

A folyamatműszerezés érzékelői

Energiaátalakulások szilárd testekben – piezo- és piroelektromos átalakítók – 4.

Dr. Fock Károly

A piezoelektromos és piroelektromos hatás, valamint a leggyakrabban előforduló kristályelrendezések megismerése után az előző részben belefogtunk a gyakorlat számára legfontosabb anyagok - köztük elsőként az α -kvarc - tulajdonságainak elemzésébe. A cikksorozat jelenlegi részében más anyagokkal folytatjuk az ismertetést, és felhívjuk a figyelmet arra, hogy a felsorolás ezzel még nem teljes. Feltétlenül kiemelendő, hogy a kristályok anizotróp tulajdonságai mennyire befolyásolják a piezoelektromos és piroelektromos hatások létrejöttét, és ezeknek mekkora az érzékenysége. Mivel ezek az érzékelők elektromechanikai rendszerek, nem közömbösek azok villamos és a mechanikai tulajdonságai sem, továbbá alapvető szempont a gyárthatóság, valamint a környezeti hatások közül elsősorban a hőmérséklet befolyása. Mindezek a száraznak tűnő felsorolások a konstrukcióban és az alkalmazástechnikában játszanak kiemelkedő szerepet, ahol majd hivatkozunk rájuk.

Turmalin, litium-niobát, litium-tantalát

A turmalin bonyolult kémiai összetételű alumínium-borosilikát ($\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) kristály, amely a természetben különböző összetételben és struktúrában van jelen. A turmalin az α -kvarchoz hasonlóan a trigonális kristályrendszerhez tartozik, de tulajdonságait tekintve a $3m$ -jelű ditrigonal-piramid szimmetriaosztály tagja. Kristálykombinációként gyakran fordul elő ditrigonális prizmával; a függőleges szimmetriatengely irányában erősen megnyúlt, tűszerű kristályalakja a leggyakoribb. A kedvező piezoelektromos tulajdonságain kívül (a Curie-hőmérséklet 600°C körüli) hátrányos, hogy piroelektromos is.

A szimmetriaosztály másik két tagja a rendkívül magas (1210°C) piezoelektromos Curie-hőmérséklettel rendelkező litium-niobát, valamint a piroelektromos érzékelőként előnyösen használható litium-tantalát. Mindkét kristály ferroelektromos is.

A mechanikai, dielektromos és piezoelektromos anyagjellemzők struktúráját és adatait mindhárom anyagra az 1. táblázat foglalja össze hasonló elrendezésben, mint ahogy azt a kvarcnál láttuk.

A turmalinnak a kvarchoz hasonlóan magas a mechanikai szilárdsága, és a legtöbb lúgnak és savnak ellenáll. A turmalinkristály mérés-technikai tulajdonságait elsősorban a piezoelektromos és rugalmassági együtthatóinak struktúrája határozza meg. Ezek kiértékeléséből kiderül, hogy a z -irányú longitudinális igénybevétel egyrészt igen kedvező az ilyen irányú nagy mechanikai szilárdság és a kis értékű Poisson-szám miatt, másrészt eredményesen használható dinamikus hidrosztatikus nyomás érzékelésére is, mint ahogy azt a korábbiakban már bemutattuk¹. Hátrányként említendő a piroelektromos tulajdonság és a megmunkálás során tapasztalható törekenység.

A litium-niobát és litium-tantalát perspektivikus felhasználását elsősorban az 1960-as években felfedezett ferroelektromos tulaj-

donságok jelentik, amelyeket a híradástechnikában lehet előnyösen felhasználni. Az igen kedvező elektromechanikai jellemzők nagy piezoelektromos érzékenységgel párosulnak.

A litium-niobát magas Curie-hőmérsékletével és az anyagjellemzők viszonylag kis hőmérsékletfüggésével tűnik ki. Hátrányos, hogy a kristály ellenállása rohamosan csökken a hőmérséklet emelkedésével. Tipikus alkalmazási területe a magas környezeti hőmérsékleten végzett gyorsulásmérés.

Mint az alkalmazásokból majd látni fogjuk, mérés-technikai szempontból a litium-tantalát piroelektromos tulajdonságait lehet legcélszerűbben kihasználni hőmérséklet-mérési feladatokra (piroelektromos együtthatója: $2 \cdot 10^{-4} \text{ Asm}^{-2}\text{K}^{-1}$).

A hexagonális rendszer kristályai

A kristálytani összefoglalóban már megemlítettük, hogy ebből az osztályból elsősorban a ZnO (cink-oxid), CdS (kadmium-szulfid) és CdSe (kadmium-szelenid) kémiai összetételű anyagokat célszerű figyelembe venni. A $6mm$ -szimmetriaosztályhoz tartozó bárium-titanát egykristálynak (BaTiO_3) gyártástechnológiai okok miatt műszaki jelentősége egyre csökken, elsősorban kerámiaként használatos, de kristálytani tulajdonságait ilyen formában sem vesztette el. Állapotmátrixuk struktúrája és elemeik értékei a 2. táblázatban láthatók.

Újabbán a ZnO (cink-oxid), CdS (kadmium-szulfid) és CdSe (kadmium-szelenid) anyagok egyre gyakoribb felhasználását félvezető tulajdonságaiknak köszönhetik, amelyek miatt akár a 100 MHz-nél is magasabb frekvenciájú rezgések előállítására és vételére is alkalmasak. Ilyen magas frekvenciákon működő rezonátorok kialakításához szükséges rétegvastagság mindössze a néhány százszor 10 μm nagyságrendjébe esik, amely méretet diszkrét felépítésű elemekkel megvalósítani már nem lehet. A félvezetőknél alkalmazott gyártástechnológiával azonban ez lehetővé válik².

¹ Dr.Fock K.: A folyamatműszerezés érzékelői, Energiaátalakulások szilárd testekben – piezo- és piroelektromos átalakítók – 1, Magyar Elektronika, 2012/9. pp 56-60

² A. Lenk: Elektromechanische Systeme, Band 2: Systeme mit verteilten Parametern, VEB Verlag Technik Berlin, 1974

s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{14}^E	0	0	0	$-d_{22}$	d_{31}
s_{12}^E	s_{11}^E	s_{13}^E	$-s_{14}^E$	0	0	0	d_{22}	d_{31}
s_{13}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	0	0	0	0	0	d_{33}
s_{14}^E	$-s_{14}^E$	0	s_{44}^E	0	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	s_{44}^E	$2s_{14}^E$	d_{15}	0	0
0	0	0	0	$2s_{14}^E$	$2(s_{11}^E - s_{12}^E)$	$-d_{22}$	0	0
0	0	0	0	d_{15}	$-d_{22}$	ϵ_{11}^T	0	0
$-d_{22}$	d_{22}	0	d_{15}	0	0	0	ϵ_{11}^T	0
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0	0	0	ϵ_{33}^T

Longitudinális hatás
Tranzverzális hatás
Csúsztató tranzverzális hatás

Rugalmassági együtthatók [$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$]

	s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{14}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	$2(s_{11}^E - s_{12}^E)$
Turmalin	3,85	-0,48	-0,71	0,45	6,36	15,4	8,66
LiNbO ₃	5,78	-1,01	-1,47	-1,02	5,02	17,0	13,6
LiTaO ₃	4,86	-0,29	-1,24	0,63	4,36	10,5	10,3

Piezoelektromos együtthatók [$10^{-12} \text{ As N}^{-1}$]

	d_{15}	d_{22}	d_{31}	d_{33}	d_h
Turmalin	3,63	-0,33	0,34	1,83	2,51
LiNbO ₃	68	21	-1,0	6,0	4,0
LiTaO ₃	26	8,5	-3,0	9,2	3,2

Relatív dielektromos együtthatók [-]

	$\frac{\epsilon_{11}^T}{\epsilon_0}$	$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0}$
Turmalin	8,2	7,5
LiNbO ₃	84	30
LiTaO ₃	53	44

1. táblázat A 3m-jelű szimmetriacsoport állapotmátrixa és kristályainak anyagjellemzői

A 2. táblázat utolsó sorában feltüntetett BaTiO₃ klasszikus piezoelektromos anyag, amelynek egyik hátrányos tulajdonsága, hogy egykristály formában nehéz előállítani. Azért említjük mégis, mert a kristályos anyag porrá őrlésével és abból kerámiatechnológiával előállított elemeinek elektromechanikai tulajdonságai igen közel állnak az egykristály táblázatban közöl adataihoz. Kiemelkedően magas értékűek piezoelektromos és dielektromos együtthatói. Említett hátrányos tulajdonságai mellé kiegészítésül meg kell említeni a viszonylag alacsony (120 °C-os) Curie-hőmérsékletét.

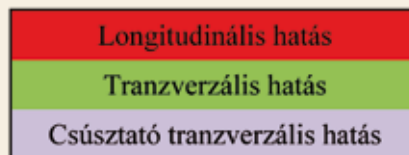
A bárium-titanát figyelemreméltó jellemzői között kiemelendő még ferroelektromos tulajdonsága, amelyet – mint jelenséget – az

1940-es években éppen ezen az anyagon fedeztek fel. Ezt a tulajdonságát is megőrzi a kerámiatechnológia alkalmazása során.

Triglicin-szulfát (TGS)

Az (NH₂CH₂COOH)₃·H₂SO₄ vegyi összetételű triglicin-szulfát (kezdőbetűiből röviden TGS) -kristály piroelektromos tulajdonságát 1956-ban fedezték fel. 49 °C-os Curie-hőmérséklete miatt elsősorban csak ezt a jellemzőjét használják ki legtöbbször, mivel a legnagyobb piroelektromos érzékenységgel rendelkezik a műszakilag szóba jövő anyagok között. A kristály poláros felépítésű, és a piroelektromos hatáson belül ferroelektromos is. A monoklin kristályrendszer tagjaként a szfenoid szimmetriaosztályba tartozik.

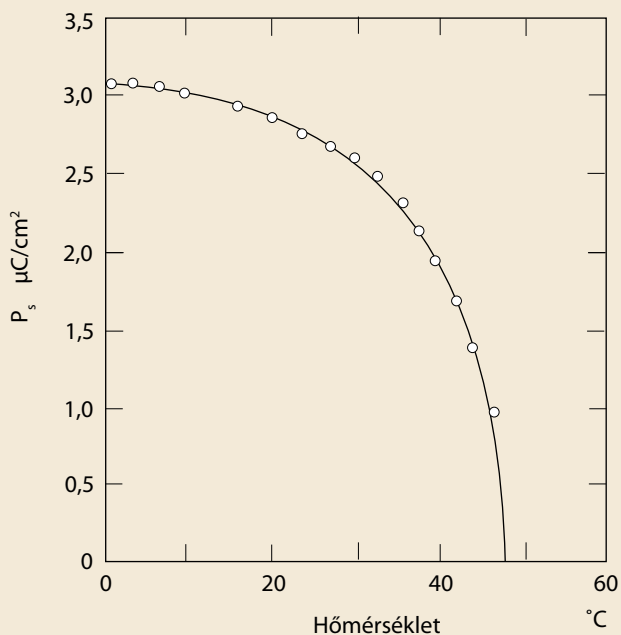
s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	0	0	0	0	0	d_{31}
s_{12}^E	s_{11}^E	s_{13}^E	0	0	0	0	0	d_{31}
s_{13}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	0	0	0	0	0	d_{33}
0	0	0	s_{44}^E	0	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	s_{44}^E	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	0	$2(s_{11}^E - s_{12}^E)$	0	0	0
0	0	0	0	d_{15}	0	ϵ_{11}^T	0	0
0	0	0	d_{15}	0	0	0	ϵ_{11}^T	0
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0	0	0	ϵ_{33}^T



	s_{11}^E	s_{33}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{44}^E	d_{15}	d_{33}	d_{31}	$\epsilon_{11}^T/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$
	$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$					$10^{-12} \text{ As N}^{-1}$			-	
ZnO	7,86	6,94	-2,35	-2,35	23,5	-12,0	12,0	-4,70	8,10	8,50
		(7,50)	(-3,80)			(-13,5)	(10,6)	(-5,20)	(11,0)	(8,84)
CdS	20,7	17,0	-10,0	-5,80	66,5	-14,0	10,3	5,20	9,40	10,3
CdSe	23,4	17,4	-11,2	-5,70	76,0	-10,5	7,80	3,90	9,70	10,7
BaTiO ₃	8,10	15,7	-2,40	-5,20	18,4	392	85,6	-34,5	2920	168

2. táblázat A 6mm-jelű szimmetriaosztály állapot-mátrixának struktúrája és elemeinek értéke néhány tipikus anyag esetén

1. ábra A TGS-kristály spontán polarizációjának hőmérsékletfüggése



A TGS-kristály spontán polarizációja a működési hőmérséklet-tartományon belül erősen változik (1. ábra).

Az anyagjellemzők mérési eredményei a különböző szerzők műveiben erős szórást mutatnak. A piroelektromos együttható értéke szobahőmérsékleten közel

$$p^T = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ As}/\text{m}^2\text{K}.$$

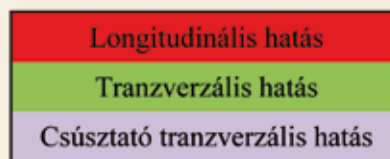
Mint a későbbiekben látni fogjuk, néhány kedvezőtlen tulajdonsága ellenére alkalmazása azért hasznos, mert az ismert piroelektromos anyagok között a legnagyobb villamos energia/hőenergia hatásfokkal rendelkezik.

Dielektromosan – mint minden kristályos anyag – anizotróp és hőmérsékletfüggő. 23 °C-on, 1 V/cm villamos térerősségnél, 500 kHz frekvencián a relatív dielektromos együtthatók értékei:

$$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 5,7, \quad \epsilon_{22}^T/\epsilon_0 = 43, \quad \epsilon_{11}^T/\epsilon_0 = 8,6.$$

Az adatközlésben a villamos munkapontot a ferroelektromos tulajdonság miatt kell megadni, a frekvenciát meg azért, mert a ferroelektromos hiszterézishurok alakja frekvenciafüggő. A ferroelektromos jelenség hőmérsékletfüggésének vizsgálatánál az E_c villamos koercitív erő változását sem szabad figyelmen kívül hagyni.

s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	0	0	0	0	0	d_{31}
s_{12}^E	s_{11}^E	s_{13}^E	0	0	0	0	0	d_{31}
s_{13}^E	s_{13}^E	s_{33}^E	0	0	0	0	0	d_{33}
0	0	0	s_{44}^E	0	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	s_{44}^E	0	0	d_{15}	0
0	0	0	0	0	$2(s_{11}^E - s_{12}^E)$	0	0	0
0	0	0	0	d_{15}	0	ϵ_{11}^T	0	0
0	0	0	d_{15}	0	0	0	ϵ_{11}^T	0
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0	0	0	ϵ_{33}^T



s_{11}^E	s_{33}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{44}^E	$2(s_{11}^E - s_{12}^E)$	d_{15}	d_{33}	d_{31}	d_h	$\epsilon_{11}^T / \epsilon_0$	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$
$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$						$10^{-12} \text{ As N}^{-1}$				-	
16,4	18,8	-5,74	-7,22	47,5	44,3	584	374	-171	32	1730	1700

3. táblázat PZT 5A-típusú kerámia mechanikai, piezoelektromos és dielektromos anyagállandói (az állapotmátrix struktúrája a 6mm-jelű szimmetriaosztály állapotmátrix struktúrájával egyezik meg)

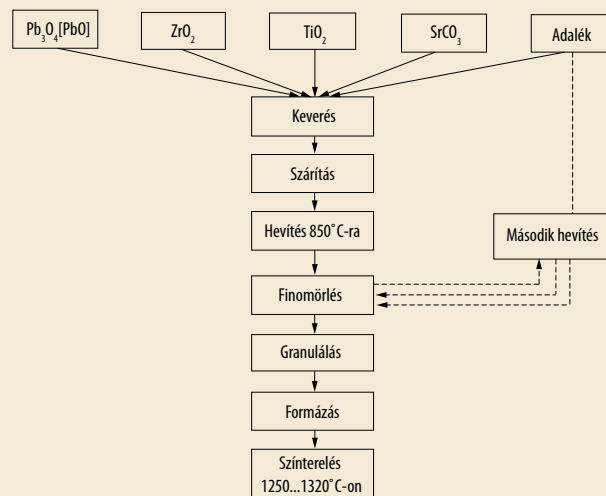
Piezoelektromos kerámiák

A mérés technikai gyakorlatban a piezoelektromos kerámiáknak különleges jelentősége van. Ezeket az anyagokat a finomam őrlött porkeverék izzításával állítják elő, majd megfelelő formába préseléssel hozzák a kívánt alakzatba (többnyire oktaéder típusú ferroelektromos anyagokból).

A kerámiák nagyszámú ferroelektromos kristályból állnak, amelyek kezdetben a térben tetszőlegesen orientáltak, és domainekre esnek szét. Az egyes domaineink leggyakrabban az $mm2$ - , $3m$ - vagy $4mm$ -jelű szimmetriaosztályba tartoznak. Az $mm2$ -típus rombos piramis, a $3m$ -osztály (mint azt korábban részletesen ismertettük) ditrigonális piramis, a $4mm$ -jelű pedig a ditetragonális piramisformát veszi fel kristályosodása során³. Ilyen állapotban az anyag még izotróp, és semmiféle piezoelektromos tulajdonságot nem mutat. Ahhoz, hogy a kerámiát piezoelektromossá tegyünk, polarizálni kell. Ez a folyamat egy erős villamos térbe helyezéssel lehetséges. Ennek a folyamatnak során a kezdetben rendezetlenül elhelyezkedő, spontán polarizált mikrokristályok bizonyos mértékben a villamos tér irányába rendeződnek. A polarizálási folyamat után a különböző egykristályok polarizációs tengelyei egy meghatározott térszögbe állnak be, amelynek nagyságát a polarizációs mechanizmus határozza meg. A kristallitokban az irányított domaineink és az idegen fázisok egymásra hatása következtében a spontán polarizációs irányok megmaradnak, és a kerámia piezoelektromos tulajdonságú lesz, ami a külső villamos tér megszüntetése után is megmarad. A gyártástechnológia egyes lépéseit a 2. ábra foglalja össze.

Az ily módon polarizált kerámiatest olyan makroszkopikus tulajdonságú lesz, mint egy ∞ -szeres forgástengelyű kristályforma. A gyártástechnológia lehetővé teszi különböző alakú (gyűrűk, gömbhéjak stb.) és formájú alakzatok kialakítását is.

3 Az $mm2$ - és a $4mm$ -jelű szimmetriaosztályok tulajdonságait nem ismertettük.



2. ábra A PZT-kerámiák gyártástechnológiai lépései

A leggyakrabban használt ferroelektromos kerámiák $PbZrO_3$ és $PbTiO_3$ vegyületek szilárd oldatai, és ólomcirkon-titanát-keverék (rövidítve PZT) -kerámia néven ismertek.

Mechanikai, dielektromos és piezoelektromos tulajdonságaik a korábban ismertetett, $6mm$ -jelű szimmetriaosztályba tartozó egykristályok anizotrópiastruktúrájával egyeznek meg. Az állapotmátrix elemeinek az értéke azonban lényegesen eltér az egykristályokétól. Mint a 3. táblázatból is látható, a piezoelektromos és dielektromos együtthatók több nagyságrenddel nagyobbak az eddig megismert kristályokénál.

(Folytatjuk!)