



Глава 5.

Пьезоэлектрический эффект и электрострикция

Пьезоэлектрические вещества (**пьезоэлектрики**), в частности пьезокерамика, имеет то свойство, что при деформации под действием внешнего механического давления на их поверхности возникают электрические заряды. Этот эффект называется **прямым пьезоэлектрическим эффектом** и был открыт в 1880 г. братьями Кюри.



Справка: Первая статья Жака и Пьера Кюри о пьезоэлектричестве была представлена Минералогическому обществу Франции (Societe mineralogique de France) на сессии 8 Апреля 1880 года и позже Академии наук (Academie des Sciences) на сессии 24 августа 1880 года. Пьер и Жак Кюри впервые открыли прямой пьезоэлектрический эффект у кристалла **турмалина**. Они заметили, что если оказывать механическое давление на кристалл в определенном направлении, на противоположных сторонах кристалла возникают электрические заряды пропорциональные давлению и противоположной полярности. Позже они открыли подобный эффект у кварца и других кристаллов. В 1880 году Пьеру Кюри был только 21 год [9].

Вскоре после этого (в 1881 г.) был подтвержден и **обратный пьезоэффект**, а именно что такое вещество, расположенное между двумя электродами, реагирует на приложенное к нему электрическое напряжение изменением своей формы. Первый эффект в настоящее время используется для измерения механических давлений, деформаций и колебаний.



- 
- Материалы, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, широко используются в технике и электронике. На их основе разрабатывают датчики давления, пьезоэлектрические звуковые излучатели (динамики) и микрофоны, кварцевые резонаторы, электронные фильтры для звуковоспроизводящей аппаратуры и даже детонаторы, используемые для детонации взрывчатых веществ в производстве и горнодобывающей промышленности.
 - Пьезоэлектрические излучатели и приемники широко используются в медицине: ультразвуковое исследование (УЗИ) и сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). В быту пьезоэлектрики также широко применяются. К примеру, их можно встретить в зажигалках, цифровых телефонных аппаратах, увлажнителях воздуха, стиральных машинках (ультразвуковых), жестких дисках компьютера, струйных принтерах, пультах дистанционного управления и многих других бытовых электронных приборах.

Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрики - вещества (диэлектрики и полупроводники), в которых при определенных упругих деформациях (напряжениях) возникает вынужденная электрическая поляризация даже в отсутствие электрического поля $\vec{E}$. Так называется **прямой пьезоэффект**.

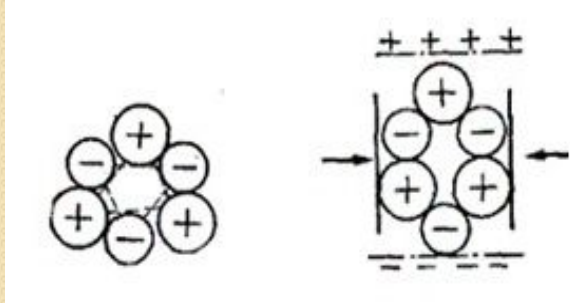


Рис. 17 Прямой пьезоэффект

Если из кристалла кварца (SiO_2) вырезать пластинку и сжимать (растягивать) ее в направлении перпендикулярном к оптической оси, то в ней возникает поляризация, и на поверхности пластинки появляются поляризованные заряды, которые при переходе от растяжения к сжатию меняют знак.

С другой стороны, под действием электрического поля в этих же веществах возникают механические деформации (**обратный пьезоэффект**).

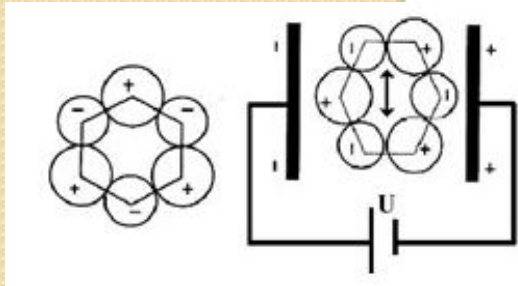


Рис. 18 Обратный пьезоэффект

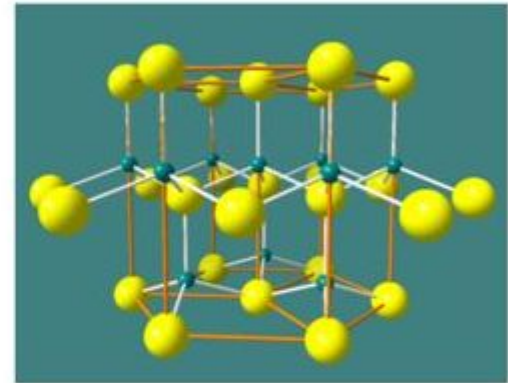
При упругой поляризации происходит смещение положительных и отрицательных ионов друг относительно друга, что приводит к возникновению электрического момента.

Пьезоэффекты наблюдаются только в кристаллах, **не имеющих центра симметрии**. Смещение частиц в кристаллах, обладающих центром симметрии, не приводит к появлению поляризованного состояния, а происходит электрическая компенсация моментов.

К пьезоэлектрикам относятся, например, кварц, кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , различные виды пьезокерамики и др. Пьезоэлектрики находят применение в качестве мощных излучателей, приемников и источников ультразвука, стабилизаторов частоты, электрических фильтров высоких и низких частот, трансформаторов напряжения и тока.

- 
- В электрическом поле в диэлектриках возникают различные
 - электромеханические эффекты (глава I): «свободный» кристалл под
 - действием поля деформируется, а в «зажатом» кристалле возникают
 - упругие напряжения. Физической причиной электромеханических
 - эффектов являются микроскопические смещения электрических за-
 - рядов в приложенном электрическом поле, т.е. *электрическую по-*
 - *ляризацию непременно сопровождают механические эффекты. Ха-*
 - *раактер зависимости электрически индуцированной механической*
 - *деформации от напряженности электрического поля определяется*
 - *симметрией структуры диэлектрика.*

- В некоторых кристаллах возникает электрическая поляризация при растяжении и сжатии. Это проявление **прямого пьезоэлектрического эффекта**
- Пьезоэлектрическими свойствами могут обладать только ионные кристаллы не имеющие центра симметрии



ZnO со структурой вюрцита

Следует заметить, что в диэлектриках с **центросимметричной структурой** знак возникающей в электрическом поле деформации (сжатие или растяжение) не зависит от электрической полярности. Этот эффект называется **электрострикцией, которая имеет место во всех диэлектриках без исключения.** При этом в большинстве диэлектриков в направлении приложенного поля происходит механическое растяжение, *но эффект электрострикции весьма мал.*



Таким образом, пьезоэлектрик преобразует механическую энергию в электрическую или, наоборот, электрическую энергию преобразует в механическую.

Первоначально наблюдался первый из этих эффектов, который по этой причине получил название «прямой» пьезоэффект.

Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в том, что при воздействии механического напряжения X вследствие вызванной механическим напряжением упругой деформации x в некоторых

диэлектриках – пьезоэлектриках – возникает электрическая поляризация, рис. 7.1, а–в.

Поскольку электрическая проводимость пьезоэлектрика (диэлектрика) очень мала, то поляризация проявляется в виде механически индуцированных электрических зарядов на поверхности деформированного пьезоэлектрика. Плотность этих зарядов определяет модуль механически индуцированной поляризованности **P** , а направление этого вектора выбирается от «–» к «+», как пока за но на рис. 7.1, б, в.

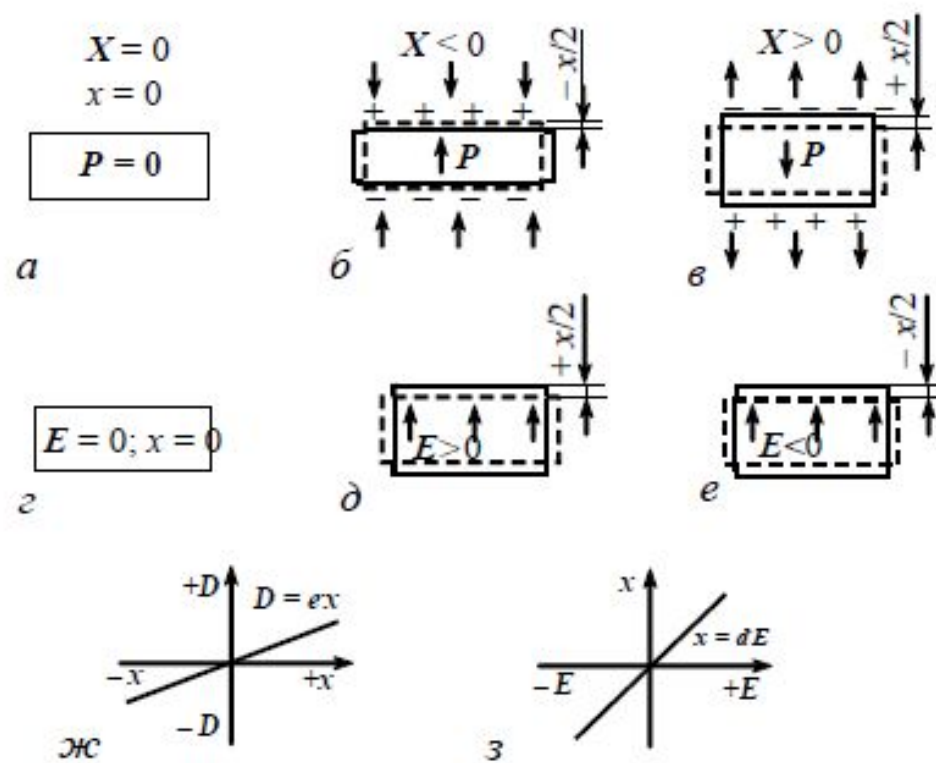


Рис. 7.1. Объяснение прямого (б,в,ж) и обратного (д,е,з) пьезоэлектрического эффекта

В отсутствие механических воздействий ($X = 0, x = 0$) отсутствуют и свободные заряды на поверхности пьезоэлектрика, и он не поляризован (рис. 7.1, а). Поляризация появляется в пьезоэлектрике в результате «положительной» деформации растяжения ($x > 0$) или «отрицательной» деформации сжатия ($x < 0$). **Изменение знака механического воздействия**, например, при замене сжатия (рис. 7.1, б) растяжением (рис. 7.1, в), вызывает изменение знака электрической поляризованности P . **При «прямом» пьезоэффекте величина поляризованности прямо пропорциональна величине деформации:**

$$P = \gamma x$$

(рис. 7.1, ж). Таким образом, пьезоэффект представляет собой линейный (нечетный) электромеханический эффект.

Обратный пьезоэлектрический эффект состоит в том, что электрическое поле деформирует нецентросимметричный кристалл, как

показано на рис. 7.1, д, е. *Знак электрически индуцированной деформации изменяется при изменении знака электрического воздействия. Величина деформации кристалла линейно изменяется с изменением величина поля:*

$$x = d * E$$

*Этот признак пьезоэффекта – линейность эффекта – очень важен, поскольку он отличает обратный пьезоэффект от электрострикции, при которой деформация диэлектрика, вызванная электрическим полем, **находится в квадратичной (четной) зависимости от величины этого поля:***

$$x = R * E^2.$$

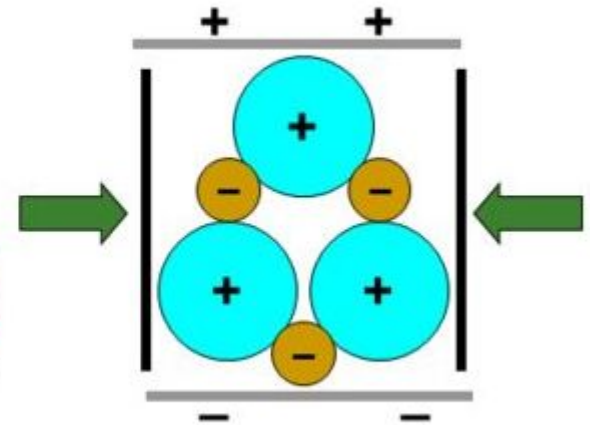
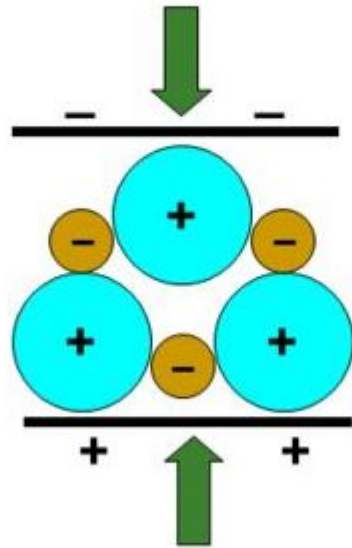
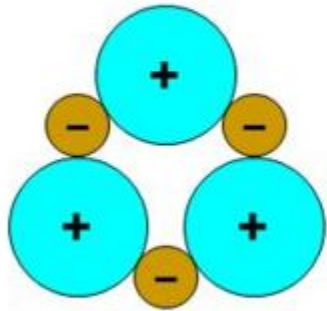
Таким образом, электрострикционная деформация не изменяется с изменением знака E .



Электрострикция отличается от пьезоэффекта еще и тем, что она не имеет обратного эффекта, т.е. эффект является исключительно электромеханическим, но не «механоэлектрическим».

В случае прямого пьезоэффекта электрический момент (поляризованность) возникает за счет смещения связанных заряженных частиц нецентросимметричного диэлектрика.

В центросимметричном диэлектрике смещение заряженных частиц под действием механической силы не приводит к поляризованному состоянию диэлектрика именно в силу наличия в его структуре центра симметрии: происходит компенсация электрических моментов, создаваемых смещением положительно и отрицательно заряженных частиц. Поэтому электрострикция не имеет обратного эффекта. Если для проявления пьезоэффекта диэлектрик непременно должен быть нецентросимметричным, то электрострикция не имеет ограничений по симметрии и проявляется в *любых диэлектриках*.



В большинстве случаев эффект электрострикции настолько мал, что его можно не учитывать не только при техническом применении, но и при научных исследованиях диэлектриков (относительная деформация при электрострикции редко превышает 10^{-7}). Тем не менее, следует отметить, что в последнее время обнаружены активные диэлектрики, обладающие «гигантской» электрострикцией, относительная деформация которых во внешнем электрическом поле достигает 10^{-4} – 10^{-3} , т.е. примерно такая же, как и в лучших пьезоэлектриках.

Такие электрострикционные материалы находят важное техническое применение, поскольку они не имеют гистерезиса в характеристике электрического управления деформацией.

Таким образом, пьезоэлектричество и электрострикция представляют собой близкие по физической природе электромеханические эффекты. При *механическом воздействии на диэлектрики* электрическая поляризация возникает только в некоторых из них – в пьезоэлектриках (*прямой пьезоэффект*). Напротив, при электрическом воздействии **в любых диэлектриках всегда происходит механическая деформация – электрострикция, но, как правило, она мала.** В специальных случаях (при отсутствии центра симметрии в структуре диэлектрика) кроме электрострикции возникает *обратный пьезоэффект*. Как правило, обратный пьезоэффект по своей величине настолько превосходит электрострикцию, что последней можно пренебречь.

- Как правило, в физике твердого тела и механические и электри-
- ческие свойства диэлектриков изучаются как независимые. Однако
- в пьезоэлектриках, в силу их особенного строения, электрические и
- механические свойства оказываются взаимно обусловленными. По-
- этому, прежде чем рассматривать *взаимные (электромеханические)*
- свойства, следует остановиться отдельно на *механических, и элек-*
- *трических свойствах твердых тел.*
- **Механические свойства отражают внутренние связи между мо-**
- **лекулами, атомами или ионами вещества. К ним относят упругость,**
- **механическую прочность, твердость, вязкость и др. Многие из этих**
- **свойств сами по себе являются важными физико-техническими па-**
- **раметрами пьезоэлектриков. Далее рассматриваются только упругие**
- **свойства как имеющие прямое отношение к пьезоэффекту.**



Электрические свойства вещества обусловлены особенностями перемещения в них электрических зарядов. В частности, для проявления пьезоэффекта вещество не должно проводить электрический ток, т.е. должно быть диэлектриком. В диэлектриках важнейшими электрическими свойствами в слабых полях являются электрическая поляризация и диэлектрические потери, а в сильных — электрическая проводимость и пробой. Эти свойства очень важны как характеристики применяемых в технике пьезоэлементов.



К электромеханическим параметрам кристаллов и текстур относят пьезомодули, коэффициент электромеханической связи, а также пьезоэлектрическую (механическую и электрическую) добротность, которая указывает на потери энергии в пьезоэлектрических преобразователях. Из перечисленных выше параметров, в соответствии с тем или иным техническим применением пьезоэффекта, для материалов определяют «коэффициенты качества», по которым можно сравнивать свойства различных пьезоэлектриков с целью выбора для тех или иных практических применений.



Пьезоэлектрический эффект играет важнейшую роль в современной электронике, приборостроении и электротехнике. Классификация технических применений пьезоэффекта приводится в таблице на рис. 7.2. Кроме прямого и обратного пьезоэффектов, а также электрострикции, в технике широко используется явление **пьезорезонанса**, наблюдаемое в случае, когда в пьезоэлементе по одному или нескольким геометрическим размерам укладывается целое число акустических (ультразвуковых) упругих волн, возбуждаемых электрическим полем за счет электромеханической связи. **В окрестности резонанса эффективность пьезоэлектрического преобразования многократно увеличивается.**

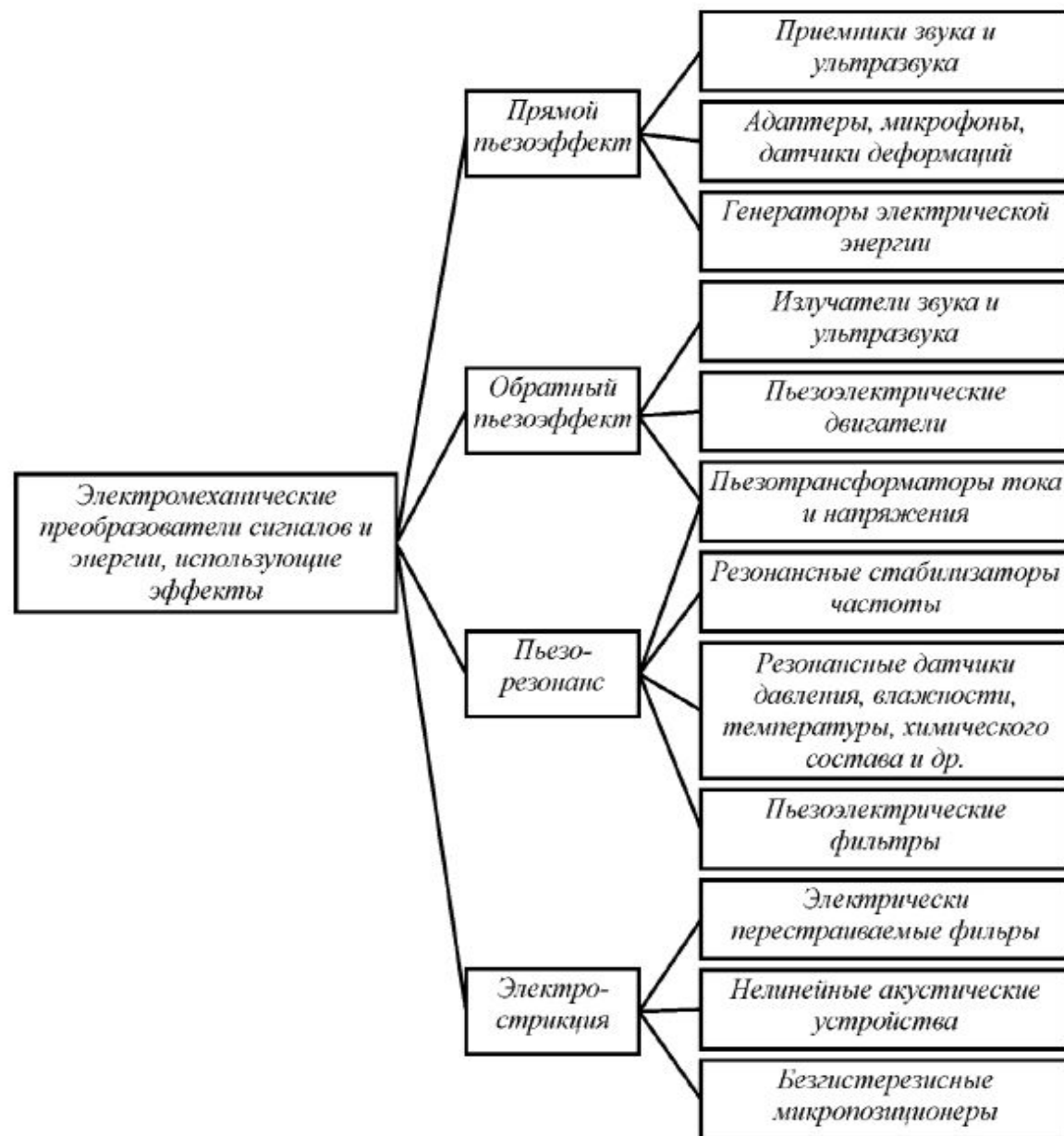


Рис 7.2. Основные области технического применения пьезоэффекта



Как видно из таблицы, пьезоэлектрики широко используются в электронике, акустике, автоматике, приборостроении, технике связи и бытовой технике. Разработаны весьма разнообразные конструкции пьезопреобразователей: от многотонных акустических антенн для *сонаров (гидролокаторов)* до *сверхминиатюрных – толщиной менее микрометра* – пьезоэлектрических пленок для использования в устройствах на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

В последнее время интенсивно разрабатываются разнообразные микроэлектронные устройства с применением пьезоактивных слоев и микро-пьезоэлементов в связи с развитием *функциональной электроники, использующей для обработки сигналов разнообразные эффекты в твердых телах*. Непрерывно совершенствуются параметры пьезоэлектрических материалов (монокристаллов, поликристаллов и композитов).

Важнейшие самостоятельные научно-технические области использования пьезоэффекта:

1) пьезоэлектроника (пьезотехника объёмных акустических волн), включающая разработку пьезоприёмников, пьезотрансформаторов и пьезодвигателей, телефонов, адаптеров и микрофонов, пьезорезонаторов и пьезофильтров;

2) акустоэлектроника (пьезотехника поверхностных волн), в которой разрабатываются микроэлектронные преобразователи информации – линии задержки, фильтры, датчики внешних воздействий, конвольверы и др.;

3) акустооптика, использующая взаимодействие оптических волн с акустическими, что позволяет разрабатывать дефлекторы, оптические фильтры и другие оптические устройства.

Пьезоэлектрические материалы

- **I. Пьезоэлектрические монокристаллы.**
- Природные пьезоэлектрические материалы имеют достаточно высокую стоимость. В связи с этим потребности бурно развивающейся электроники в настоящее время удовлетворяются синтетическими пьезоэлектрическими монокристаллами, которые выращиваются в специальных установках. Пьезоэлектрические свойства таких кристаллов с достаточно высокой повторяемостью можно задавать путем композиции входящих в него компонентов.
- Выращенные кристаллы определенным образом режутся на пластины, некоторые (сегнетоэлектрики) поляризуются, и из них путем шлифования и нанесения электродов изготавливаются пьезоэлектрические элементы.

- 2. Пьезоэлектрическая керамика (пьезокерамика).

- По физическим свойствам это поликристаллический сегнетоэлектрик, представляющий собой химическое соединение или твердый раствор (порошок) зерен (кристаллитов). По химическому составу это сложный оксид, включающий ионы двухвалентного свинца или бария, а также ионы четырехвалентного титана или циркония. Путем изменения основного соотношения исходных материалов и введения добавок синтезируют разные составы пьезокерамики, обладающие определенными электрофизическими и пьезоэлектрическими характеристиками. Наибольшее распространение получила группа пьезокерамических материалов типа ЦТС (цирконата-титаната свинца). Вместе с тем используется керамика на основе титаната бария (ТБ) и титаната свинца (ТС). В последние годы разрабатываются новые пьезокерамические материалы со свойствами, позволяющими в некоторых случаях использовать их вместо более дорогостоящих пьезоэлектрических кристаллов. В частности, разработана и производится группа материалов на основе ниобата свинца, которая уже нашла практическое применение благодаря возможности ее использования в диапазоне частот до 30 и более МГц. Значительные исследования проводятся по созданию пьезокерамических композитных материалов, а также многослойной керамики. Зарубежные производители в зависимости от пьезоэлектрических свойств делят ее на сегнетожесткую и сегнетомягкую. В отечественной практике существует дополнительное деление на керамику средней сегнетожесткости, а также выделяются высокостабильные, высокотемпературные и т. п. материалы.

Качество пьезокерамики характеризуется следующими, принятыми за рубежом, основными параметрами:

$K_{33}^T (e_{33}^T/e_0)$ — относительная диэлектрическая проницаемость;

$\text{tg } d$ — тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 1 кГц в слабых полях;

$T_c (T_k)$ — температура точки Кюри;

$K_p, K_{33}, K_{31}, K_{15}$ — коэффициенты электромеханической связи;

$d_{33}, -d_{31}, d_{15}$ — пьезоэлектрические модули;

g_{33}, g_{31}, g_{15} — электрические коэффициенты по напряжению;

Y_{11}^E, Y_{33}^E — модули Юнга;

N_L^E, N_T^E, N_R^E — частотные постоянные;

S_{11}^E, S_{33}^E — параметр эластичности;

r — плотность;

Q_m — механическая добротность.

Пьезокерамические элементы

- В отличие от пьезоэлектрических кристаллов, пьезокерамические элементы изготавливаются методом полусухого прессования, шликерного литья, горячего литья под давлением, экструзии или изостатического прессования с последующим обжигом на воздухе при температуре 1000–1400 градусов по Цельсию. С целью уменьшения пористости обжиг может проводиться в среде кислорода, или элемент изготавливается с помощью метода горячего литья. По специальной технологии на поверхность заготовок наносятся электроды.
- После этого керамику делают пьезоэлектрической с любым выбранным направлением поляризации путем помещения ее в сильное электрическое поле при температуре ниже так называемой точки Кюри. Поляризация обычно является окончательным процессом при изготовлении пьезокерамических элементов, хотя за ним следует термостабилизация и контроль параметров.
- Пьезоэлектрическая керамика представляет собой твердый, химически инертный материал, совершенно нечувствительный к влажности и другим атмосферным воздействиям. По механическим качествам она подобна керамическим изоляторам.
- В зависимости от предназначения пьезоэлементы могут иметь самую разнообразную конфигурацию — от плоской до объемной (сферы, полусферы и т. п.)

- Для последующего понимания целесообразно ввести следующее общепринятое в зарубежной практике условное деление типовых пьезоэлементов в зависимости от их конфигурации (см. приложение): пластина (plate), диск (disc), кольцо (ring), брусок (bar), стержень (rod), цилиндр (cylinder). Существуют также гибкие пьезокерамические элементы: пластинчатые (plate bender) и дисковые (disc bender), которые, в свою очередь, подразделяются на юниморфы (unimorph), то есть однослойные, и биморфы (bimorph) — двухслойные.
- Такое условное деление не безупречно (цилиндр по сути дела является трубкой и в зависимости от высоты его можно назвать кольцом; в то время как кольцо по своей конфигурации напоминает шайбу). Вместе с тем, оно общепринято и позволяет упростить в процессе заказа описание требуемого элемента. В нашей же практике один и тот же элемент потребители называют по-разному, и без чертежа или более подробного описания трудно представить порой, какой элемент хотел бы приобрести заказчик. Например, «кольцо» у нас называют кольцом, шайбой и таблеткой, «диск» — диском, шайбой и таблеткой.

Применение пьезокерамических элементов

Применение пьезокерамических элементов

Пьезоэлектрические элементы идеальны при использовании в качестве электромеханических преобразователей. Они достаточно широко используются для изготовления пьезокерамических компонентов, узлов и устройств. Некоторые пьезокерамические элементы уже изначально могут выполнять функции компонента или узла (например, пластинчатые биморфы) и не нуждаются в дополнительной доработке. Все изделия, изготовленные на базе пьезокерамики, подразделяют на следующие основные группы: генераторы, датчики (сенсоры), актюаторы (пьезоп приводы), преобразователи и комбинированные системы.

а) Пьезокерамические генераторы



Они преобразуют механическое воздействие в электрический потенциал, используя прямой пьезоэффект. Примерами могут служить искровые воспламенители нажимного и ударного типов, применяемые в разного рода зажигалках и поджигающих системах, а также твердотельные батареи на основе многослойной пьезокерамики, применяемые в современных электронных схемах.

б) Пьезокерамические датчики

Пьезокерамические датчики преобразуют механическую силу или движение в пропорциональный электрический сигнал, то есть также основаны на прямом пьезоэффекте.

В условиях активного внедрения компьютерной техники датчики являются незаменимыми устройствами, позволяющими согласовывать механические системы с электронными системами контроля и управления.

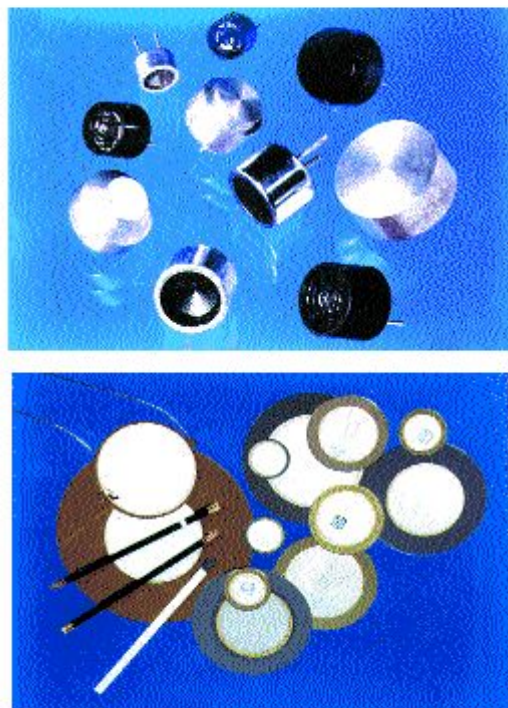
Выделяются два основных типа пьезокерамических датчиков: осевые (механическая сила действует вдоль оси поляризации, мода 33) и гибкие (сила действует перпендикулярно оси поляризации (мода 31)).

В осевых датчиках в качестве пьезоэлементов используют диски, кольца, цилиндры и пластины. В качестве примеров можно привести датчики ускорения (акселерометры), датчики давления, датчики детонации, датчики разрушения и т. п.

Гибкие датчики строятся на основе последовательных (слои керамики имеют противоположную направленность поляризации) и параллельных (направленность поляризации слоев совпадает) пьезокерамических биморфов. Наиболее распространены датчики силы и ускорения.

г) Пьезокерамические преобразователи

Предназначены для преобразования электрической энергии в механическую. Так же как и актюаторы, основываются на принципе обратного пьезоэффекта.



Преобразователи в зависимости от диапазона частот подразделяются на три вида:

- звуковые (ниже 20 кГц) — зуммеры, телефонные микрофоны, высокочастотные громкоговорители, сирены и т. п.;
- ультразвуковые — высокоинтенсивные излучатели для сварки и резки, мойки и очистки материалов, датчики уровня жидкостей, дисперсионные распылители, генераторы тумана, ингаляторы, увлажнители воздуха. Значительной группой выделяются так называемые ультразвуковые измерители расстояния в воздушной среде (Air Transducers), являющиеся пьезокерамическими компонентами. Они используются в качестве измерителей расстояния для автотракторной техники, сенсоров наличия и движения в охранных системах, в уровнемерах, для дистанционного контроля и управления, в устройствах отпугивания птиц, зверей и сельскохозяйственных вредителей и т. д. Производятся устройства трех типов: передающие, приемные и приемо-передающие;
- высокочастотные ультразвуковые — оборудование для испытания материалов и неразрушающего контроля, диагностика в медицине и промышленности, линии задержки и т. д.

Глава 4.

Пироэлектрики и электреты

Изменение температуры кристалла, обладающего спонтанной поляризацией, приводит к появлению электрических зарядов на его определенных гранях. Это явление получило название пироэлектрического эффекта. Появление зарядов связано с изменением спонтанной поляризации.



В некоторых диэлектриках электрическая поляризация может длительно существовать в отсутствие приложенного извне электрического поля. Это поляризованное состояние может быть как энергетически выгодным (стабильным и весьма устойчивым к внешним воздействиям), так и существовать в виде метастабильного состояния (которое может быть нарушено). В первом случае поляризация называется «**спонтанной**», а во втором случае – «**остаточной**».

В спонтанно поляризованных диэлектриках тепловая энергия может непосредственно превращаться в электрическую энергию за счет ***пироэлектрического эффекта, т. е. за счет изменения собственной*** поляризации диэлектриков при их нагревании или охлаждении. Таким образом, пироэлектрик, как и пьезоэлектрик, представляет собой *твёрдотельный преобразователь энергии, только пьезоэлектрик* является электромеханическим (или, наоборот, механоэлектрическим) преобразователем, а ***пироэлектрик представляет собой тепло-***электрический (или электротепловой) преобразователь.

- 
- У некоторых пьезоэлектрических кристаллов решётка положительных ионов в состоянии термодинамического равновесия смещена относительно решётки отрицательных ионов таким образом, что кристаллы оказываются электрически поляризованными даже в отсутствие электрического поля. Такая поляризация называется спонтанной, а кристаллы - **пироэлектрическими**

- Такое превращение энергии в твердом теле возможно только в
- том случае, если диэлектрик (кристалл, поликристалл или полимер)
- электрически *поляризован*. Однако эта поляризация в отсутствие
- внешних воздействий заметным образом не проявляется. **Дело в том,**
- **что при неизменной температуре «собственная» (спонтанная) поля-**
- **ризованность обычно полностью скомпенсирована электрическими**
- **зарядами, оседающими на поверхности полярного диэлектрика или**
- **на электродах.** Собственная (внутренняя) поляризация пироэлектри-
- ка проявляет себя только при динамическом (временном) изменении
- внешних условий. Как отмечалось в предыдущей главе, изменение
- механических напряжений приводит к пьезоэлектрической поля-
- ризации полярного диэлектрика. **Пироэлектрическая поляризация**
- **проявляется при изменении температуры полярного вещества.**



Повышение или понижение температуры полярного диэлектрика изменяет интенсивность теплового движения частиц в нем и при этом изменяет как ориентацию полярных комплексов, так и расстояние между ними, приводя к изменению спонтанной поляризованности.

Вследствие этого на поверхности полярного диэлектрика появляются нескомпенсированные электрические заряды.

- 
- Пирозлектрический эффект был описан еще в старинных научных
 - трудах (упоминался около 2000 лет тому назад греческим философом
 - Плинием). Наблюдался этот эффект, как правило, в полудрагоцен-
 - ном минерале турмалине (впоследствии такие кристаллы были на-
 - званы «электрическими»). Термин «пиро-» происходит от греческо-
 - го слова «огонь», поскольку эффект проявлял себя при нагревании
 - турмалина на огне. При таком нагревании на поверхности кристалла
 - появлялись электрические заряды, что сопровождалось звуками «по-
 - трескивания» – электрическими разрядами. Более того, наблюдалось
 - притяжение нагретым турмалином мелких частиц. Современные из-
 - мерения показали, что изменение температуры всего на 10 градусов
 - приводит к появлению на тонкой (~ 1 мм) пластинке кристалла тур-
 - малина электрического потенциала около 1 кВ. При этом турмалин –
 - сравнительно слабый пирозлектрик. В пирозлектрическом кристал-
 - ле, обладающем большим пирокоэффициентом, уже при небольшом
 - нагревании кристалла может произойти электрический пробой.

- 
- Как электрическое явление пирозэффект был квалифицирован
 - около 200 лет тому назад Эпинусом. Однако основные аспекты сим-
 - метрии и физический механизм пирозэффекта были описаны только
 - в начале двадцатого века Фогтом. Кроме кристаллов группы турма-
 - лина, появление «электрического отклика» при изменении темпера-
 - туры наблюдалось и в кварце, в котором нет векторного полярного
 - электрического момента (кварц – не пирозэлектрик, но пьезоэлек-
 - трик).
 - Объяснение «пирозэффекта в кварце» было дано только около
 - 15 лет назад, когда было установлено, что «искусственное пирозлек-
 - тричество» может проявиться при определенных граничных услови-
 - ях во всех пьезоэлектрических классах кристаллов как следствие ис-
 - кусственно созданной диссимметрии.

Как среди минералов, так и среди искусственно синтезированных

кристаллов пьезоэлектрики встречаются сравнительно редко.

К пьезоэлектрикам – минералам относятся, главным образом, турмалины (алюмоборосиликаты типа $\text{NaMg}[\text{Al}_3\text{B}_3 \cdot \text{SiO}_6(\text{O}(\text{OH}))_3\text{O}]$

с разными примесями), а к синтетическим пьезоэлектрикам – сульфат лития

$(\text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, ниобат лития LiNbO_3 , виннокислый калий $(\text{K}_4\text{C}_8\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O})$

и др.

- Пирозэлектриками являются все широкозонные полупроводники типа AIIIVI (CdS , ZnO и др.), но пирозэффект в них обычно невелик.
- Интересно отметить, что пирозэлектриком является также кристаллический сахар ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), и это его свойство используется в гомеопатических лекарствах.

- Все сегнетоэлектрики потенциально являются пьезоэлектриками,
- так как они спонтанно поляризованы. Для того чтобы использовать
- сегнетоэлектрик в качестве пьезоэлектрического элемента, его не-
- обходимо монодоменизировать. В противном случае пьезоэффект,
- происходящий от множества по-разному ориентированных сегнетоэ-
- лектрических доменов, взаимно компенсируется. Монодоменизацию
- сегнетоэлектриков можно осуществить разными способами, вклю-
- чая температурную поляризацию . Современная технология получения пьезоэлектрических кристаллов – сегнетоэлектриков обычно предполагает такую технологию выращивания кристалла, при которой изначально обеспечивается его монодоменная структура.



Около 30 лет назад пироэлектрики начали применяться в электронике в качестве уникально чувствительных **неохлаждаемых датчиков температуры (сенсорах) и в инфракрасных детекторах теплового** излучения. В сравнении с полупроводниковыми сенсорами температуры пироэлектрические сенсоры обладают рядом преимуществ:

работают при комнатных температурах (неохлаждаемые термодатчики);

имеют широкий частотный диапазон по чувствительности;

пироэлектрические материалы экономичны (не требуют особенно высокой чистоты).

Технические применения стимулировали быстрое развитие физики пироэлектричества, а также пироэлектрического материаловедения. К настоящему времени синтезированы и исследованы десятки пироэлектриков, причем многие из них уже нашли широкое техническое применение.

Определение пироэлектрического эффекта

Как правило, пироэффект обусловлен температурным изменением спонтанной (самопроизвольной) поляризации полярных кристаллов, однако подобный же эффект может быть искусственно индуцирован в любых твердых диэлектриках, если к ним приложено извне электрическое поле. В пьезоэлектрических кристаллах искусственный пироэффект можно вызвать и без приложения внешнего электрического поля. Это обеспечивается созданием специальных граничных условий для нагреваемого пьезо-пиро-элемента, например, частичным запрещением его термической деформации.

- Без внешнего электрического поля и при отсутствии механи-
- ческих воздействий изменение поляризованности с температурой
- возможно только в тех кристаллах, где эта поляризованность су-
- ществует спонтанно: ***P_c. Так, в нормальных условиях (вблизи тем-***
- ***пературы 300 К), спонтанная поляризованность специально синте-***
- ***зированных кристаллов – пироэлектриков равна: в ниобате лития***
- ***P_c = 100 мкКл/см², в сульфате лития P_c = 6 мкКл/см², в***
- ***виннокислом***
- калии ***P_c = 80 мкКл/см². Спонтанная поляризованность***
- ***природного***
- кристалла турмалина равна 17 мкКл/см². Пироэлектричество, как и
- пьезоэлектричество, определяется
- особенностями симметрии кристаллов.

- Если для проявления пьезоэ-
- лектрических свойств необходимым условием является отсутствие
- центра симметрии в структуре кристаллов, то пьезоэлектрический
- эффект возможен лишь в тех кристаллических структурах, кото-
- рые имеют особый элемент симметрии – **полярную ось. Эта особен-**
- ность симметрии, очевидно, обеспечивает ацентричность полярного
- кристалла, так что любой пьезоэлектрик должен обладать и пьезоэ-
- лектрическими свойствами (но не наоборот). Из 20 пьезоэлектри-
- ческих классов кристаллов (приведенных в предыдущей главе в
- табл. 7) только 10 классов симметрии являются пьезоэлектрически-
- ми; их обозначения: $1, 2, 3, 4, 6, m, 2m, 3m, 4m$ и $6m$. **Как уже от-**
- мечалось выше, *цифра указывает порядок полярной оси, а буква m*
- *обозначает плоскость симметрии, проходящую через полярную ось.*

- Кроме кристаллов, пьезоэлектричеством обладает *поляризованная сегнетокерамика*: в ней при повышенной температуре и под действием приложенного внешнего электрического поля ориентируются домены (спонтанно поляризованные микрообласти), так что после охлаждения до нормальной температуры и выключения поля остается *поляризованная пироактивная текстура, имеющая симметрию $\infty \cdot t$* (знаком ∞ обозначает ось симметрии бесконечного порядка). Ввиду механической прочности и химической стойкости, поляризованная сегнетокерамика используется в пирометрии, хотя ее чувствительность может существенно уступать некоторым полярным кристаллам – сегнетоэлектрикам

Простая модель пироэлектрического эффекта.

Рассмотрим механизм пироэлектричества в наиболее простой модели – *одномерного монокристалла (рис. 8.1)*. В нем собственным электрическим моментом обладает каждая элементарная ячейка, обозначенная на рисунке как полярная молекула-диполь.

Спонтанный электрический момент **P_s** обусловлен суммой **элементарных моментов p_0** одинаково направленных диполей. В рассматриваемой модели пироэлектрика (рис. 8.1, а) предполагается, что сила связи внутри простейшей молекулы, состоящей из пары ионов, разделенных расстоянием a , больше, чем связь между соседними молекулами, находящимися на расстоянии b .

Такую элементарную ячейку можно выделить, например, в спонтанно поляризованном кристалле CdS и в других широкозонных полупроводниках типа AIBIV, которые все относятся к пироэлектрическому классу точечной симметрии $6m$.

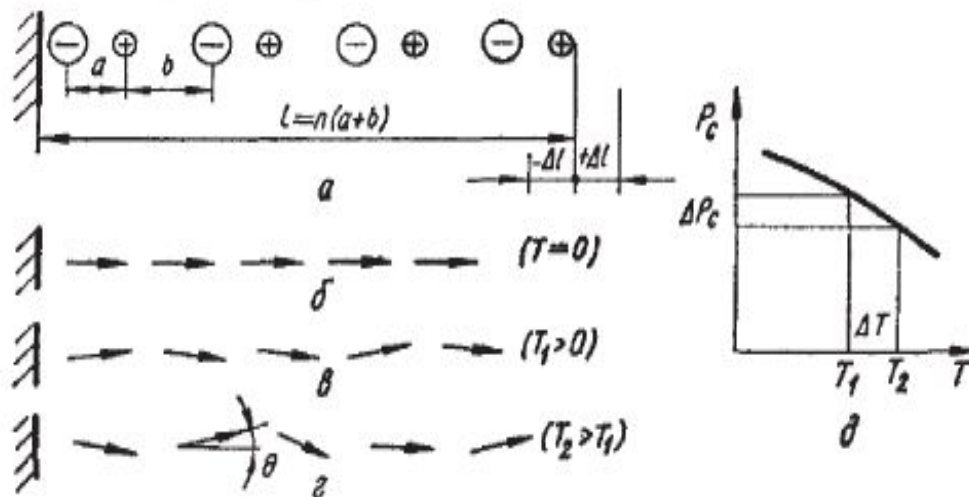


Рис. 8.1. Одномерная модель пьезоэлектрического кристалла:
 a – система полярных двухионных молекул; b – ориентация дипольных моментов молекул при отсутствии теплового движения; θ и δ – разные степени теплового разупорядочения и теплового расширения цепочки диполей; δ – зависимость спонтанной поляризованности от температуры

- В приведенной модели «одномерного пьезоэлектрика» должен наблюдаться также и пьезоэффект, который, наряду с основным механизмом пьезоэлектрической поляризации, вносит свой вклад в пьезоэлектричество. Действительно, механическое растяжение или сжатие дипольной цепочки приводит к изменению удельного электрического момента:
- $P \sim \Delta l/l$.
- ***Таким образом, не только из общих симметричных соображений, но и из данной модели видно, что пьезоэлектрик должен обладать пьезосвойствами (однако обратное заключение для механически свободных кристаллов несправедливо).***

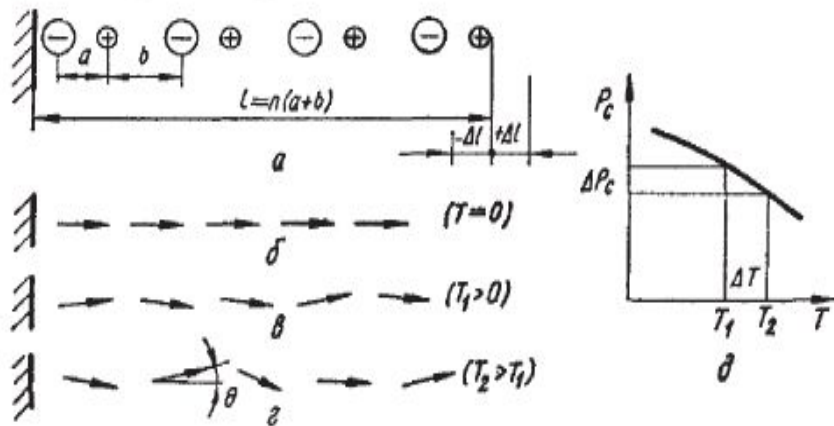


Рис. 8.1. Одномерная модель пьезоэлектрического кристалла:

a – система полярных двухионных молекул; b – ориентация дипольных моментов молекул при отсутствии теплового движения; δ и ε – разные степени теплового разупорядочения и теплового расширения цепочки диполей; δ – зависимость спонтанной поляризованности от температуры

На рис. 8.1, б двухатомные полярные молекулы заменены стрелками, показывающими направление дипольных моментов. В идеализированном случае, при абсолютной температуре $T = 0$ диполи строго ориентированы (квантовыми колебаниями решетки пренебрегаем). По мере повышения температуры тепловое хаотическое движение вызывает, во-первых, частичное разупорядочение диполей, а во-вторых – термическое расширение кристалла. В свободно деформирующемся кристалле оба эти механизма приводят к уменьшению спонтанной поляризованности P_c с ростом температуры T (рис. 8.1, д).

Первый механизм присутствует во всех полярных кристаллах при изменении их температуры, но второй механизм – термическое расширение пьезоэлектрика – в эксперименте можно, в принципе, исключить, если «запретить» механические деформации кристалла (поместив, например, тонкий слой кристалла на жесткую недеформируемую подложку).

В линейных пироэлектриках – кристаллах типа турмалина или сульфата лития – температурное изменение ***Рс обусловлено, главным*** образом, тепловым расширением (при охлаждении – сжатием) кристалла. Такой вид пироэффекта, который обусловлен пьезоэлектрическим преобразованием термодформаций, принято называть ***вторичным пироэффектом***.

В нелинейных пироэлектриках, к которым относятся все сегнетоэлектрики, температурное изменение ***Рс вызвано преимущественно*** разупорядочением дипольной структуры. Изменение дипольного упорядочения приводит к ***первичному пироэффекту***.

Из-за большого (критического) изменения спонтанной поляризации с температурой (dP_c/dT) *вблизи точки Кюри именно сегнетоэлектрики наиболее часто применяются в качестве пьезоэлектрических сенсоров.* Пропорциональность изменения поляризованности вектора **ΔP изменению температуры ΔT обусловлена тем, что электрический момент каждого диполя зависит от его ориентации:**

$$\Delta p = p_0 (1 - \cos \theta).$$

Поскольку угол θ мал, то его можно считать пропорциональным интенсивности теплового движения:

$$\theta \sim kT.$$

Поэтому изменение температуры на небольшую величину $\Delta T = T_2 - T_1$ приводит к соответствующему изменению поляризованности

$$\Delta P = \gamma I \Delta T$$

Где γI – пьезокоэффициент, соответствующий первичному пьезоэффекту.

Для вторичного пирозэффекта пропорциональность ΔP и ΔT следует из **линейного закона термического расширения**:

$$\Delta l = \beta \Delta T, \text{ где}$$

β – коэффициент термического расширения, а также из уравнения пьезоэффекта:

$$\Delta P = e \cdot \Delta l / l,$$

где e – пьезоэлектрическая константа деформации.

В результате получаем линейное уравнение вторичного пирозэффекта:

$$\Delta P = \gamma_2 \Delta T.$$

С учетом обоих вкладов в пирозэффект изменение поляризованности равно:

$$P = (\gamma_1 + \gamma_2) \Delta T.$$

Поскольку температура T – скаляр, а поляризованность P – вектор, то и пироккоэффициент $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ представляет собой также векторную величину.

Но это особенный, «материальный», а не «силовой» вектор (как напряженности полей E , D или P).

Материальный тензор

первого ранга (вектор) описывает распределение электрического отклика в объеме пироэлектрика: соответствующая указательная поверхность (индикатриса) имеет вид сферы, рис. 8.2. Сфера эта расположена на плоскости γ и описывается уравнением: $P(\phi) = P \cdot \cos \phi$,

где ϕ – угол, под которым из кристалла вырезается пластинка, в которой исследуется пироэффект. Срез пироэлектрического кристалла, сделанный перпендикулярно к направлению спонтанной поляризованности ($\phi = 0$), обладает максимальными пироэлектрическими свойствами, в то время как срез кристалла, перпендикулярный к направлению спонтанной поляризованности ($\phi = \pi/2$), пироэффектом не обладает.

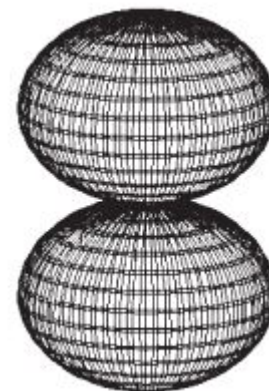


Рис. 8.2.

При малом однородном изменении температуры кристалла пирозлектрический эффект характеризуется уравнением вида

$$\Delta \vec{P}_S = \vec{\gamma} \Delta T$$

Пирозлектрический коэффициент связывает полярный вектор - спонтанную поляризацию ($\vec{P}_S$) и скалярную величину - температуру (T). Для любой температурной точки выполняется соотношение

$$\vec{\gamma} = \frac{d\vec{P}_S}{dT}$$

Как следует из формул (1), (2),
пирокоэффициент - это полярный вектор,
единица измерения которого –

$$1 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}.$$

В линейных пироэлектриках значение γ колеблется в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$, а в сегнетоэлектриках $10^{-5} - 10^{-3} \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$. Значения пирокоэффициентов, полученные при комнатной температуре для ряда линейных пироэлектриков и сегнетоэлектриков, приведены в табл. I.

Материал	Точечная группа симметрии	Пирокоэффициент (мкКл · м ⁻² · К ⁻¹)		
		Измеренный	Рассчитанный	
		Полный – γ^{σ}	Первичный $\gamma' = \gamma^u$	Вторичный γ^v
Линейные пироэлектрики:				
Турмалин	3m	+4,0	+0,8	+3,2
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	2	+86,3	+60,2	+26,1
Li ₂ GeO ₃	mm2	-27	-14,2	-12,8
Ba(NO ₂) ₂ · H ₂ O		-25,3	-22,0	-3,3
CdS	6mm	-4,0	-3,0	-1,0
CdSe	6mm	-3,5	-2,94	-0,56
ZnO	6mm	-9,4	-6,9	-2,5
BeO	6mm	-3,4	-3,39	-0,008
Сегнетоэлектрики:				
TGS	2	-270	-330	+60
LiTaO ₃	3m	-176	-178	+2
LiNbO ₃	3m	-83,0	-95,9	+12,9
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	3	-95,0	-110,5	+15,5
Sr _{0,5} Ba _{0,5} Nb ₂ O ₆	4mm	-550	-529,0	-21,0
NaNO ₂	2mm	-140,0	-135,0	-5,0
Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅	2mm	-100,0	-141,8	+41,8
Сегнетокерамика: Pb(Zr _{0,52} Ti _{0,48}):1wt%Nb ₂ O ₅	∞mm	-50	-110,0	+60
Pb(Zr _{0,95} Ti _{0,05}):1wt%Nb ₂ O ₅	∞mm	-268,0	-305,7	+37,7
BaTiO ₃	∞mm	-190,0	-270,0	+80,0

Считается, что приращение поляризации, наблюдаемое при изменении температуры, можно представить в виде

$$\Delta P_s = (\gamma' + \gamma'')\Delta T,$$

где γ' – коэффициент первичного пьезоэлектрического эффекта, обусловленного непосредственной связью спонтанной поляризации с температурой; γ'' – коэффициент вторичного пьезоэлектрического эффекта, обусловленного пьезоэлектрической поляризацией при тепловом расширении (сжатии) кристалла.

- Другими словами, **истинным (первичным) пирозэффектом** называется изменение, не связанное с пьезоэлектрической поляризацией. Изменение, связанное с пьезополяризацией, представляет собой **ложный пирозэффект**. Он возникает, когда образец может свободно сжиматься или расширяться и деформация вызывает пьезоэлектрическую поляризацию, т.е. вторичный эффект. Истинный и ложный пирозэффекты в сумме составляют полный пирозэффект.

В научной литературе уделяется большое внимание вопросу о соотношении первичного и вторичного эффектов. Братья Кюри и В. Рентген взяли под сомнение сам факт существования первичного пьезоэлектричества. В. Фогт (1898 г.), вырезав из одного монокристалла турмалина образцы для определения величины γ^σ и компонент γ'' , установил, что пьезоэлектрический эффект в этом соединении является в основном вторичным, обусловленным пьезоэлектрической поляризацией при тепловой деформации кристалла. Однако достоверно было установлено и существование первичного эффекта, несмотря на то, что он составляет 10-20 % от полного. При комнатной температуре (22,2° С) отношение $\gamma^u/\gamma^\sigma = 0,2$. Видно, что истинный пьезоэффект сравнительно мал, но он уверенно фиксируется в эксперименте.

Соотношение между первичным и вторичным пирокоэффициентами по знаку и величине является функцией температуры. До последнего времени считалось само собой разумеющимся, что коэффициент теплового расширения (α) определяет температурную зависимость $\gamma''(T)$, так как экспериментально показано, что $d_{ijk}^{T;E}(T) = \text{const}$ и $c_{jklm}^{T;E} = \text{const}$. Однако В.К. Новик сформулировал проблему: должно ли значение $\gamma''(T)$ рассчитываться по макроскопически измеряемым коэффициентам теплового расширения α или в выражении для $\gamma''(T)$ должны учитываться только те составляющие макроскопически измеряемого $\alpha(T)$, которые обязаны физическим механизмам и элементам структуры, непосредственно формирующим пирозлектричество в данной кристаллической решетке.

- Автор перечисляет примеры типичного несоответствия поведения $\gamma^\sigma(T)$ макроскопически определяемым зависимостям $\alpha(T)$. В некоторых пироэлектриках компоненты тензора теплового расширения в отдельных температурных диапазонах имеют отрицательный знак, в частности в монокристаллах ZnO и CdS величина <0 при температурах ниже 125 К, в монокристаллах $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ величина $\alpha_{33} < 0$ в области комнатных температур. Однако температуры смены знака не получают никакого отражения на зависимостях $\gamma^\sigma(T)$ этих монокристаллов.
- В настоящее время неясно, каким образом выделить активные в пироэлектричестве компоненты макроскопически измеряемых зависимостей $\alpha(T)$. Предполагается, что физические механизмы, ответственные за возникновение первичного пироэффекта и теплового расширения, должны иметь одну и ту же температурную зависимость. Отсюда следует, что и температурная зависимость суммарного пирокоэффициента может и должна описываться теориями, развитыми для первичного пирокоэффициента.