляцією елементарної комірки кристала в кристалографічній системі координат нескінченним закономірним повторенням у просторі однакових структурних одиниць. Як простий приклад на рис. 4.1 показано різні трансляції елементарної комірки двовимірного кристала на площині. Усі зображені пари векторів $\mathbf{a}_4$ і $\mathbf{b}_4$ є векторами трансляцій ґратки. Вектори $\mathbf{a}_4$ і $\mathbf{b}_4$ – це не примітивні вектори трансляцій,

оскільки вектор трансляції $\mathbf{T}$ не можна виразити як $\mathbf{T} = n_1 \mathbf{a}_4 + n_2 \mathbf{b}_4$, де n_1 і n_2 – цілі числа.

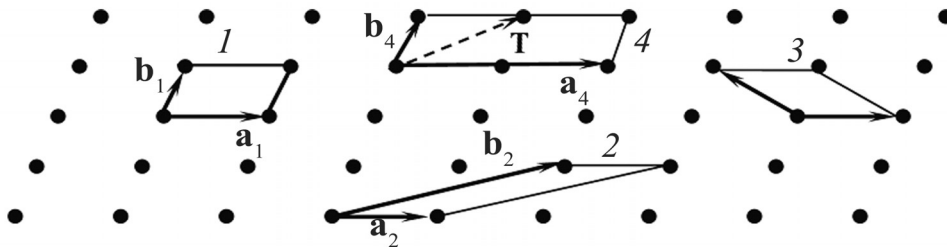


Рис. 4.1. Комірки двовимірної кристалічної ґратки

Метрика елементарної комірки ідеального кристала визначається відстанями до найближчих атомів або іонів таких самих, що й атом або іон, уміщений в початок координат. У найпростіших кристалах (наприклад, у кристалах міді, срібла, золота, лужних металів) структурна одиниця складається всього з одного атома. У кристалах складнішої структури елементарна комірка може містити кілька (в органічних кристалах – понад 100) атомів або молекул. У білкових кристалах ця кількість у структурній одиниці може досягати 10^4 . Кристалічні ґратки можуть суміщуватися одна з одною як у результаті трансляційних перетворень, так і внаслідок різних точкових операцій симетрії.

Для опису симетрії кристалів і їх фізичних властивостей, так само, як і для визначення симетрії геометричних фігур, досить уявити звичайну симетрію лише елементів простору (елементарної комірки кристала). У теорії симетрії об'єкт дослідження – фігура, тобто деяка просторова сукупність точок.

Елементом симетрії кінцевих фігур називають уявний геометричний об'єкт, за допомогою якого здійснюється операція симетрії. До елементів симетрії належать площини симетрії, осі симетрії та центр симетрії (центр інверсії).

Операцією симетрії називають операцію суміщення точки (або частини фігури) з іншою точкою (або частиною фігури). Обидві суміщувані частини фігури симетричні. Операції **точкової симетрії** залишають на місці принаймні одну точку кінцевої фігури – це точка перетинання всіх елементів симетрії.

Як симетричні перебудови, або **операції симетрії** для тривимірних фігур, вибирають *повороти* і *дзеркальні повороти*, або *повороти* й *інверсні повороти*, а також відбиття в площині симетрії. Розрізняють елементи симетрії першого і другого роду. До перших належать площина симетрії, поворотні осі симетрії і центр інверсії (симетрії),

до других – складні елементи симетрії: інверсійні й дзеркально-поворотні осі.

Кристал має **вісь симетрії**, якщо після його повороту на визначений кут навколо цієї осі нове положення кристала точно збігається з вихідним положенням (рис. 4.2).

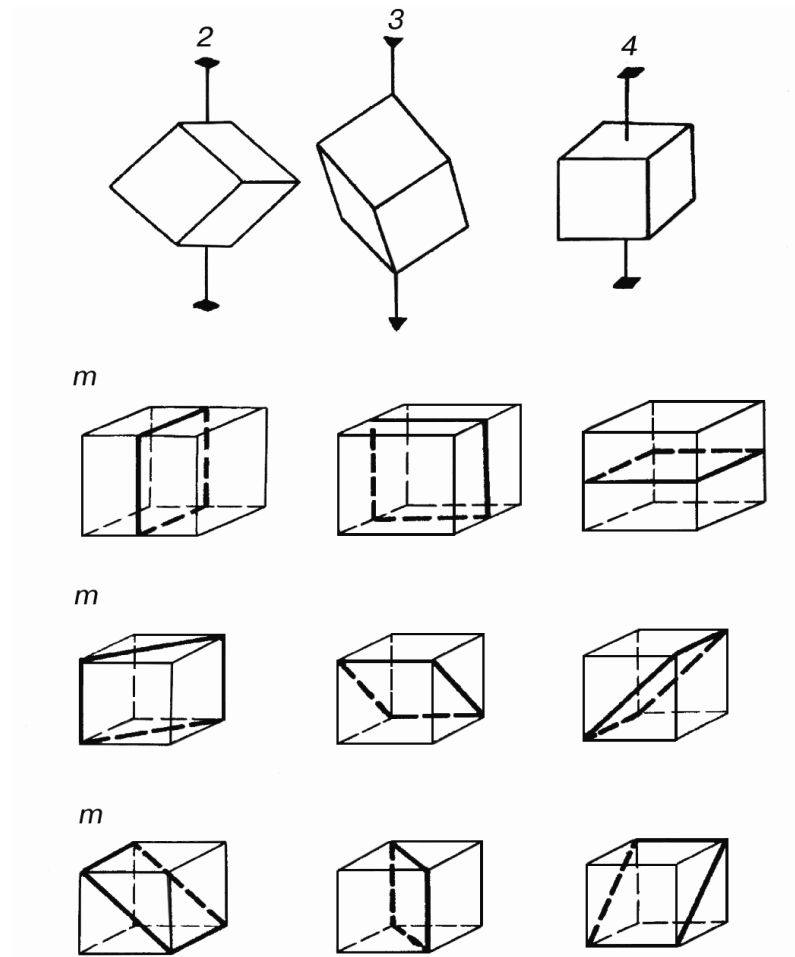


Рис. 4.2. Елементи симетрії куба; осі симетрії позначені цифрами, а площини симетрії – літерою *m*

Вісь симетрії позначають цифрою, що відповідає її порядку. Так, у випадку осі 2 (осі другого порядку) за повного повороту на 360° кристал двічі займає вихідне положення. Щодо осі 4 таких буває чотири. Очевидно, що будь-який кристал або його елементарна комірка має вісь симетрії першого порядку, оскільки після повороту на 360° він повертається в вихідне положення. У кристалах можливі осі симетрії другого, третього, четвертого і шостого порядків і, зрозуміло, завжди є вісь 1 (про яку зазвичай не згадують).

Кристал має **центр симетрії**, якщо кожній точці кристала відповідає еквівалентна їй точка, що лежить на лінії, яка з'єднує

цю точку з центром симетрії, і розміщена на такій самій відстані від центра. Позначають центр симетрії так: « $\bar{1}$ ».

Площина симетрії дзеркально відбиває всі елементи кристала по обидва боки від неї. Позначають площину симетрії через m (від англ. *mirror* – дзеркало). Це площина дзеркального відбиття, що суміщає симетрично однакові точки (для означення елементів симетрії конкретного класу кристала площину симетрії можна позначати також символом P). Наприклад, дзеркальна площина, що є діагональною площиною в кубі, поділяє його на дві однакові дзеркально суміщені частини. Дзеркальну площину в міжнародній системі позначають літерою m ; вона ділить навпіл усі перпендикулярні до неї відрізки, що з'єднують симетричні (симетрично рівні) точки (частини фігури).

Як приклад на рис. 4.3 показано набір елементів симетрії куба, що має центр симетрії $\bar{1}$ (у його геометричному центрі), три осі 4 (четвертого порядку), три осі 3 (третього порядку), шість осей 2 (другого порядку), три площини симетрії, паралельні граням куба, і шість діагональних площин симетрії. Через велику кількість елементів симетрії кубічні кристали називають *високосиметричними*. Інші класи кристалів мають набагато меншу кількість елементів симетрії.

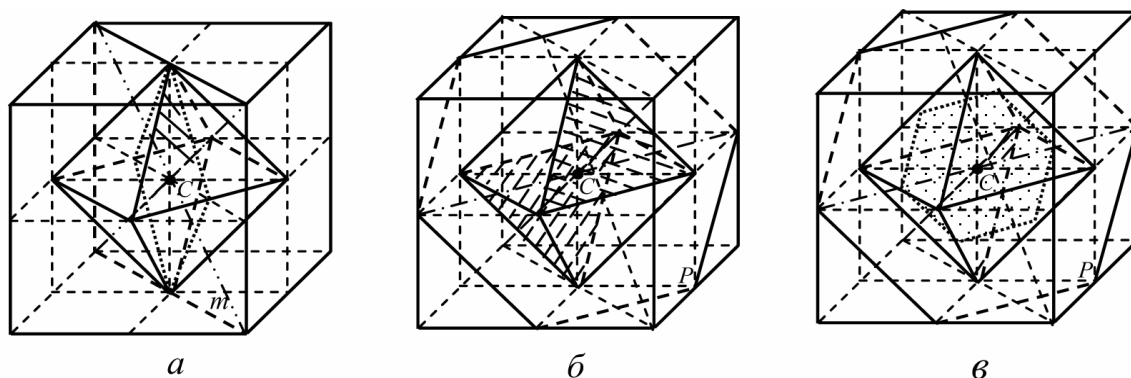


Рис. 4.3. Особливості симетрії куба й правильного октаедра, побудованого у ньому: *a* – площина симетрії m , що проходить через два протилежні ребра куба (розділяє як куб, так і октаедр у кубі на дві однакові частини; таких площин у кубі 6); *б* – у кубі правильні шестикутники перпендикулярні до чотирьох осей третього порядку (просторових діагоналей куба – $[111]$), причому площини кожного з цих шестикутників рівнобіжні двом протилежним граням октаедра; *в* – правильні шестикутники, що розділяють на однакові частини не тільки куб, але й октаедр

Лінійні розміри кристалів можуть бути досить великими, навіть більшими за 1 м, і досить малими, меншими ніж 1 мкм. Кристалам властива здебільшого симетрія зовнішньої форми. Наприклад, кристали хлориду натрію й алмазу (відповідно куб і октаедр (рис. 4.3)) чотири рази збігаються з вихідним положенням за один поворот навколо осі, що проходить через центри протилежних граней куба або через дві протилежні вершини октаедра.

Набір елементів симетрії куба й октаедра однаковий. Поверхню правильного шестикутника $\bar{P}$ (рис. 4.3, б і в) можна розглядати як інверсійну площину симетрії $\bar{m}$ – у кубі їх чотири. Грані октаедра – це рівносторонні рівнобіжно розміщені трикутники, повернені у просторі один відносно одного на кут, кратний 60° (два з таких рівнобіжних трикутників заштриховано). Оскільки однакову орієнтацію розглянутих трикутників у просторі може спричинити відбиття поверхнею шестикутника $\bar{P}$ й поворот цього відбиття на кут кратний 180° , напрямом $[111]$ у кубічних кристалах можна вважати і віссю третього порядку (позначають як 3), й інверсною віссю другого порядку ($\bar{2}$); центр інверсії це також і центр симетрії C .

Площина може бути і більш складним елементом симетрії. Наприклад, площина, що проходить через правильний шестикутник (див. рис. 4.3), також поділяє куб на дві однакові частини, але вона вже не є простою дзеркальною площиною m куба. Її можна визначити як *інверсну площину* $\bar{m}$ (інше позначення: $\bar{P}$). Для виконання цієї операції симетрії (суміщення куба) відбиття в площині потрібно доповнити поворотом на 180° навколо осі, що перпендикулярна до неї. Тобто у цьому разі потрібна «*подвійна інверсія*»: перша – відбиття в площині, що проходить через шестикутник, друга – відбиття в площині, паралельній діагональній площині куба, одна з просторових діагоналей якого перпендикулярна до площини шестикутника. Отже, $\bar{m}$ – це елемент симетрії *другого роду*, що являє собою спільну дію дзеркальної площини симетрії і поворотної осі $\bar{2}$, перпендикулярної до цієї площини.

Поворотною віссю симетрії n -го порядку називають вісь L_n , з поворотом навколо якої на деякий кут $\alpha = 360^\circ/n$, який називають елементарним кутом, відбувається суміщення симетричних (сумісно однакових) точок. Поворотні осі позначають символами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., ∞ , де числа вказують на порядок осі.

Якщо йдеться не про кристал, а про довільно вибрану фігуру, то порядок поворотної осі може бути яким завгодно. Наприклад,

куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, зокрема осей нескінченного порядку (тобто куля суміщується з вихідним положенням під час повороту на будь-який кут, зокрема й на нескінченно малий). Циліндр має одну вісь нескінченного порядку й нескінченно велику кількість осей другого порядку (рис. 4.4).

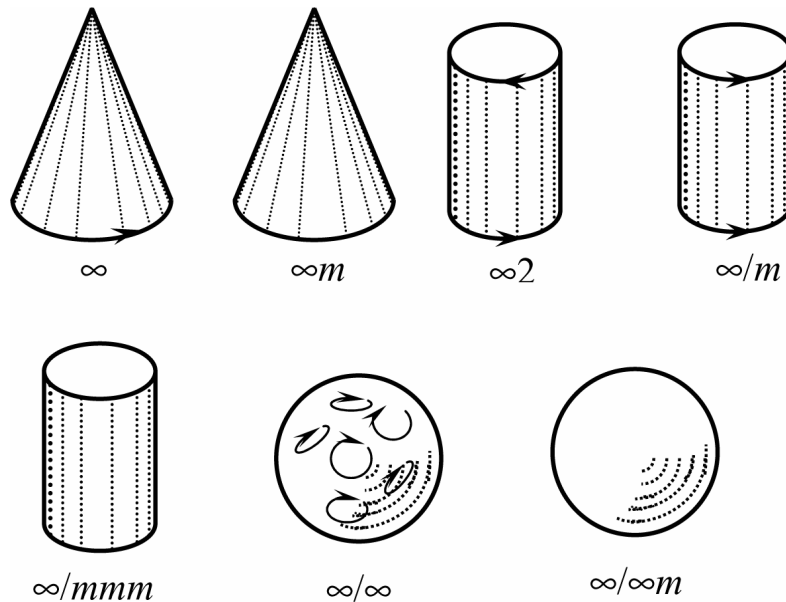


Рис. 4.4. Геометричні фігури, що символізують граничні групи симетрії Кюрі

У кристалах порядок можливих поворотних і дзеркально-поворотних осей строго обмежується. Ці осі можуть бути лише першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Якщо є кілька осей симетрії, то вісь, порядок якої вищий від другого, називають головною.

Обидва кінці поворотної осі симетрії можуть бути різними – тоді це *полярна вісь*, як у випадку осі 4, що проходить через тетрагональну піраміду (рис. 4.5, а). Наявність у кристалі або текстурі полярної осі свідчить про те, що ці матеріали повинні демонструвати як піро- так п'єзоелектричні властивості. Отже, полярні осі характерні для деяких нецентросиметричних кристалів.

Крім звичайних осей симетрії існують інверсійні осі. Інверсійні осі n -го порядку (осі L_{ni}) суміщують спільну дію поворотної осі й центра інверсії.

Показана на рис. 4.5, б площина симетрії перпендикулярна до осі 4; у цьому випадку симетрію фігури позначають як $4/m$. Якщо ж вісь лежить у площині симетрії, то ніяких розділових знаків не ставлять, (наприклад, $4m$). Для кристалів позначення симетрії мають такий вигляд: m , $2m$, $3m$, $4m$, $6m$. Вісь симетрії першого порядку, тобто 1,

при знаку m не позначають, тому що вісь симетрії першого порядку наявна завжди (з поворотом на 360° будь-яка фігура суміщається).

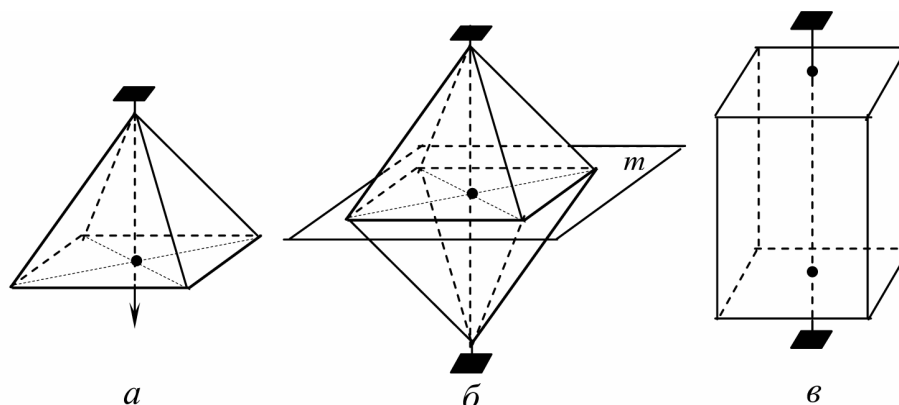


Рис. 4.5. Полярна та біполярна поворотні осі четвертого порядку:
 a – тетрагональна піраміда; b – тетрагональна біпіраміда;
 c – тетрагональна призма

Центр симетрії (центр інверсії) – це особлива точка всередині фігури або елементарної комірки; вона характеризується тим, що будь-яка пряма, проведена через центр симетрії, яку позначають символом $\bar{1}$ (C), потряпляє в однакові (відповідні) точки фігури по обидва боки від центра на однакових відстанях. Симетрична перебудова в центрі симетрії – це дзеркальне відбиття в точці (рис. 4.5, b) в якій, подібно фотооб'єктиву, зображення інвертується.

Фігури, що збігаються одна з одною тільки через дзеркальне відбиття, називають *енантіоморфними*. Однак згідно з визначенням, дві половинки куба, отримувані від поділу площиною $\bar{m}$ (див. рис. 4.3), не можна вважати енантіоморфними, оскільки суміщення куба може бути виконано і за допомогою осі 3 (у цьому випадку $[111]$), перпендикулярній до площини шестикутника.

Явище енантіоморфізму кристалів, виражене в утворенні лівих і правих форм (наприклад, кристалів кварцу) спричиняє енантіоморфізм фізичних властивостей. Наприклад, у лівих формах кристалів площина поляризації світла обертається за годинниковою стрілкою, а в правих – проти годинникової стрілки. Це явище важливе з погляду практичного використання таких кристалів.

Отже, можна зробити такі **висновки**:

1. Операції суміщення частин фігури простими повертаннями не потребують спеціального розгляду.
2. Суміщення частин фігур під час дзеркальних поворотів досягається складною операцією – повертанням і наступним відбиттям частини фігури в площині, перпендикулярній до осі обертання.

3. Інверсійний поворот – це повертання, доповнене інверсією фігури в точці, наприклад у точці O , яка є її центром тяжіння.

4. Операція інверсії – відбиття фігури в точці O і, якщо ця фігура суміщається сама із собою інверсією в цій точці, то цю точку називають центром симетрії і позначають через $\bar{1}$ або C .

5. Елементами точкової симетрії, крім центра інверсії, є осі обертання та дзеркальні площини. При цьому елементарні комірки в кристалах як елементи симетрії можуть мати центр симетрії, дзеркальні площини й осі симетрії першого, другого, третього, четвертого і шостого порядків. Прості осі позначають символами $1, 2, 3, 4, 6$, а дзеркальні (або інверсійні) осі – $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$, однак до групи симетрії фізичних властивостей кристалів і фізичних полів можуть входити також і осі симетрії нескінченного порядку; їх позначають знаком ∞ . (Тут і далі використано загальноприйняті міжнародні символи).

Поняття «*елемент симетрії*» ширше, ніж поняття «*операція симетрії*». Елемент симетрії містить у собі всі стадії цієї операції. Наприклад, під віссю симетрії (інакше позначуваній як L_4) розуміють сукупність операцій, яка включає $4^0 = 1; 4^1 = 4; 4^2 = 2; 4^3 = 4^{-1}$. Перша з операцій являє собою операцію ототожнення, друга – поворот на 90° , третя – поворот на 180° (повороти на 180° у протилежні боки еквівалентні). Операція 4^3 являє собою поворот на 270° у деякому напрямку, вона рівнозначна повороту в протилежному напрямку на 90° (4^{-1}).

Сукупність усіх операцій симетрії не може бути довільною. Ця сукупність утворює групу симетрії, що задовольняє визначені постулати. Поняття групи вводиться в математику в такий спосіб. Множина різних елементів $a, b, c, \dots$ складає математичну групу, якщо вона задовольняє такі умови:

- добуток будь-яких двох елементів або квадрат якого-небудь елемента множини належить тій самій множині;

- для будь-яких трьох елементів множини виконується асоціативний закон (сполучний): $a(bc) = (ab)c$;

- у множині існує одиничний (нейтральний) елемент e такий, що $ae = ea = a$;

- для будь-якого елемента a існує також елемент a^{-1} , що належить тій самій множині, так що $aa^{-1} = a^{-1}a = e$.

Усі ці умови задовольняє кожний з 32 класів симетрії. Елементи множини тут – це симетрійні перетворення, а операція множення

елементів групи – послідовне застосування цих перетворень (множення в теорії груп не еквівалентне алгебричному або арифметичному множенню). Одиничним елементом для будь-якого класу симетрії можна визначити поворот навколо осі симетрії 1.

4.2. Класифікація кристалів за симетрією структури

Класом симетрії називають сукупність елементів симетрії кристала (або якого-небудь об'єкта), який характеризує його можливі симетричні перетворення. Для кожного кристала можна обрати елементарну комірку і на її основі за допомогою трансляцій побудувати всю кристалічну ґратку. **Трансляціями** називають переміщення, кратні розмірам елементарної комірки кристала.

Як простий приклад на рис. 4.6 показано побудову різних комірок для двовимірної (2D) кристалічної ґратки. На площині кожна елементарна комірка визначається двома осями (базисними векторами), на основі яких будується відповідний елементарний паралелограм. Такі паралелограми заповнюють усю площину 2D кристала без проміжків.

Було показано, що в 2D кристалі можливі тільки п'ять типів ґраток, які відрізняються характерним набором елементів симетрії (такі елементарні ґратки названо *ґратками Браве*, для двовимірного кристала їх показано на рис. 4.6).

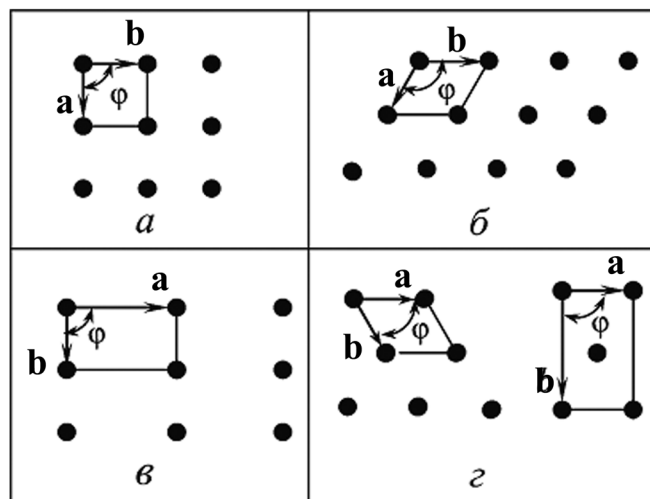


Рис. 4.6. Основні двовимірні ґратки: *a* – квадратна $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^\circ$; *б* – гексагональна $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}|$, $\varphi = 120^\circ$; *в* – прямокутна $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^\circ$; *г* – центрована прямокутна (осі показано як для примітивної, так і для прямокутної елементарної комірки, причому для прямокутної комірки – $|\mathbf{a}| \neq |\mathbf{b}|$, $\varphi = 90^\circ$)

У просторі трьох вимірів ($3D$) елементарною коміркою кристалічної ґратки є паралелепіпед, побудований на трьох базових векторах (рис. 4.7). Точки перетину базових векторів, тобто перетину елементарних трансляцій, що складають просторову ґратку, називають вузлами. Вузол може бути як у проміжку між матеріальними частинками, так і в центрі ваги однієї частинки або групи частинок. Як і в плоскій сітці $2D$ ґратки, об'єм примітивної елементарної комірки $3D$ кристала не залежить від її форми і є постійною величиною для цієї ґратки.

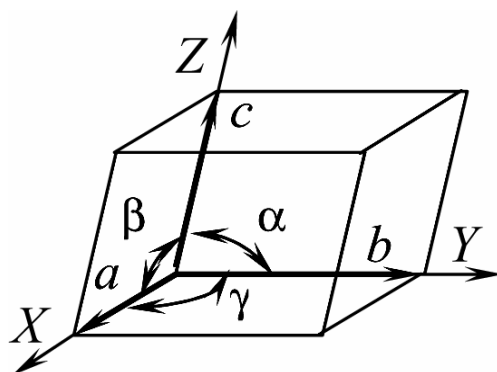


Рис. 4.7. Параметри, що визначають вибір метрики (базису) елементарної ґратки для різних класів кристалів:

a, b, c – елементарні трансляції відповідно по осях координат X, Y, Z (кристалографічна система координат); α – кут, що лежить проти осі X ; β – проти осі Y ; γ – проти осі Z

Просторова ґратка кристала будується на основі паралельного перенесення елементарних комірок, які, дотикаючись одна до одної цілими гранями, заповнюють весь простір без проміжків.

Як було видно ще з рис. 4.1, вибір елементарних трансляцій неоднозначний, тому з них вибирають найкоротші, які відповідають базисним векторам ґратки a, b, c . Їх вибирають завжди так, щоб елементарна комірка мала максимальну кількість елементів симетрії, а отже, являла собою *точкову групу симетрії* всієї ґратки. Симетрія кристалічної структури обмежує вибір елементарних комірок, придатних для її опису. Вибір базису, а відтак і самої ґратки, має відповідати симетрії структури кристала.

Усе різноманіття кристалічних $3D$ структур, як показав Браве, описується за допомогою 14 типів ґраток, їх розрізняють за базисом елементарних комірок і класифікують за сингоніями (табл. 4.1). Осі координат у кристалі – це три ребра, що виходять з однієї точки вибраного паралелепіпеда, які таким чином визна-

чають *кристалографічні осі* X , Y і Z (рис. 4.7). Іншими параметрами елементарної комірки є кути між цими осями: α – між осями Y і Z , β – між осями Z і X , γ – між осями X і Y . Примітивні комірки Браве – це ті основні комірки, що дозволяють класифікувати кристали за *кристалографічними сингоніями*.

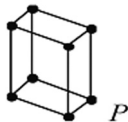
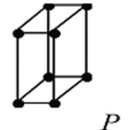
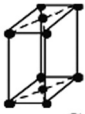
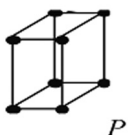
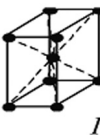
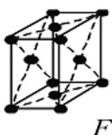
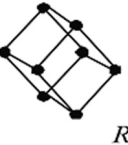
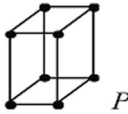
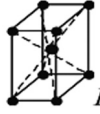
Примітивна комірка – це комірка з мінімальним об'ємом. Будь-яку лінійну періодичну структуру можна отримати, застосувавши до вихідної точки одну елементарну трансляцію.

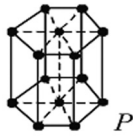
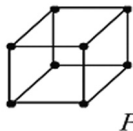
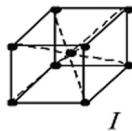
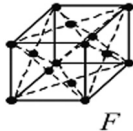
Вибираючи комірку, Браве керувався трьома умовами:

- симетрія елементарної комірки має відповідати найвищій симетрії тієї сингонії, до якої належить кристал;
- елементарна комірка повинна мати якомога більшу кількість прямих кутів або однакових кутів та однакових ребер;
- елементарна комірка повинна мати мінімальний об'єм, – при цьому першу умову вважають важливішою за другу, а другу умову – важливішою за третю. Будь-яку кристалічну структуру можна подати за допомогою однієї з 14 комірок Браве, наведених у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Чотирнадцять комірок Браве

Сингонія (бази комірок)	Тип комірок			
	Примітивна	Базо- центрична	Об'ємно- центрична	Гране- центрична
Триклинна $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$		–	–	–
Моноклінна $a \neq b \neq c$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$			–	–
Ромбічна (Орторомбічна) $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Тригональна (Ромбоедрична) $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		–	–	–
Тетрагональна $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		–		–

Сингонія (бази комірок)	Тип комірок			
	Примітивна	Базо- центрична	Об'ємно- центрична	Гране- центрична
Гексагональна $a = b \neq c$; $\alpha = 120^\circ$; $\beta = \gamma = 90^\circ$		—	—	—
Кубічна $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		—		

Розрізняють примітивні, об'ємцентрічні, гранецентрічні, базоцентрічні й ромбоедричні типи комірок Браве.

Отже, відповідно до відмінностей в a , b , c , α , β , γ параметрі тривимірних комірок ці комірки поділяють на сингонії, які відрізняються набором елементів симетрії. Поділ на сингонії визначає вибір кристалографічної системи координат з трьома базисними векторами, що характеризують цю систему: $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ і $\mathbf{a}_3$, або, інакше кажучи, визначає вибір метрики a , b , c , α , β , γ (рис. 4.7). Відповідно до сингоній є сім типів кристалічних структур: *триклинна*, *моноклінна*, *гексагональна*, *ромбоедрична*, *ромбічна*, *тетрагональна* й *кубічна*.

За характером взаємного розміщення основних трансляцій або за розміщенням вузлів усі кристалічні комірки розбиваються на чотири типи: примітивні (P); базоцентрічні (C , B або A); об'ємцентрічні (I), гранецентрічні (F). Комірку позначають через A (або B , C), якщо центровано пару граней, що перетинають трансляцію a (відповідно b , c).

Для детального опису різних форм кристалів використовують **32 групи точкової симетрії**, тобто 32 види елементарних комірок, що відрізняються набором елементів симетрії. При цьому симетрію елементарної комірки визначають такими чинниками:

- метрикою елементарної комірки (тобто осяовими відрізками a , b , c і кутами α , β , γ);
- розміщенням центрів ваги вузлів в елементарній комірці;
- власною симетрією вузлів ґратки;
- орієнтацією вузлів комірок відносно осей елементарних комірок.

Точковими групи симетрії називають тому, що в разі симетричних операцій залишається на місці хоча б одна точка (вузол) елементарної комірки кристала. Такою точкою, наприклад, є точка

перетину всіх елементів симетрії, властивих цій елементарній комірці. Розподіл кристалів по семи системах і 32 класах наведено в табл. 4.1 і 4.2.

Таблиця 4.2

Розподіл кристалографічних точкових груп за сингоніями

Сингонії	Класи симетрії
Триклинна	$1, \bar{1}$
Моноклінна	$m, 2/m$
Ромбічна	$mm2, 222, mmm$
Тригональна	$3, \bar{3}, 3m, 32, \bar{3}m$
Тетрагональна	$4, 4/m, 4mm, 422, 4/mmm, \bar{4}, \bar{4}2m$
Гексагональна	$6, 6/m, 6mm, 622, 6/mmm, \bar{6}, \bar{6}2m$
Кубічна	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}32, m\bar{3}m$

Для *плоских* (2D) систем можливі не 32, а тільки десять точкових груп симетрії: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$ і $6m$. Їх пояснює рис. 4.8 (усі інші перетворення симетрії виводять 2D ґратку з її площини). Тільки ці сполучення елементів симетрії залишають точку в заданій площині. В усіх двовимірних точкових групах основна вісь симетрії перпендикулярна до розглянутої площини, а площина симетрії проходить уздовж цієї осі. Формально вважається, що в групі m площина симетрії проходить уздовж осі 1, що перпендикулярна до цієї площини.

Наведені на рис. 4.8 групи симетрії не мають центра симетрії – це визначає, що всі такі кристали належать до ***п'єзоелектричних класів***. Більше того, ці кристали мають полярну вісь, тобто вони є представниками ***піроелектриків***.

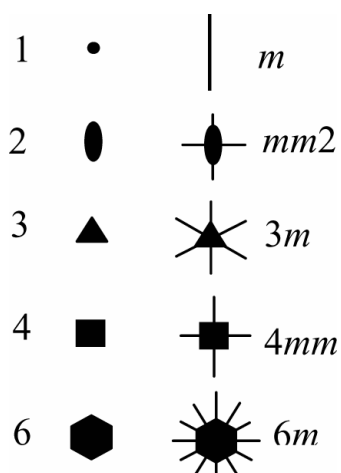


Рис. 4.8. Десять плоских кристалографічних груп симетрії

Приклади симетрії плоских сіток трапляються, коли розглядають симетрію двовимірних кристалів або симетрію грані кристала, і особливо, коли вивчають фігури травлення або закономірне наростання на гранях кристала.

Для *тривимірних* (3D) систем точкових класів симетрії 32 та їх розподіл за сингоніями наведено в табл. 4.2. Використовувані при цьому сукупності елементів симетрії – це не випадкові набори елементів симетрії, а строго закономірні математичні угруповання. Такі

сукупності виводять за визначеними правилами додавання елементів симетрії.

Елементи симетрії матеріальних фігур можуть, «складаючись», породжувати нові елементи симетрії. Досить знайти перші два-три елементи симетрії, щоб визначити повну сукупність усіх наявних у матеріальній фігурі елементів симетрії. Наприклад, для кубічної точкової групи $m\bar{3}m$ набір елементів симетрії такий: $3L_4$, $4L_3$, $6L_2$, $9P$, $4\bar{P}$ C . Нагадаймо, що літерою L_n позначено вісь симетрії n ; P – дзеркальну площину симетрії, $\bar{P}$ – інверсну площину симетрії, а C – центр інверсії (центр симетрії).

Сукупність елементів точкової симетрії кубічного класу $m\bar{3}m$ показано на рис. 4.9. У такій симетрії кристалізуються більшість металів, атомних напівпровідників типу алмазу, лугогалоїдні кристали й т. ін.

Для ідентифікації точкової групи симетрії (наприклад, $m\bar{3}m$) не обов'язково виписувати всі її елементи – досить вказати тільки *породжувальні елементи симетрії*. Такий спосіб позначення точкових груп симетрії названо *кристалографічною номенклатурою*. Породжувальними називають ті елементи симетрії, які потрібно задати, щоб отримати всі елементи симетрії матеріальної фігури або кристала.

Повний набір елементів симетрії будь-якої матеріальної фігури називають групою (видом) симетрії цієї фігури. Різні автори пропонували різні способи вибору породжувальних елементів симетрії. Наприклад, фізики-теоретики віддають перевагу номенклатурі А. Шенфліса, наведених в більшості навчальних посібників з кристалографії.

Річ у тім, що зазвичай симетрія більшості матеріальних фігур (наприклад, елементарних комірок кристала) характеризується декількома елементами симетрії, але не всі вони незалежні. Залежність між елементами симетрії впливає з теорем про сполучення елементів симетрії структур, основні з яких можна у спрощеному вигляді сформулювати так:

- якщо в матеріальній фігурі є дві пересічні під кутом α площини симетрії, то на їх перетині виникає вісь симетрії порядку $n = 360^\circ/2\alpha$;

- сумарне симетричне перетворення – два повороти на 180° – можна замінити послідовним відбиттям у двох взаємно перпендикулярних площинах;

- на перетинанні парної осі й площини симетрії виникає центр симетрії.

моноклінну й *ромбічну* сингонії. Найменше поширені в природі кристали з ґраткою, в основу якої покладено комірку з трьома нерівними ребрами і трьома нерівними кутами. *Триклинна* ґратка єдина, що не має ніяких елементів обертальної симетрії чи дзеркальних площин. Усі ґратки мають центр інверсії.

До кристалів **середньої** категорії за симетрією належать ті, у яких обов'язково наявна одна вісь симетрії порядку, вищого за другий, – головна вісь. Крім головної осі, можуть бути осі 2, площина m і центр симетрії C . За середньою категорією симетрії класифікують *тригональну*, *тетрагональну* й *гексагональну* сингонії.

Вищою категорією симетрії характеризуються кристали кубічної симетрії (кубічної сингонії), головна суттєва ознака яких – наявність чотирьох осей третього порядку ($4L_3$).

Серед багатьох тисяч природних і штучно синтезованих кристалів, структуру яких вивчено, більше половини припадає на частку кристалів нижчої категорії. Майже всі метали та їх сплави кристалізуються в класі $m\bar{3}m$ кубічної сингонії або в класі $6/mmm$ гексагональної сингонії.

Такі напівпровідники, як германій, силіцій належать до класу $m\bar{3}m$, але в переважній більшості напівпровідникові кристали, зокрема й GaAs, належать до точкової групи симетрії $\bar{4}3m$ кубічної сингонії (структура типу сфалериту) і до точкової групи симетрії $6m2$ гексагональної сингонії (структура типу вюртциту). Майже немає речовин, що кристалізуються за класами 4, 3, 6, 432 .

4.3. Граничні групи симетрії

Граничними групами симетрії, або групами Кюрі, називають такі точкові групи симетрії, які мають осі симетрії нескінченного порядку (∞ і ∞). У табл. 4.2 граничні групи симетрії завершують класифікацію точкових груп симетрії геометричних фігур і містять 32 точкові групи симетрії кристалів. Таких груп сім; їх зображують фігурами тіл обертання (див. рис. 4.4).

Ці групи описують симетрію кулі, циліндра й конуса.

Конус можна розглядати як піраміду, циліндр – як призму з нескінченною кількістю граней, а кулю – як граничну фігуру об'ємних багатогранників (*тетраедр*, *куб*, *октаедр*, *додекаедр*, *ікосаедр*). Куля має нескінченно велику кількість поворотних осей, навіть нескінченного порядку (тобто суміщується з вихідним положенням з поворотом на кожний, зокрема й на нескінченно малий кут). Правильні

багатокутники з кількістю сторін n мають осі симетрії того самого порядку, що й кількість сторін.

Звичайний **циліндр** має одну вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість осей симетрії другого порядку, перпендикулярних до осі ∞ . Крім того, циліндр має одну перпендикулярну до осі ∞ площину симетрії, нескінченну кількість площин, що проходять через вісь ∞ , і центр симетрії. Групу симетрії такого циліндра позначають як ∞/mmm . Цю ж групу симетрії має еліпсоїд обертання.

Якщо циліндр закручений (скручений) навколо осі ∞ , то всі його площини симетрії зникають. Групу симетрії такого циліндра позначають через $\infty 2$. Циліндр, який обертається, не має поздовжніх площин симетрії (група ∞/m). Нерухомий конус має вісь симетрії ∞ та площини симетрії, які проходять через неї (група симетрії ∞mm), а конус, що обертається, має тільки вісь симетрії ∞ (група ∞).

Куля як геометрична фігура може належати до двох груп симетрії. У першому випадку для кулі характерно те, що всі її діаметри (кількість їх нескінченна) мають симетрію циліндра (звичайного) і його групу симетрії позначають як $\infty/\infty/mmm$ (або ж $\infty/\infty m$). У другому випадку куля має діаметр із симетрією закрученого циліндра. Групу симетрії такої кулі позначають так: $\infty/\infty/2$. Реальним фізичним образом такої фігури є куля, «вирізана» із середовища, яке обертає площину поляризації світла (наприклад, з розчину цукру у воді).

Взаємне підпорядкування граничних груп симетрії кінцевих фігур показано на рис. 4.10, а їх символічне позначення – на рис. 4.11.

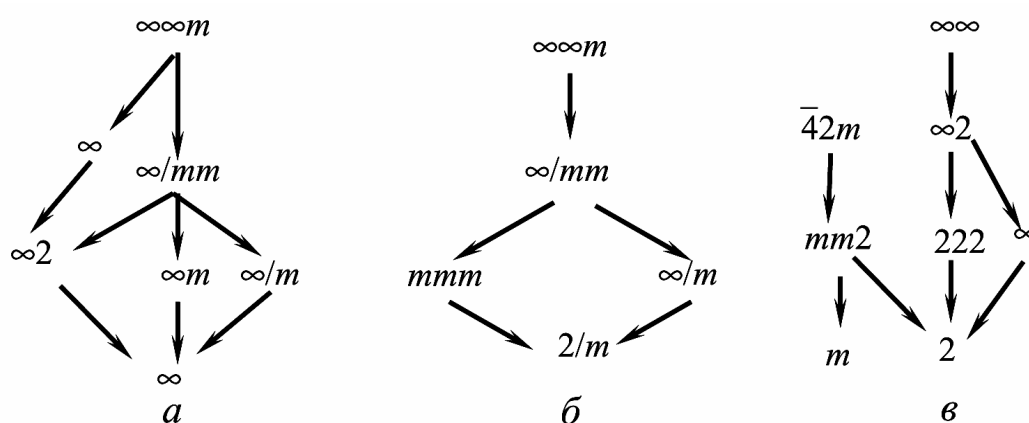


Рис. 4.10. Схеми супідрядності груп симетрії: *а* – для граничних груп симетрії; *б* – для груп симетрії властивостей однорідного тіла, які описуються симетричним тензором; *в* – для груп симетрії властивостей однорідного анізотропного тіла, що описуються аксіальним тензором

Група ∞ має тільки одну вісь симетрії нескінченного порядку. Ця група полярна й енантіоморфна, оскільки конус, що представляє цю групу, може обертатися як вправо, так і вліво. Вона гранична для кристалографічних груп – 6, 4, 3, 2, 1.

Дуже важливою є група симетрії ∞m . Саме вона визначає симетрію більшості **полярних текстур** (наприклад, симетрію поляризованої п'єзокераміки). Група симетрії ∞m містить вісь симетрії нескінченного порядку і нескінченну кількість поздовжніх площин симетрії. Її символізує *нерухомий коловий конус*. Група полярна, але не енантіоморфна. Таку симетрію має однорідне електричне поле: вектор напруженості електричного поля **Е** зображується полярною стрілкою, як показано на рис. 4.11, *а*. Кінці стрілок несумісні. Поперечних елементів симетрії немає, але вздовж стрілки проходить нескінченна кількість поздовжніх площин симетрії.

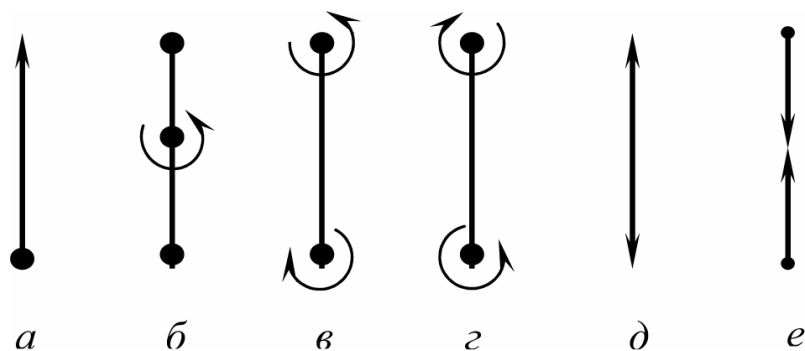


Рис. 4.11. Приклади графічного пояснення поняття полярності й аксіальності напрямків: *а* – полярний вектор (напруженість електричного поля); *б* – аксіальний вектор (напруженість магнітного поля); *в* і *г* – біаксіальні напрямки (величина лівого та правого поворотів площин поляризації); *д* і *е* – біполярні напрямки (відповідно напруження розтягання та стискання)

Група симетрії ∞/m містить вісь нескінченного порядку, поперечну площину симетрії та центр інверсії. Цю симетрію має обертовий циліндр. Торці циліндра тільки видаються однаковими: якщо розглядати з одного торця, циліндр обертається за годинниковою стрілкою, а якщо з другого торця – проти годинникової стрілки. Вісь симетрії такого циліндра « ∞ » не полярна: обидва її кінці суміщаються один з одним, відбиваючись у поперечній площині *m*. Циліндр, що обертається вправо, можна сумістити з циліндром, що обертається вліво, перевернувши й наклавши один на одного без відбиття, що зумовлює брак енантіоморфних форм із симетрією ∞/m .

Симетрію ∞/m має поле постійного магніту й магнітне поле постійного струму. Вектор напруженості магнітного поля **Н**, так

само як і вектор індукції **B**, – це аксіальний вектор. Його позначення показано на рис. 4.11, б: відрізок довжиною $|\mathbf{H}|$ і колова стрілка, яка вказує напрямок обертання. У такої стрілки є поперечна площина симетрії, але немає поздовжніх площин симетрії. Північний і південний полюси магнітного поля **H** переходять один до одного за допомогою операції симетрії, властивій самому полю. Полюси ж електричного поля не переходять один до одного ні за ніякими операціями симетрії.

Фізичну суть різної симетрії магнітного й електричного полів відображено в рівняннях Максвелла. Для полярного вектора електричної індукції **D**:

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho,$$

де ρ – об’ємна густина заряду, а для аксіального вектора індукції **B** магнітного поля

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0.$$

Ці два рівняння математично виражають той факт, що силові лінії електричного поля не замкнені, оскільки наявні позитивні й негативні заряди, на яких починається і закінчується полярний вектор **E**. Навпаки, силові лінії магнітного поля замкнені через дзеркальну однаковість полюсів магніту і відсутність магнітних зарядів.

Аксіальним вектором є також векторний добуток векторів $[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]$, який змінює знак у разі переходу від правої системи координат до лівої (і навпаки) або зі зміною порядку векторів.

До групи $\infty 2$ включено вісь симетрії нескінченного порядку й нескінченну кількість поперечних осей 2; на рис. 4.4 цю групу було подано циліндром, кінці якого закручено в різні боки, у цій групі можливий енантіоморфізм. Позначення симетрії $\infty 2$ показано на рис. 4.11, г. Вона характерна для обертання площин поляризації в анізотропному середовищі: незалежно від того, як спостерігається циліндр – знизу чи зверху – праве обертання залишається правим, ліве – лівим.

Група ∞/mmm відповідає згідно із симетрією нерухомому циліндру (див. рис. 4.4) і позначається стрілкою з двома однаковими кінцями (рис. 4.11, д і е). До цієї групи входять такі елементи точкової симетрії: одна вісь нескінченного порядку, одна поперечна й нескінченна множина поздовжніх площин симетрії, нескінченна множина поздовжніх осей 2 та центр симетрії. Таку симетрію має одноосьове механічне напруження стискання або розтягування, що є тензорною величиною. Роль тензорів у фізиці твердого тіла розглянемо далі.

Симетрії групи ∞/m відповідає симетрія звичайної кулі (див. рис. 4.4): є центр симетрії і нескінченна множина осей нескінченного

порядку та площин симетрії. Це симетрія тензорів нульового рангу, властива таким скалярним впливам, як гідростатичне стискання або однорідне нагрівання.

Група ∞/∞ містить нескінченну множину осей симетрії нескінченного порядку без площин і центра симетрії; на рис. 4.4 її було подано своєрідною кулею, усі діаметри якої закручені за правим або лівим гвинтом відповідно до правої або лівої енантіоморфної форми. Таку симетрію має обертання площини поляризації в ізотропному середовищі.

Тридцять дві точкові групи симетрії кристалічних багатогранників – це підгрупи семи граничних груп (як це показано у табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Точкові групи симетрії кристалів

Елементи симетрії	Міжнародне позначення	Сингонії
1 C	$\bar{1}$	Триклинна
2 m $2, m, C$	2 m $2/m$	Моноклінна
2^3 $2, m^2$ $2^3, m^3, C$	222 $mm2$ mmm	Ромбічна
4 $4, 2^4$ $4, m, C$ $4, m^4$ $4, 2^4, m^5, C$ $\bar{4}$ $\bar{4}, 2^2, m^2$	4 42 $4/m$ $4mm$ $4/mmm$ $\bar{4}$ $4 \bar{2} m$	Тетрагональна
3 $3, 2^3$ $3, m^3$ $\bar{3}$ $\bar{3}, 2^3, m^3, C$ 6	3 32 $3m$ $\bar{3}$ $\bar{3}m$ 6	Тригональна
$3, m (\bar{6})$ $3, 2^3, m^4$ 6, 2^6 $6, m, C$ $6, m^6$ $6, 2^6, m^7, C$	$\bar{6}$ $\bar{6}m2$ 622 $6/m$ $6mm$ $6/mmm$	Гексагональна
$2^3, 3^4$ $2^3, \bar{3}^4, m^3, C$ $\bar{4}^3, 3^4, m^6$ $4^3, 3^4, 2^6$ $4^3, \bar{3}^4, 2^6, m^9, C$	23 $m\bar{3}$ $\bar{4}3m$ 43 $m\bar{3}m$	Кубічна

4.4. Зв'язок між симетрією і фізичними явищами

Характерні ознаки фізичних властивостей кристалів – це їх анізотропія і симетрія. ***П'єзoeлектричні кристали завжди анізотропні.***

Властивості анізотропних кристалів, на відміну від ізотропних, виявляють досить високу чутливість до впливу зовнішніх полів. Зовнішні впливи, такі як теплота, механічне напруження, а також електричне й магнітне поля або додавання чужорідних атомів до кристала можуть змінювати умови динамічної рівноваги його частинок, тобто змінювати симетрію кристала, а отже, і його властивості. Можливість керування властивостями за допомогою зовнішніх впливів дозволяє створювати на основі кристалів перетворювачі різних видів енергії й інформації.

Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією Нейман сформулював так: ***симетрія фізичних властивостей кристала не нижча за симетрію його структури.*** Це означає, що структура кристала завжди містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії).

Принцип Неймана до конкретних (експериментальних) ситуацій застосовував Кюрі. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що підпадає під зовнішній вплив, має ті елементи симетрії, які загальні для кристала, коли немає впливу, і для впливу, якщо немає кристала. Тобто в системі ***кристал–вплив*** залишаються тільки їхні ***загальні*** елементи симетрії. Геометричною ілюстрацією принципу Кюрі може бути випадок накладання двох симетричних фігур одна на одну: при цьому створюється фігура, що має тільки ті елементи симетрії, які є загальними для обох фігур за заданого їх взаємного розміщення.

Отже, поняття симетрії розширюється. Симетрію розглядають як стан простору, характерний для середовища, в якому відбувається таке явище. Наприклад, вирощуючи кристал, треба враховувати:

- стан та побудову середовища (наприклад, розчин або розплав речовини кристала);
- рух затравки зростаючого кристала відносно середовища, що його формує (або рух середовища відносно зростаючого кристала);
- вплив на вирощуваний кристал інших фізичних чинників.

Форма вирощеного кристала зберігає тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з накладеними на нього елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії кристала зовні зникає, тобто зберігаються тільки ті елементи власної симетрії, що збігаються з елементами симетрії середовища. Отже, кристал реагує на зміну умов кристалізації, тому різним

умовам кристалізації відповідають різні власні форми кристала. Занадто відмінних фізико-хімічних умов мінерали одного й того самого хімічного складу кристалізуються в різні структури (явище *поліморфізму*). Такими є, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний алмаз, графіт, фулерен, графен, вуглецеві нанотрубки та ін.

Загальною властивістю є те, що в них «немає» таких елементів симетрії, як *центр симетрії, поперечні площини симетрії (прості та дзеркальні) і нескінченна множина осей симетрії*, розміщених перпендикулярно і навкісно відносно наявної осі. Сукупність цих *відсутніх* елементів симетрії і є тим, що Кюрі визначив як **дисиметрію**. Отже, можна стверджувати, що піроефект можливий у всіх середовищах, що мають зазначену дисиметрію.

Одним із яскравих прикладів виявлення нових властивостей кристалів за дисиметрії варто вважати термоп'єзоелектричний ефект: появу піроелектричних властивостей у неполярних ацентричних кристалах у разі анізотропного обмеження деформацій. Часткове обмеження деформацій у 10 класах кристалів – «істинних п'єзоелектриках» – призводить до зниження симетрії електро-теплого відгуку за рахунок анізотропії механічного впливу.

Ще один приклад дисиметрії, застосовуваний у техніці, – електроіндукований п'єзоефект. Без електричного поля електрична кераміка центросиметрична і немає п'єзоефекту. Однак прикладене поле (вектор) індукує у кераміці полярну вісь і, отже, індукує п'єзоелектричний відгук. У кераміці під дією зовнішнього поля зникає «сферична симетрія» властивостей. За досить великої діелектричної проникності діелектрика (наприклад, у сегнетоелектриках з розмитим фазовим переходом) електроіндукований п'єзоефект може бути рекордно великим.

Характерні приклади виявлення дисиметрії – ефекти, використовувані в нещодавно розроблених композитних п'єзоелементах типу «*Cymbal*» і «*Moonie*». П'єзоелектричні пластинки в цих елементах жорстко з'єднуються по краях із пружним металом, що перешкоджає виявленню поперечних п'єзодеформацій. У результаті в кілька разів зростає поздовжній п'єзоефект.

Принцип Кюрі дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти певної симетрії можуть бути в ньому. Однак умови симетрії, які впливають з основного закону кристалофізики, через свою «абстрактну» природу вважаються тільки потрібними, але не достатніми для реалізації того чи того фізичного явища.

Наприклад, п'єзоелектричний ефект не реалізується в кристалах кубічної точкової симетрії 432, що, як видно з табл. 4.3, належить до точкових груп, які не мають центра симетрії. При цьому, втім, не враховується той факт, що в кристалах групи симетрії 432 є такий елемент точкової симетрії другого роду, як інверсійна площина, що не виключає наявності в цій групі центра симетрії.

Прямий та обернений п'єзоефекти виникають тільки в 20 з можливих 32 класів кристалів, кожний з яких відрізняється своєю групою симетрії. Ці групи складаються з набору елементів симетрії – осей симетрії, площини симетрії й центра симетрії.

Кристали із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками. Таких класів кристалів 11 (з 32 можливих). Крім того, є ще один клас, який належить до нецентросиметричних, але п'єзоефект в ньому не спостерігається. Тому *неп'єзоелектричних* класів кристалів у сукупності всього 12.

4.5. Симетрія композиційних п'єзоматеріалів

Матеріали, що складаються з двох або більшої кількості різних компонентів, називають **композиційними** (композитами). Властивості таких матеріалів значною мірою пов'язані з геометричним розміщенням компонентів, що й є підставою для розглядання симетрії композитів. Розглянемо лише **п'єзоелектричні** композитні матеріали.

П'єзокомпозити, що зазвичай складаються з п'єзоелектричних та полімерних компонентів, широко використовують в електронній техніці і є дуже перспективними матеріалами через можливість ефективного **керування параметрами** композитів – як електричними, так і механічними. Переваги композитів – високі коефіцієнти зчеплення, низький акустичний імпеданс, який добре узгоджується з імпедансом води або тканин людини, механічна гнучкість, широка частотна смуга пропускання сигналів у поєднанні з низькою механічною добротністю і можливістю зробити просте структурування електродів. Тому п'єзоелектричні композиційні матеріали особливо корисні для підводної гідролокації, для медичних діагностичних ультразвукових досліджень, для приладобудування тощо.

Крім п'єзоелектричних ефектів деякі п'єзокомпозити демонструють **магнітоелектричний ефект**. Такі композити складаються з керамічних магнітострикційних і п'єзоелектричних компонентів і здатні продукувати електричний відгук (напругу або струм) під час зміни зовнішнього магнітного поля.

Для **класифікації** різних композиційних структур Ньютон увів поняття «зв'язності» (англ. *connectivity*).

Для аналізу *двокомпонентного композиту* зв'язність кожного компонента визначається таким чином: якщо компонент пов'язаний сам із собою в усіх X , Y і Z напрямках, то він позначається цифрою «3», а якщо компонент пов'язаний тільки у напрямку Z , то він позначається цифрою «1». Відсутність зв'язку між компонентами позначається як «0».

З такого запису двофазний композит ототожнюється з двома числами: m та n . Число m позначає зв'язність **активного** компонента: наприклад для *п'єзокомпозиту* це п'єзоелектрик, а для *пірокомпозиту* це піроелектрик. Число n – це позначення неактивного компонента (наприклад, полімеру).

У літературних джерелах розглядаються декілька типів двофазних композитів: 0–0, 1–0, 2–0, ..., 3–2, 3–3, як показано на рис. 4.12. Наприклад, композит класу 0–0 зображено у вигляді двох регулярно розміщених у просторі заштрихованих і незаштригованих кубиків: кожний з них *ніде не стикається* з таким самим кубиком. Для композиту класу 1–0 характерним є зв'язок однакових заштригованих кубиків: вони пов'язані один з одним *вздовж Z напрямку*, і так далі. Структура класу 2–2 вказує на те, що п'єзоелектричні та полімерні листи укладаються поперемінно, а клас 3–3 нагадує схожий на джунглі тренажерний зал: хаотичний як для п'єзоелектричної, так і для полімерної компонент, що вбудовані у 3D структуру полімера.

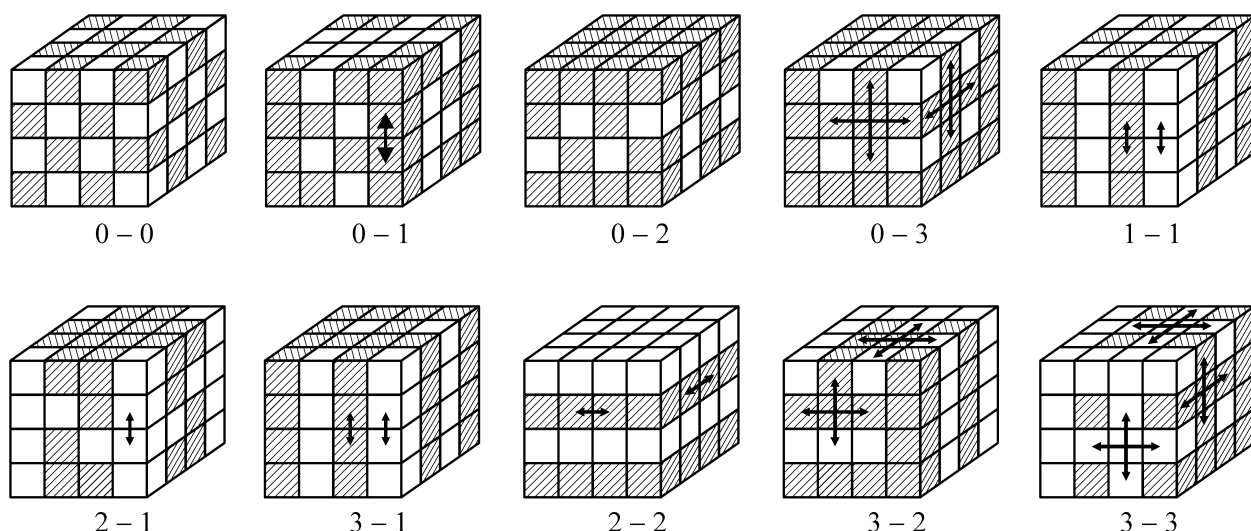


Рис. 4.12. Класифікація двофазних композитів за принципом зв'язності

Важливий для практичного застосування композит класу 1–3 має структуру, в якій п'єзoeлектричні стрижні (одновимірно пов'язані) розміщені у 3-розмірно зв'язаній полімерній матриці (рис. 4.13).

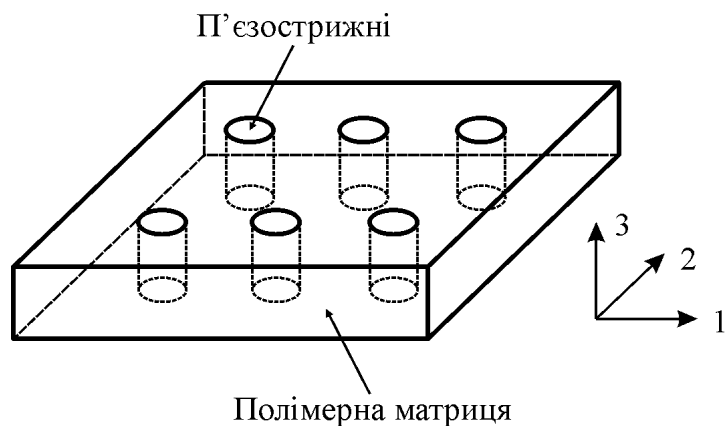


Рис. 4.13. Композит із зв'язністю 1–3, що складається з п'єзoeлектричних стрижнів та полімера

Часто використовуються також п'єзокомпозити із зв'язністю 3–1 рис. 4.14. Вони можуть мати всередині п'єзoкeраміку у формі бджолиних стільників і бути заповненими 1-розмірно зв'язаною полімерною фазою.

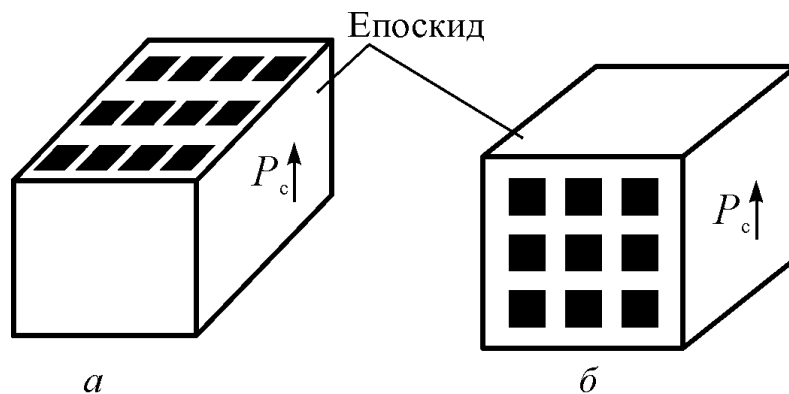


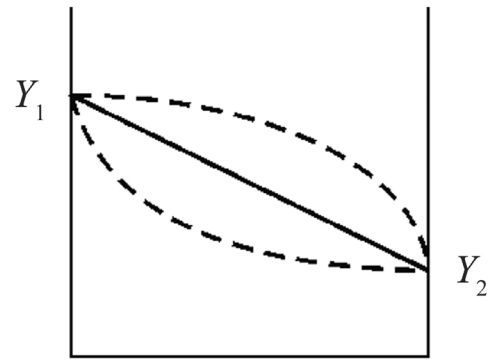
Рис 4.14. Композит із зв'язністю 3–1 із різною конфігурацією електродів – паралельною (а) і послідовною (б) – до спонтанної поляризації

Вплив на властивості композиту зв'язності та властивостей компонентів можна поділити на три основних ефекти: ефект **суми**, ефект **комбінації** та ефект **добутку**.

1. **Ефект суми.** Розглядається лише **одна** з багатьох фізичних властивостей композиту та компонентів. Якщо припустити, що компонента 1 має властивість, що характеризується параметром Y_1 , а компонента 2 – параметром Y_2 , то у композиті спостерігається деяке

проміжне «вихідне значення» цього параметра – між Y_1 і Y_2 . У разі двокомпонентної системи властивості компонент перетворюються в композиті в сумарну функцію Y^* (рис. 4.15).

Відповідно до цього ефекту залежність отриманого у композиті параметра від об'ємної частки компонент може характеризуватись не тільки лінійною залежністю, але мати увігнуту або опуклу форму. Важливе лише те, що усереднене значення параметра Y^* в композиті не буде ні більшим за значення Y_1 , ні меншим, ніж Y_2 .



Компонента 1 Компонента 2
Рис. 4.15. Ефект суми
у двокомпонентному
композиті

Наприклад, розглядається діелектрична проникність ϵ^* , отримана у композиті з часток рутилової кераміки, у якої $\epsilon_1 = 100$, у суміші з полімером поліетиленом з $\epsilon_2 = 2,5$. Діелектрична проникність композиту залежить від об'ємної частки кераміки, але не може перевищити значення ϵ_1 .

2. Комбінаційний ефект. Компоненти композиту характеризуються двома різними властивостями: Y і Z . У цьому разі у деяких випадках усереднене значення деякого **вихідного** параметра, отриманого в композиті, може перевищувати параметри обох компонент композиту. Це підвищення вихідного параметра залежить від відношення Y/Z , яке залежить від обох параметрів Y і Z .

Як показано на рис. 4.16, можна припустити, що параметри Y і Z описуються відповідно опуклою та увігнутою залежністю.

Комбінація значень Y/Z призводить до максимуму цього відношення за деяких проміжних співвідношень об'ємів компонент. Наприклад, у деяких п'єзокомпозитах комбінуються властивість активної компоненти (п'єзомодуль) і діелектрична проникність полімера. У результаті п'єзочутливість композиту, що залежить саме від **відношення п'єзомодуль/проникність**, значно зростає. Композит має суттєву перевагу перед властивостями компонент. Більш детальна такі ефекти розглянуто у третьому розділі.

3. Ефект добутку. У двокомпонентному композиті, де в одному з компонентів суттєва деяка властивість Y (якої немає у другій компоненті), зате для другої компоненти характерна зовсім інша властивість Z (якої немає у першій компоненті), можна розраховувати на появу **абсолютно нових функцій**, що створені композитною структурою – це і є ефект добутку.

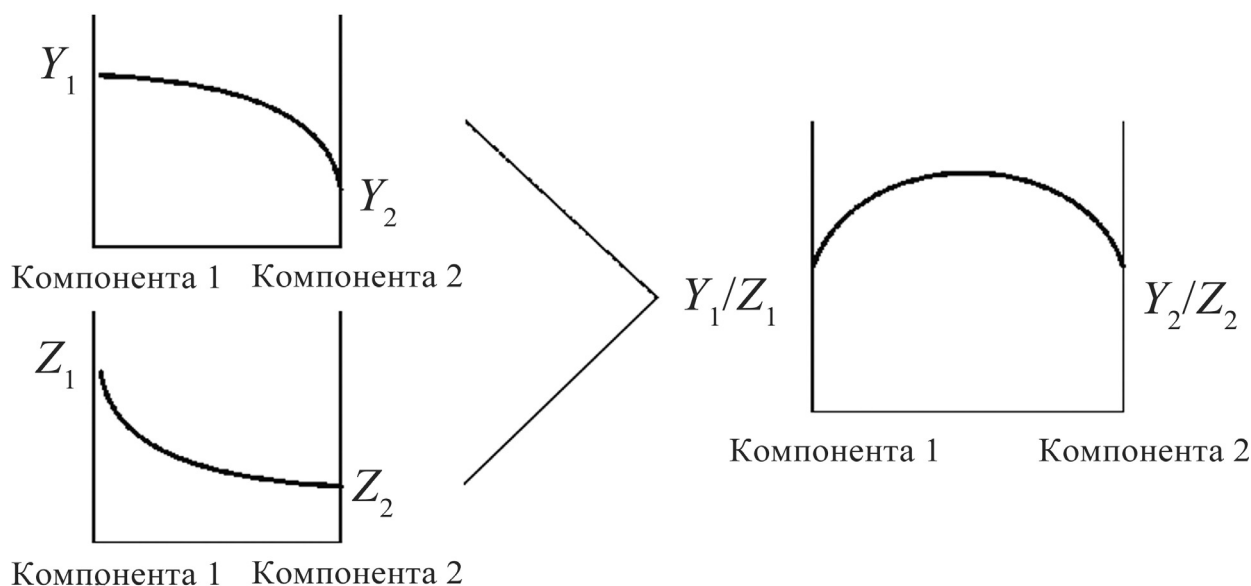


Рис. 4.16. Комбінаційний ефект у двофазних композитах

Наприклад, на основі цієї концепції було розроблено **магнітоелектричний** композитний керамічний матеріал, що складається з магнітної компоненти із значним магнітострикційним ефектом (CoFe_2O_4 , що не є п'єзоелектриком) і п'єзоелектричної компоненти (BaTiO_3 , що не проявляє помітних магнітних властивостей). Під час дії магнітного поля на цей композит ферит кобальту породжує *магнітострикцію*, яка передається титанату барію як механічна напруженість, що й призводить до генерації електричного заряду та електричної напруги через п'єзоелектричний ефект у BaTiO_3 . Отже, завдяки композиційному матеріалу створені недорогі керамічні датчики для моніторингу магнітного поля.

Резюме

1. Симетрія структури кристалів або текстур зумовлює симетрію їх фізичних властивостей, тому властивості активних діелектриків – п'єзоелектриків, піроелектриків, сегнетоелектриків, електретів, рідинних кристалів та ін. – можуть бути описані тільки з урахуванням особливостей їх симетрії.

2. Зв'язок фізичних властивостей кристалів з їх симетрією був сформульований Нейманом: симетрія фізичних властивостей кристала не нижче симетрії його структури. Це означає, що структура кристала містить усі елементи симетрії його властивостей (але може мати й інші елементи симетрії). Це дозволяє за точковою симетрією кристала передбачити, які фізичні ефекти відомої симетрії можуть в ньому проявлятися.

3. Відповідно до принципу Кюрі кристал, що зазнає зовнішнього впливу, має ті елементи симетрії, які є загальними як для кристала, коли немає впливу на нього, так і для впливу, коли немає кристала. Тобто в системі «кристал–вплив» залишаються лише їх спільні елементи симетрії.

4. Кристали і текстури із центром симетрії не можуть бути п'єзоелектриками. Без зовнішніх впливів тільки нецентросиметричні структури здатні до п'єзоефекту.

5. Для гідрологічної техніки, медичного обладнання та вимірювальної п'єзотехніки дуже важливі композиційні п'єзоматеріали, що складаються як із п'єзоелектрика, так і з інших компонентів (зазвичай полімерних). За принципом зв'язності п'єзокомпоненти поділяються на декілька класів.

6. Нові фізичні та технічні властивості композитів, що забезпечують їм у деяких застосуваннях перевагу перед п'єзокерамікою та полімерними п'єзоелектриками, можна класифікувати за трьома типами ефектів – ефектом суми, комбінаційним ефектом та ефектом добутку.

Список літератури

Основна література

1. Кэди У. Пьезоэлектричество и его практическое применение / У. Кэди; пер. с англ. – М.: ИЛ, 1949. – 720 с.
2. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультразвуку / У. Мэзон; пер. с англ. – М.: ИЛ, 1952. – 447 с.
3. Мэзон У. Физическая акустика: в 8 т. / У. Мэзон; пер. с англ. – 1966. – Т. 1. – 585 с.
4. Барфут Дж. Полярные диэлектрики и их применение / Дж. Барфут, Дж. Тейлор. – М.: Мир, 1981. – 526 с.
5. Сиротин Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. И. Шаскольская. – М.: Наука, 1975. – 680 с.
6. Блинц Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки / Р. Блинц, Б. Жекш; пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 350 с.
7. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 466 с.
8. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973. – 380 с.
9. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы / М. Лайнс, А. Глас; пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 735 с.
10. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко. – К.: Вища шк., 1980. – 400 с.
11. Поплавко Ю. М. Физические основы пьезоэлектричества: учеб. пособие / Ю. М. Поплавко, Ю. И. Якименко. – 2-е изд. – К.: Аверс, 1997. – 100 с.
12. Рез И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко. – М.: радио и связь, 1989. – 286 с.
13. Поплавко Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, И. П. Раевский. – Ростов н/Д.: Изд-во Южного федор. ун-та, 2009. – 478 с.
14. Поплавко Ю. М. Фізичне матеріалознавство: в 4 ч. / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. О. Воронов, Ю. І. Якименко – Ч. 2. Діелектрики. – К.: НТУУ «КПІ», 2007. – 390 с.
15. Смоленский Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, и др. – Л.: Наука, 1971. – 478 с.
16. Лавриненко В. В. Пьезоэлектрические двигатели / В. В. Лавриненко, И. А. Карташев, В. С. Вишневский. – М.: Энергия, 1980. – 110 с.
17. Струков Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
18. Карташев И. А. Пьезоэлектрические трансформаторы тока / И. А. Карташов, Н. Б. Марченко. – К.: Техника, 1978. – 176 с.

Додаткова література

19. Воронов С. А. Искусственный пирозэффект в кварце и перспективы его применения в пиросенсорах / С. А. Воронов, Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева // *Електроніка і зв'язок*. – 2001. – № 11. 29–36 с.
20. Поплавко Ю. СВЧ свойства тонких параэлектрических и сегнетоэлектрических пленок / Ю. Поплавко, Ю. Якименко // *Электроника и связь*. К.: 2000 – № 8 – С. 342–346.
21. Поплавко Ю. М. Термопьезоэлектричество в частично зажатых пьезоэлектриках / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева. – *ФТТ*, 1992, Т. 34, 281–287 с.
22. Поплавко Ю. М. Пирозэлектричество в частично зажатых пьезоэлектриках / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева // *Письма в ЖЭТФ*. – 1991. – Вып. 17. – № 18. – С. 84–87.
23. Поплавко Ю. М., Переверзева Л. П. Искусственное пирозэлектричество в арсениде галлия. *ЖТФ*, 1992, Т. 62, 93–97 с.
24. Poplavko Y. M. Pyroelectric response of piezoelectrics / Y. M. Poplavko, M. E. Ilchrnko and L. P. Pereverzeva // *Ferroelectrics (USA)*. – 1992. Vol. 134. – P. 207–212.
25. Pereverzeva L. P. Pyroelectricity in non-central crystals / L. P. Pereverzeva, Y. M. Poplavko et all // *Acta Physica Polonica A*. – 1993. – Vol. 84. № 2. – P. 287–291.
26. Poplavko Y. M. Pyroelectricity of partially clamped piezoelectrics / Y. M. Poplavko and L. P. Pereverzeva // *Ferroelectrics (USA)*. – 1992. – Vol. 130. – P. 361–366.
27. Poplavko Y. M. Feasibility of microelectronic quartz temperature and pressure sensors / Y. M. Poplavko, L. Pereverzeva and N.–I. Cho // *Japan J. Appl. Phys.* – Vol. 37. – 1998. – P. 4041–4048.
28. Poplavko Y. M. Clamping influence on ferroelectric integrated film microwave properties / Y. M. Poplavko and N.–I. Cho // *Semiconductor Science and Trchnology*. – 1999. – Vol. 14. – P. 961–966.
29. Poplavko Y. M. Microwave properties of integrated film in comparison with bulk ferroelectric and paraelectric / Y. M. Poplavko and Y. I. Yakimenko // *ISIF 2000 Abstracts*. – Aachen. – P. 184.
30. Voronov S. High rank electric polar moments and piezoelectricity / S. Voronov, Y. Poplavko, L. Pereverzeva // *Book of Abstracts of 7th Russia / CIS / Baltic / Japan: Symposium on ferroelectricity*. – St. Petersburg, 2002. – P. 140.

Навчальне видання

Поплавко Юрій Михайлович
Якименко Юрій Іванович

П'єзоелектрики

Навчальний посібник

Редактор *Н. В. Мурашова*

Коректор *С. Я. Тимчишин*

Комп'ютерна верстка *А. М. Мушницький*

Темплан 2012 р., поз. 1-2-007

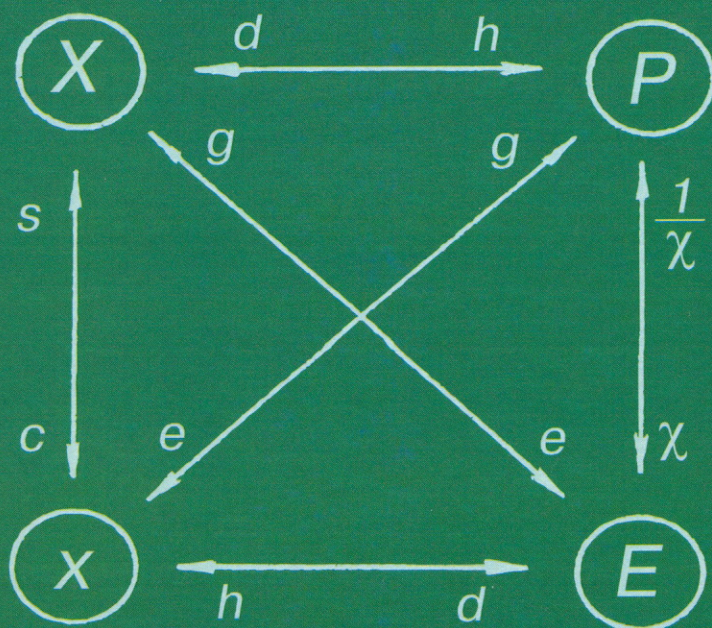
Підп. до друку 01.07.2013. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Папір офс. Гарнітура Times.

Спосіб друку – ризографія. Ум. друк. арк. 19,06. Обл.-вид. арк. 31,7. Наклад 300 пр. Зам. № 13-148.

НТУУ «КПІ» ВПІ ВПК «Політехніка»
Свідоцтво ДК № 1665 від 28.01.2004 р.
03056, Київ, вул. Політехнічна, 14, корп. 15
тел. (44) 406-81-78

Ю. М. Поплавко
Ю. І. Якименко

П'ЄЗОЕЛЕКТРИКИ



Київ
НТУУ «КПІ»
2013