

A folyamatműszerezés érzékelői

Energiaátalakulások szilárd testekben – piezo- és piroelektromos átalakítók – 3.

Dr. Fock Károly

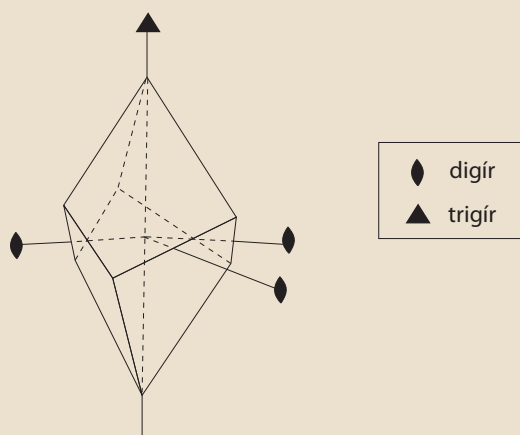
A cikksorozat soron következő részében folytatjuk a piezo- és piroelektromos tulajdonságú egykristályok felépítésének a tárgyalását, amely során ismertetésre kerülnek a kristályszerkezeti felépítések, valamint az ebből fakadó aszimmetria-tulajdonságok. Ezek ismerete azért lényeges, mert – természetesen a kémiai összetételen kívül – ezek felelősek azokért a speciális fizikai tulajdonságokért, amelyek alkalmassá teszik őket a speciális mérés-technikai, áramkörtechnikai, irányítástechnikai alkalmazásokra. Ezt követően sorra vesszük a műszaki gyakorlatban legfontosabb anyagokat, és a felsorolást a legnagyobb jelentőséggel bíró kvarckristállyal kezdjük.

32-jelű szimmetriaosztály – α -kvarc

Rátérve a leggyakoribb piezoelektromos kristályokra, elsőként a trigonális rendszerhez tartozó, 32-jelű, trigonális trapezoédres szimmetriaosztályt említjük meg (1. ábra), amelynek tagja a földkéreg leggyakrabban előforduló ásványa, az α -kvarc. Az α -kvarc ebben a szimmetriaosztályban kristályosodik, azonban a makroszkopikus kristályformákban nehezen fedezhető fel rajta a trapezoédres forma.

A trapezoéderek azok a zárt formák, amelyek általános négyszög alakú lapokból állnak zegzugosan futó középvonalakkal. Vízszintes tükörsíkjuk nincs. Ahogy az 1. ábrán is látható, függőleges tengelye trigír, és van még a tengelyre merőleges síkban 3 db kétszeres (digír) szimmetriatengelye is. A trapezoéderek gyakran kombinálódnak prizmával, aminek következtében változatos formájú képződmények alakulnak ki.

1. ábra 32-jelű szimmetriaosztály kristályformája: trigonális trapezoéder



3m-jelű szimmetriaosztály – turmalin-csoport

Ebbe a szimmetriaosztályba tartozik az alumínium-boroszilikátból álló turmalinon kívül a piezo- és piroelektromos gyakorlatból jól ismert lítiumniobát (LiNbO_3) és a lítiumtantalát (LiTaO_3) is.

A 3m-jelű ditrigonál-piramis-osztály jellegzetessége, hogy alakja hemimorfikus, ami azt jelenti, hogy a kristályforma felső és alsó része egymástól különböző. A tipikus kristályforma felül piramis alakú, alul pedig sík. A turmalin esetében azonban az aszimmetria abban nyilvánul meg, hogy felül a piramis hegyesebb, mint alul.

A kristály szimmetriatulajdonságai közé tartozik a függőleges, háromszoros szimmetriatengely (trigír), valamint 3 db szimmetriasík, amelyek párhuzamosak a szimmetriatengellyel. A 2. ábrának megfelelő tengelyrendszer alapján a kristályforma felülnézetben hatszög alakú, amelynek azonban csak 3 db szimmetriasíkja van.

6mm-jelű szimmetriaosztály – félvezető tulajdonságú, piezoelektromos kristályok

12 lapú, piramis alakú kristályformáról van szó, amelynek egy vízszintes síkkal való metszete dihexagon, vagyis olyan tizenkétszög, amelynek oldalai egyenlő hosszúak, de kerületi szögei csak váltakozva egyenlőek (3. ábra). Függőleges tengelye 6-szoros szimmetriatengely (hexagír), a szimmetriasíkok száma 3+3 (a lapszögek – kerületi szögek – váltakozása szerint).

Ez a szimmetriaosztály is hemimorfikus (vagyis a kristályforma felső és alsó része egymástól eltér). A zárt forma kialakulásához a dihexagonál piramishoz dihexagonál prizma vagy a piramist lezáró lap társulhat.

A 6mm-jelű szimmetriaosztályba tartozó, piezoelektromos szempontból említést érdemlő kristályok közé a félvezető tulajdonságokkal is rendelkező cink-oxid (ZnO), kadmium-szulfid (CdS) és a kadmium-szelenid (CdSe) tartozik, valamint a ma már egyre kisebb műszaki jelentőséggel bíró bárium-titanát (BaTiO_3) egykristály, amelyet gyártástechnológiai okokból nehéz előállítani, kerámiaként előfordulása gyakoribb (kristálytulajdonságait ekkor is megőrzi).

2-jelű szimmetriaosztály – triglicin-szulfát (TGS)

A triglicin-szulfát (TGS) kristály a monoklin kristályrendszer szfenoid-szimmetriaosztályába tartozik¹. Elemi kristályszerkezete a 4. ábrán látható. A monoklin rendszerre jellemző $a \neq b \neq c$ és $\beta = \gamma = 90^\circ$, $\alpha \neq 90^\circ$ feltételeken kívül a kristálynak egy db kétszeres szimmetriatengelye (digír) van, amelyik a jobb sodrású, derékszögű koordináta-rendszerben az y -tengellyel párhuzamos. Az y -tengely felől nézve 180° -os elforgatás után az xy -síkból lévő romboid síkidom önmagával fedésbe kerül.

Piezo- és piroelektromos egykristályok tulajdonságai

A tárgyalás során a piezo- és piroelektromos hatással rendelkező anyagok felfedezésének kronológiai sorrendjét is követve elsőként az egykristályok tulajdonságait elemezzük. A csoportosítási szempontokat a kristályszerkezet felépítése és szimmetriatulajdonságai határozzák meg.

α -kvarc

A piezoelektromos mérés technika mai napig legfontosabb egykristálya a kvarc. Kémiai összetétele: SiO_2 . Piezoelektromos célokra az 573°C -os átalakulási hőmérséklet (*Curie*-hőmérséklet) alatt létező, ún. α -kvarc módosulatot használják. Az α -kvarc a trigonális kristályrendszer 32-jelű, trigonális-trapezoid elnevezésű szimmetriaosztályához tartozik. A kristályformája trigonális trapezoéder. A kristálytani jellemzéshez tartozó trigonális tengelykereszt és a trigonális trapezoéder elemi cella az 1. ábrán látható².

Megjegyzés

A teljesség érdekében jegyezzük meg, hogy 573°C felett a kristály belsejében egy fázisátalakulás megy végbe, és a kristályszerkezet a $6mm$ -jelű hexagonál-trapezoid (felépítését lásd később) szimmetriaosztálynak megfelelő rendszerré alakul át. Ez az állapot 573 és 870°C között stabil. Ezt a módosulatot a szakirodalom többsége β -kvarcnak hívja³. Az α - és β -kvarc közötti fázisátalakulás reverzibilis. Magasabb hőmérsékleten újabb fázisátalakulások után újabb módosulatok keletkeznek:

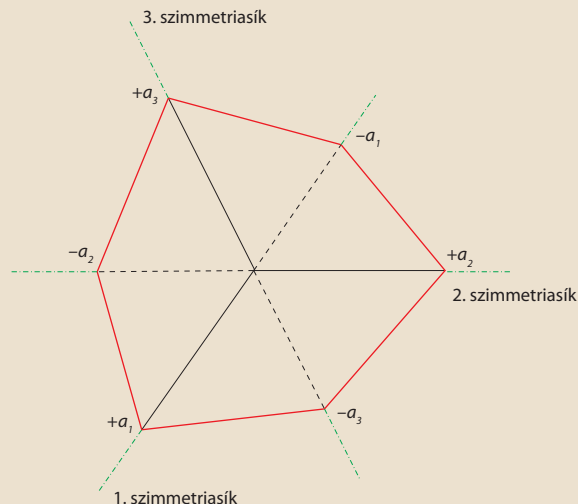
- $870 \dots 1470^\circ\text{C}$ között a módosulat elnevezése: tridynamit,
- $1470 \dots 1710^\circ\text{C}$ között pedig köbös struktúrájú, cristobalit nevű módosulat jön létre.

A kvarckristály különböző módosulatainak érdekes geofizikai jelentőségére szeretnénk még a figyelmet felhívni. A kristály alakja, termete és képződési hőmérséklete között összefüggés van, ezért jó földtani hőmérő. A hexagonális β -módosulat a hőmérséklet-csökkenés után is megtartja alakját, ily módon következtetni lehet arra, hogy a kristály 573°C felett keletkezett-e vagy sem. Folyékony magmából (magas hőmérsékleten) hexagonális dipiramis alakban kristályosodik, míg a csökkenő hőmérséklettel prizmaalapjai egyre inkább kifejlődnek. Alacsony hőmérsékletű, hidrotermális viszonyok között nyúlt, oszlopos termetű (prizmás), illetve a kristályon piramis, romboéder és trapezoéder lapok is megjelennek. Jellemzőség, hogy a különféle kristálylapok felülete is eltér egymástól: egyik érdes, a másik vonalazott vagy tükrözően sima, amelynek révén a trigonális szimmetria egyértelműen kifejezésre jut.

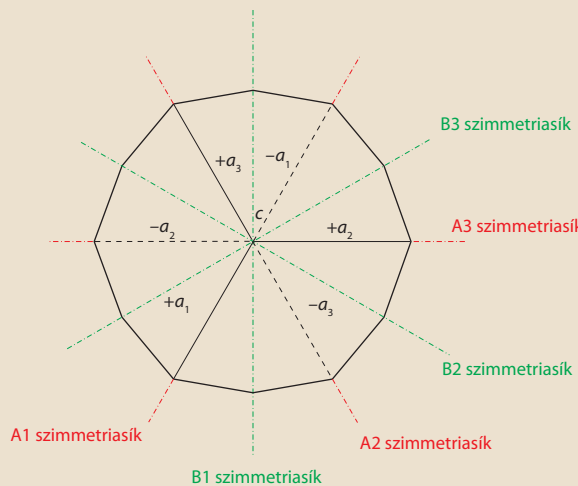
1 www.galleries.com/minerals/symmetry/monoclin.htm

2 A trapezoéder alakú elemi cellából nagyon sokféle és igen változatos formájú kristályok alakulhatnak ki.

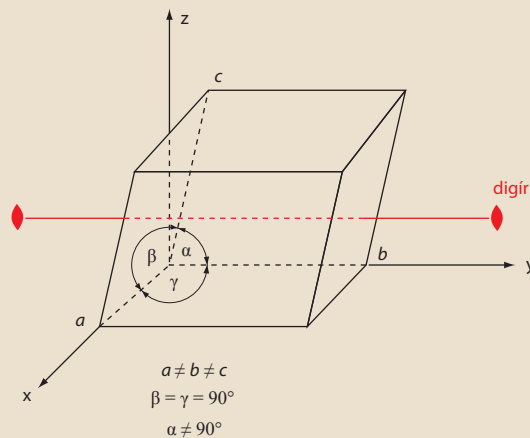
3 Nem szabad meglepődni azon, hogy a kétfajta módosulat elnevezését a szakirodalom néha felcseréli.



2. ábra Ditrigonális piramis felülnézetben, ha a kristályformát a c -tengelyre merőleges síkkal elmetsszük



3. ábra Díhexagon (a $6mm$ -jelű szimmetriaosztály 12 lapú, piramis alakú kristályformájának a c -tengelyre merőleges síkmetszete)



4. ábra A monoklin kristályrendszer 2-jelű, szfenoid-szimmetriaosztályának elemi cellája

A piezoelektomos tulajdonságok szempontjából döntő jelentőségű lineáris állapotegyenlet-rendszer állapotmátrixának struktúrája és elemeinek értékei az 1. táblázatban láthatók.

Alkalmazástechnikai szempontból nagyon fontos, hogy a piezoelektomos állapotmátrix mindössze két elemmel (a d_{11} - és a d_{14} -jelűvel) jellemezhető, és a struktúrájából egyértelmű, hogy a kvarckristálynak ez a módosulata csak speciális longitudinális, illetve tranzverzális irányú, valamint egyfajta tranzverzális csúsztató igénybevételnek kitett érzékelők kialakítására alkalmas.

Az inverz piezoelektomos hatás gyakorlati alkalmazását (ultrahang-források és -vevők, elektromechanikus szűrők és oszcillátorok stb.) is alapvetően az állapotmátrix struktúrája határozza meg, de figyelembe kell venni a piezoelektomos állandók hőmérsékletfüggését is. A tapasztalatok azt mutatják, hogy az elemi kristálycella tengelykereszt irányaihoz képest megfelelő szöggel elforgatva a hőmérsékletfüggést egy meghatározott hőmérséklet-tartományban csökkenteni vagy esetleg megszüntetni is lehet.

Az első pillanatban talán meglepőnek tűnő megoldás viszonylag könnyen érthetővé válik, ha az α -kvarc d_{11} - és d_{14} -jelű piezoelektomos együtthatóinak 5. ábrán látható hőmérsékletfüggéséből indulunk ki⁴.

Látható, hogy az α -kvarc kristály működési hőmérséklet-tartományában a d_{11} -jelű együttható a hőmérséklet növekedésével csökken, a d_{14} -jelű pedig növekszik. Mivel $d_{11} = -d_{12}$, megállapítható, hogy nemcsak a longitudinális, hanem a tranzverzális hatás is csökken. A d_{12} és d_{14} függvényei alapján lehetséges olyan kivágási

irányt találni, amelyikben a két hőmérsékletfüggés kompenzálhatja egymást. Mivel a piezoelektomos együtthatók változása a hőmérséklet függvényében nemlineáris, ezért a kompenzáció elvileg csak egy meghatározott hőmérsékleten valósítható meg, a gyakorlatban a megengedett hibahatár függvényében azonban kisebb-nagyobb hőmérséklet-tartományokat is választhatunk.

Matematikailag a megoldás a piezoelektomos állapotmátrix meghatározott szögű elforgatásával lehetséges. Ha az xy -síkot az x -tengely körül ξ -szöggel elforgatjuk (6. ábra), akkor az új koordináta-rendszerben a transzformált d_{12}' -jelű piezoelektomos együttható a

$$d_{12}' = -d_{11} \cos^2 \xi + d_{14} \sin \xi \cos \xi$$

egyenlettel számítható. Ha a hőmérséklet-függetlenség feltételeként a d_{12}' együttható Θ hőmérséklet szerinti első differenciálhányadosát

$$\xi = \arctg \frac{\frac{\partial d_{11}}{\partial \Theta}}{\frac{\partial d_{14}}{\partial \Theta}}$$

1. táblázat Az α -kvarc állapotmátrixának struktúrája és elemeinek értékei $\Theta=20^\circ\text{C}$ hőmérsékleten

s_{11}^E	s_{12}^E	s_{23}^E	s_{14}^E	0	0	d_{11}	0	0	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #f08080;">Longitudinális hatás</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #90ee90;">Tranzverzális hatás</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px; background-color: #66b3ff;">Csúsztató long. hatás</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; background-color: #d8bfd8;">Csúsztató tranzv. hatás</div>
s_{12}^E	s_{11}^E	s_{23}^E	$-s_{14}^E$	0	0	$-d_{11}$	0	0	
s_{23}^E	s_{23}^E	s_{33}^E	0	0	0	0	0	0	
s_{14}^E	$-s_{14}^E$	0	s_{44}^E	0	0	d_{14}	0	0	
0	0	0	0	s_{44}^E	$2s_{14}^E$	0	$-d_{14}$	0	
0	0	0	0	$2s_{14}^E$	s_{66}^E	0	$-2d_{11}$	0	
d_{11}	$-d_{11}$	0	d_{14}	0	0	ε_{11}^T	0	0	
0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$	0	ε_{11}^T	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	ε_{33}^T	

ahol $s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E)$

s_{11}^E	s_{33}^E	s_{12}^E	s_{23}^E	s_{44}^E	s_{14}^E	d_{11}	d_{14}	$\varepsilon_{11}^T / \varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$
$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$						$10^{-12} \text{ As N}^{-1}$		-	
12,77	9,60	-1,79	-1,22	20,04	4,50	2,31	-0,727	4,52	4,68

4 Mayer,G.: Recherches expérimentales sur une transformation du quartz, Diss. Univ. Paris, 1959

zérusnak választjuk, akkor ebből a keresett szöveget a

$$TK(d_{i\alpha}) = \frac{1}{d_{i\alpha}} \frac{\partial d_{i\alpha}}{\partial \Theta}$$

egyenlettel számíthatjuk ki. Ha a d_{11} - és d_{14} -jelű piezoelektromos együtthatók parciális differenciálhányadosai helyébe az irodalmi forrásokban is fellelhető hőmérsékleti együtthatókat helyettesítjük, akkor a keresett szög a

$$\xi = \arctg \frac{d_{11}TK(d_{11})}{d_{14}TK(d_{14})}$$

kifejezést kapjuk. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy a $TK(d_{11})$ és $TK(d_{14})$ együtthatók is a hőmérséklet függvényei. Irodalmi adatok szerint 20 °C-on értékük

$$TK(d_{11}) = -2,15 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ és} \\ TK(d_{14}) = 12,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Az 5. ábrán látható, hogy $\Theta = 20^\circ\text{C}$ környezetében mindkét piezoelektromos együttható hőmérsékletfüggése viszonylag jól közelíthető egyenesekkel (piros színű érintők), és kielégítő pontossággal használhatók a fenti irodalmi adatok. A numerikus számításból értékére ekkor $\arctg(-0,5721) \approx 150^\circ$ adódik. A 0...400 °C hőmérséklet-tartományban (az 5. ábrán zöld színnel jelölt szelők) a $\overline{TK}(d_{11})$ és $\overline{TK}(d_{14})$ átlagértékekkel kell ugyanezt a számítást elvégezni. Az eredmény az előbbtől természetesen eltér, értéke $\approx 155^\circ$ lesz, és a módosított tranzverzális d_{12}' piezoelektromos együttható ekkor

$$d_{12}' = 2,14 \cdot 10^{-12} \text{ CN}^{-1}$$

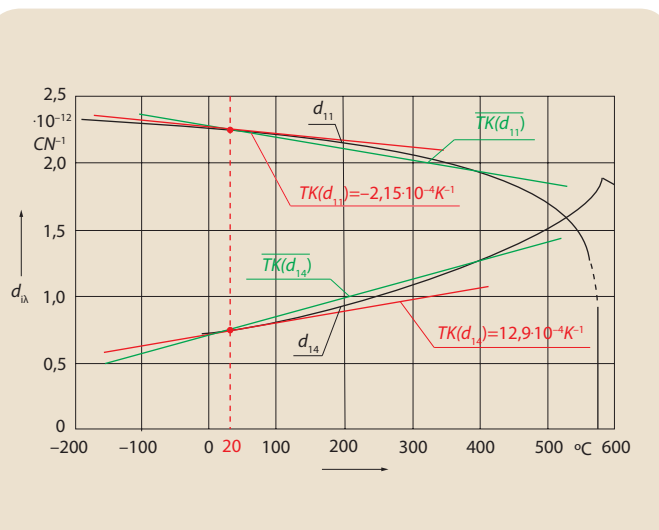
értékű lesz, a definíció szerinti értéknek a $\approx 93\%$ -a.

Természetesen a fenti gondolatmenet alapján elvégzett számítások ideális mechanikai feltételek esetén igazak (például egytengelyű mechanikai feszültségállapot feltételezése), amelyeket a valóságban csak megközelíteni lehet. Ennek az a következménye, hogy a hőmérsékletfüggést teljesen megszüntetni nem lehet, de jelentős csökkentése megvalósítható.

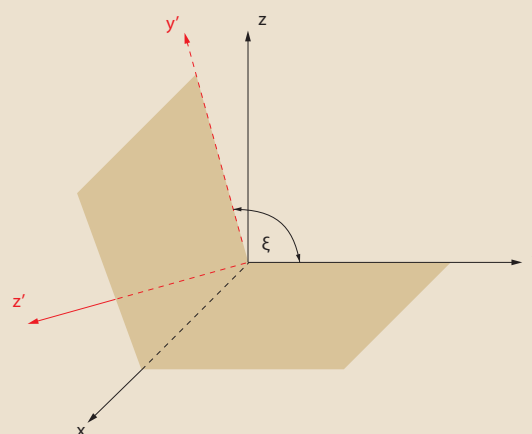
Anélkül, hogy a részletes adatismertetésbe belemélyednénk, meg kell említeni, hogy az α -kvarc egy kemény, savaknak és lúgoknak ellenálló ásvány. Nyomószilárdsága rendkívüli, húzószilárdsága azonban annál egy nagyságrenddel kisebb.

A mechanikai beépítésnél figyelembe kell venni az úgyszintén anizotróp, lineáris hőtágulási együtthatót, a villamos tulajdonságok közül pedig kiemelendő a rendkívül magas szigetelési ellenállása és a velejáró zavaró jelenség, a felületi villamos vezetőképesség-változása.

A természetben a kvarc rendkívüli elterjedése ellenére ritka a műszakilag felhasználható kvarckristály (elsősorban Braziliában lehet megfelelő minőségűt bányászni). Sokkal kedvezőbb tulajdon-



5. ábra α -kvarc piezoelektromos együtthatóinak hőmérsékletfüggése (fekete színű görbék) és azok közelítése $\Theta = 20^\circ\text{C}$ hőmérséklet környezetében (piros színű érintők), illetve 0...400 °C tartományra vonatkozó átlagértékekkel (zöld színű szelők)



6. ábra Az xy -sík elforgatása az x -tengely körül ξ szöggel

sággal rendelkeznek a mesterségesen előállított (autoklávból magas hőmérsékleten és nagyon nagy nyomáson húzott) óriáskristályok. A műszaki felhasználásnak – ma már jól ismert – buktatói vannak, amelyeket a szakirodalom részletesen ismertet, itt ezeknek a részletekérdéseivel nem foglalkozunk.

Ismételten leszögezzük, hogy az α -kvarc polárosan semleges felépítésű, kristályai piroelektromos tulajdonsággal nem rendelkeznek.

A folytatásban áttekintjük a műszaki szempontból fontos, többi egykristály piezo- és piroelektromos tulajdonságait, majd rátérünk a kerámiatechnológiával előállított anyagok mérés-technikai ismertetésére, végül megismerjük a piezoelektromos polimerek felépítését és alkalmazás-technikai lehetőségét.