

Активни диелектрици: сегнетоелектрици, пиезоелектрици, пироелектрици, електрети

Сегнетоелектрици

Сегнетоелектриците са твърди диелектрици (някои йонни кристали и пиезоелектрици), имащи в определен температурен интервал собствен електрически диполен момент, който може да бъде преориентиран за сметка на приложено външно електрично поле. Наличието на хистерезис (фиг.1) по отношение на електрическия диполен момент е дало и второто название на тези вещества – фероелектрици.

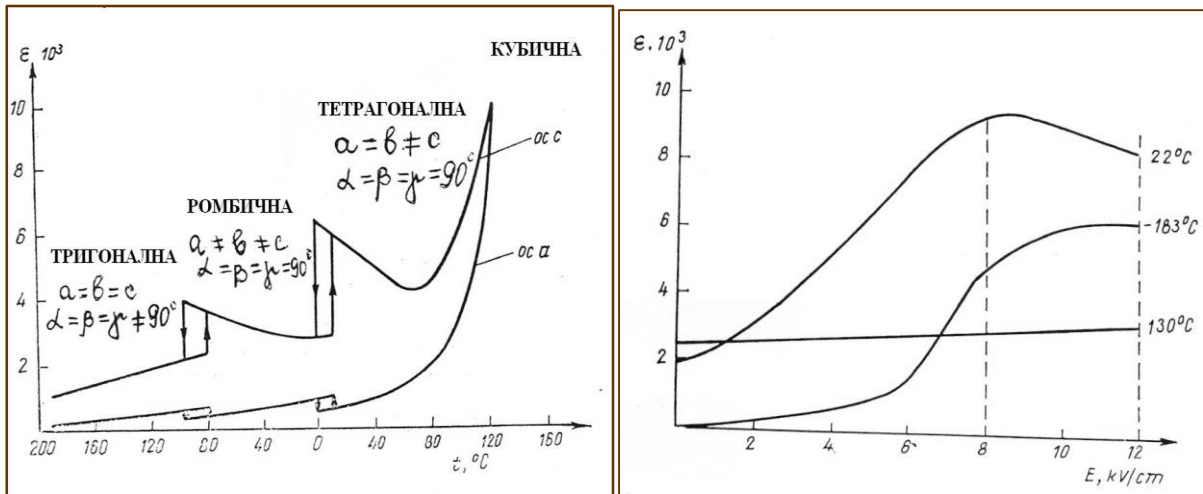
- Типичен представител на сегнетоелектриците е сегнетовата сол - натриево-калиев тартарат $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и тя дава името на този клас материали. Тя е открита през 1922г от Валашек.
- Във фосфати и арсенати са открити сегнетоелектрични свойства през 1935г. от Буш и Шерер. Напр. кисел калиев ортофосфат - KH_2PO_4 .
- В ABO_3 кристалите са открити сегнетоелектрични свойства през 1945г. от Вул. Такива са:
 - Кристали със структура на перовскита – BaTiO_3
 - Кристали със структура на минерала илменит (FeTiO_3) – LiTaO_3 , LiNbO_3

Температурата, под която се появява спонтанната поляризация и диелектричът преминава от параелектрично в сегнетоелектрично състояние, се нарича **температура на Кюри**. Този преход е фазов преход от I или II род. Спонтанната поляризация в сегнетоелектриците в точката на Кюри се изменя или непрекъснато (преход от II род, без отделяне на топлина - сегнетова сол) или със скок (преход от I род, с отделяне на топлина – $Q = 15 \text{ cal/mol}$ за BaTiO_3). Съответната фаза на сегнетоелектрика е полярна и се характеризира с постоянна електрична поляризация - P_s , а фазата на параелектрика е неполярна. Параелектричът е нелинеен диелектрик, който не притежава спонтанна поляризация, относителната му диелектрическа проницаемост намалява с нарастване на температурата.

При температурата на Кюри подрешетката на положителните йони се отмества спрямо тази на отрицателните около 1 nm и възниква спонтанна поляризация \vec{P}_s по дадена ос на кристалната решетка. Това отместване може да се мени в зависимост от посоката на електричното поле, в което се е извършил фазовият преход. Сегнетоелектричеството е следствие на т.нар. **“поляризационна катастрофа”** - локалното електрично поле вътре в кристала, обусловено от поляризацията на частиците, нараства по-бързо, отколкото еластичните сили, противодействащи на взаимното отместване на противоположните заряди. Това води до асиметрично отместване на йоните от равновесното им положение.

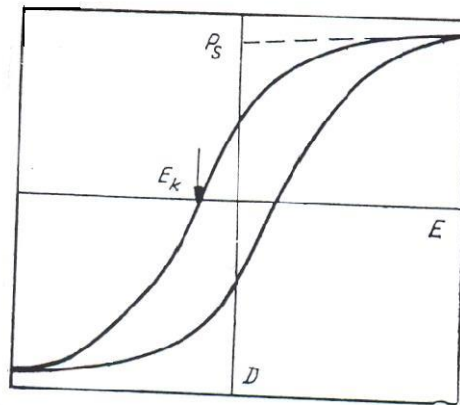
В точката на Кюри диелектричната проницаемост нараства значително, до 10^4 и повече. За всички сегнетоелектрици в сегнетоелектрично състояние се наблюдават нелинейни зависимости на диелектричната проницаемост от интензитета на електричното поле при дадена температура: $\varepsilon = f(E)$, както и на диелектричната проницаемост от температурата при даден интензитет на електричното поле: $\varepsilon = f(T)$.

Зависимостите за бариевия титанат са следните:



Характерен за сегнетоелектриците в сегнетосъстояние е наличието на хистерезис в зависимостта на вектора на поляризация \vec{P} от вектора на интензитета на електричното поле \vec{E} : $\vec{P}(\vec{D}) = f(\vec{E})$ - фиг. 1.

В парафаза връзката между двете величини е линейна: $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$.

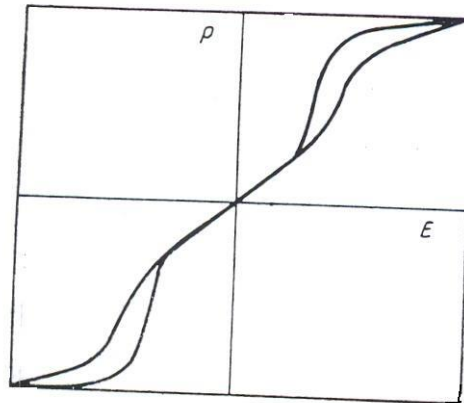


Фиг. 1. Хистерезис на зависимостта на P от E при сегнетоелектриците.

От хистерезиса могат да се определят: P_s - спонтанна поляризация при дадена температура; коерцитивна сила E_k - обратно поле, което трябва да се приложи, за да се унищожи P_s .

При температури над температурата на Кюри T_k , в парафаза, хистерезисът изчезва. Затова хистерезисът $P = f(E)$ е един чувствителен метод за определяне на температурата на Кюри.

Температурата на Кюри T_k расте с увеличаване на големината на електричното поле - E . При $T > T_c$ (с няколко градуса) може да се наблюдава преминаване в сегнетофаза, ако се приложи по-високо електрично поле: $E > E_{\text{критично}}$. Тогава $P = f(E)$ е двойна хистерезисна бримка – фиг.2.

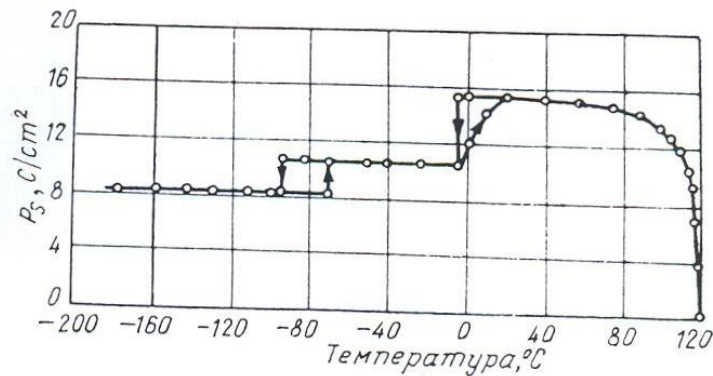


Фиг. 2. Двойна хистерезисна бримка в зависимостта на P от E при сегнетоелектриците за температури, малко над температурата на Кюри.

Спонтанната поляризация P_s , възникваща в сегнетоелектричното състояние, се изменя с температурата, като достига максимални стойности.

$$P_s = f(T), \quad T < T_k = 120^\circ\text{C} \quad \text{BaTiO}_3$$

$$P_{s \max}(0^\circ\text{C}) = 16 \mu\text{C} / \text{cm}^2$$



Фиг. 3. Температурна зависимост на спонтанната поляризация при бариевия титанат.

Отличителни характеристики на сегнетоелектриците са още и високите стойности на диелектричната проникваемост; наличие на пиезоелектричен и пироелектричен ефект, но не всички пиезо- и пиро-електрици са сегнетоелектрици; зависимост на показателя на пречупване от големината на приложеното електрично поле.

Приложение на сегнетоелектриците.

- Изготвяне на малко габаритни нискочестотни кондензатори с голям капацитет.
- Материалите с голяма нелинейност на поляризацията се използват за диелектрични усилватели, модузатори и др. управляеми устройства.
- Изготвяне на клетки за памет в електронно-изчислителната техника.
- За модулация и преобразуване на лазерното лъчение.
- Изготвяне на пиезоелектрични и пироелектрични преобразователи.

Пиезоелектрици

Пиезоелектричен ефект.

- *Прав пиезоелектричен ефект* - Възникване на поляризация на диелектрика под действие на механично напрежение – фиг. 4 а.
- *Обратен пиезоелектричен ефект* - Възникване на механична деформация под действие на електричното поле – фиг. 4 б.

Пиезоелектричният ефект има линеен характер и правият пиезоелектричен ефект се описва с уравнението:

$$P = d \cdot \sigma ,$$

където P е поляризацията, σ - механичното напрежение, което е силата, приложена на единица площ на диелектрика, d – пиезомодул, който е характеристика на диелектричния материал и определя способността на диелектричния материал към пиезоефект.

При обратния пиезоелектричен ефект между относителната еластична деформация $\Delta l/l_0$ (l_0 - първоначалната дължина на образеца, l - крайната дължина на образеца, $\Delta l = l_0 - l$ - изменението на дължината на образеца след деформацията) и интензитета на електричното поле E съществува следната връзка:

$$\Delta l/l_0 = d \cdot E .$$



Фиг. 4. Пиезоефект: а - прав, б – обратен.

Физическата причина за пиезоефекта е асиметричното еластично отместване на зарядите в йонните или силно полярни диелектрици, в резултат на което в структурата на диелектрика възникват диполи.

Пиезоелектрични материали са:

- *Монокристален кварц*. Пиезомодулът му е $d \sim 10^{-12}$ C/N. Проявява пиезоефект в определено кристалографско направление C_3 . Има висок качествен фактор (малки диелектрични загуби) и затова се използва за създаване на резонатори, създаващи стабилност и точност на механичните трептения в електромеханичните генератори, филтри, прибори за измерване на време.
- *Сегнетоелектрици*, които са във вид на еднородни кристали $LiTaO_3$, $LiNbO_3$. Пиезомодулът им е $d \sim 10^{-10}$ C/N. Имат по-висок качествен фактор от този на кварца в областите на високите и свръхвисоките честоти (10^{10} Hz).
- *Сегнетоелектрична керамика (пиезокерамика)*. Например твърдият разтвор $PbZrO_3-PbTiO_3$ – оловен цирконат-титанат или PZT пиезокерамика, с голяма остатъчна поляризация. Използва се за изготвянето на ултразвукови

преобразуватели на електрични трептения в механични (ултразвукови излъчватели за хидроакустиката, дефектоскопи, високоговорители, телефони за механична обработка) и обратното преобразуване на механичните трептения в електрични (микрофони, датчици за налягане, датчици за деформация).

- *Полимерни филми.* Например поливинилиден флуорид ($\text{CH}_2\text{-CF}_2$). Пиезомодулът му е $d \sim 10^{-11}$ C/N. Използва се за изготвянето на различни датчици за налягане и деформация. Полимерният филм е по-малко чувствителен, но е по-евтин и технологично изгоден в сравнение с пиезокерамиката и позволява да се получат елементи с голяма работна повърхност.

Пироелектрици

Пироелектриците са кристални диелектрици, които силно изменят поляризацията си P при изменение на температурата T . Количествено пироефектът се характеризира с пироекоефициент $p = -dP/dT$, който е материална характеристика на диелектрика.

Пироефектът е обратим, т.е. изменението на P предизвиква изменение на T .

Физическата природа на пироелектричеството е свързана с изменението на спонтанната или остатъчна поляризация. Затова се наблюдава при сегнетоелектриците. Затова се прави поляризация на сегнетоелектричния кристал в силно електрично поле близо до точката на Кюри.

Сред сегнетоелектричните кристали най-добри пироелектрични свойства показват литиевият танталат LiTaO_3 и литиевият ниобат – LiNbO_3 , а от керамиките - PZT пиезокерамиката.

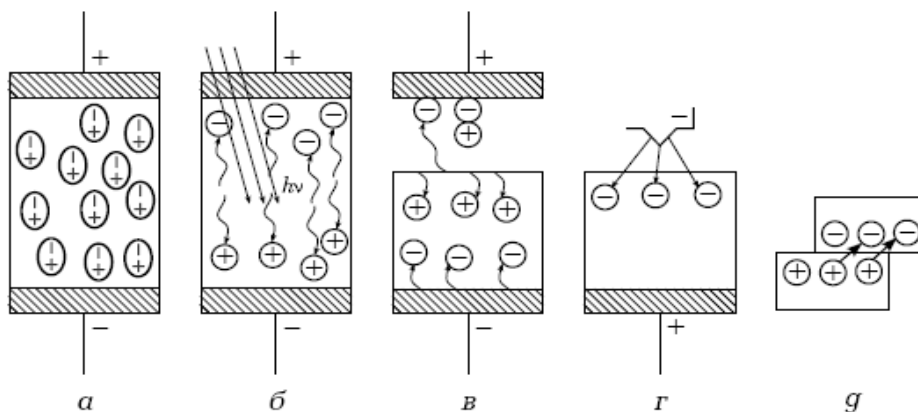
Полимерните филми като поливинилиден флуорида имат незначителна чувствителност, но се използват поради тяхната ниска цена и проста технология на изготвяне.

Пироелектриците се използват като чувствителни елементи в приемниците на оптично излъчване в инфрачервената област и в датчиците на температура.

Електрети

Електретите са диелектрици, които дълго време запазват поляризацията си и създават в пространството електрично поле, т.е. те са формално аналози на постоянните магнити.

Класификация на електретите по начин на получаване.



Фиг. 5. Видове електрети: *a* – термоелектрети с остатъчна поляризация, *б* – фотоелектрети, *в* – електроелектрети, *г* – радиоелектрети, *д* – трибоелектрети.

- *Термоелектрети.* Получават се при охлаждане в силно електрично поле на стопилката на полярни диелектрици (колофон, палмов восък). Способни са да запазват поляризацията с години. Фиг. 5 а.
- *Фотоелектрети.* Получават се от материали, които имат фотопроводимост (сяра, кадмиев сулфид), при едновременно въздействие на светлина и електрично поле. Дълго запазват заряда в тъмнина и се разреждат при осветяване. Фиг. 5 б.
- *Електроелектрети (короноелектрети).* Получават се за сметка на появата на заредени дефекти в приповърхностния слой на образеца в резултат на бомбардирането на повърхността на диелектрика с йони, образувани при газов разряд в силно електрично поле. Фиг. 5 в.
- *Радиоелектрети* се създават вследствие на облъчване на диелектрика с частици с висока енергия. Фиг. 5 г.
- *Трибоелектрети.* Получават се при триене на диелектрика. Разрушаването на молекулите при това води до несиметрично разположение на заряда. Фиг. 5 д.

С течение на времето зарядът на електрета намалява, което е свързано с разрушаване на остатъчната поляризация. Времето, за което зарядът на електрета намалява е пъти се нарича време на живот на електрета. То може да е няколко години, а за добрите електрети – стотици.

Електретните материали могат да бъдат *органични или неорганични.*

Електретите от органични материали условно се делят на два вида - получени от природни материали и от синтетични материали

Природни материали за изготвянето на електрети са смоли (колофон, кехлибар, шелак) и техни смеси, а също така захар, асфалт, ебонит, слюда и др. Тези електрети имат малък заряд, нестабилни са, чувствителни са към условията на съхранение, и времето им на живот е до 1 год. Природните електрети не се използват за изготвянето на изделия за радиоелектрониката.

Синтетични материали за изготвянето на електрети са тънки органични слабополярни и неутрални полимерни филми с високи диелектрични параметри (полиетилентерефталат, поликарбонати, полипропилен и др.). Синтетичните електретни филми се използват в микрофоните и във вибропроизводството.

Електретите от неорганични материали са титаносъдържащи керамики, ситал, различни стъкла (слабоалкални борсиликатни, кварцови и др.).

Електретите могат да се използват за изготвяне на микрофони и телефони, за измерване на механични вибрации, като уловители на прахови частици, дозиметри, измерители на атмосферно налягане и влажност, електрометри, в клавиатурите, в електрофотографията и др.