

PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Đurđević, Vanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Physics / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za fiziku**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:160:828774>

Rights / Prava: [In copyright/Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Department of Physics in Osijek](#)



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJ

**12. SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U
OSIJEKU ODJEL ZA FIZIKU**



VANJA ĐURĐEVIĆ

PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

Završni rad

Osijek 2023.

**„Ovaj završni rad izrađen je u Osijeku pod mentorstvom doc. dr. sc. Denisa Stanića u sklopu
Sveučilišnog preddiplomskog studija fizike na Odjelu za fiziku Sveučilišta Josipa Jurja
Strossmayera u Osijeku“.**

Zahvaljujem se docentu Denisu Staniću na strpljenu i pomoći pri pisanju ovog rada.

PIEZOELEKTRIČNI EFEKT

VANJA ĐURĐEVIĆ

Sažetak

Piezoelektrični efekt je fizikalna pojava koja je pronašla znatnu primjenu u modernom svijetu i jedna je od baza budućih tehnologija u razvoju. U ovom se radu izlažu osnovna fizikalna načela piezoelektričnih materijala te njihovih dviju važnih podskupina kao što su piroelektrični i feroelektrični materijali. Osnovni tipovi piezoelektričnih materijala poput kvarca i PZT keramike također su predstavljeni u vidu njihovih tehnoških primjena. Na kraju se razmatraju mogućnosti i neki nedostaci piezoelektričnih materijala.

Rad je pohranjen u knjižnici Odjela za fiziku

(37 stranica, 14 slika, 17 referenci)

Ključni riječi: piezoelektrični efekt, piezoelektrici, piroelektrični efekt, piroelektrici, feroelektrični feroelektrici

Mentor: doc. dr. sc. Denis Stanić

Ocjenvivači:

Rad prihvaćen:

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Bachelor of Physics Thesis

Department of Physics

PIEZOELECTRIC EFFECT

VANJA ĐURĐEVIĆ

Abstract

Piezoelectric effect is a physical phenomena which has found a significant application in the modern world and it is one of the bases of future technologies in development. In this thesis, basic physical principles of piezoelectric materials are presented, as well as its important two subgroups like pyroelectric and ferroelectric materials. Main types of piezoelectric materials such as quartz and PZT ceramics are displayed in terms of their technological applications. Finally, some of the potentials and disadvantages of piezoelectric materials applications are considered.

Thesis deposited in Department of Physics library

(37 pages, 14 figures, 17 references)

Keywords: piezoelektrični efekt, piezoelektrici, piroelektrični efekt, piroelektrici, feroelektrični feroelektrici

Supervisor: doc. dr. sc. Denis Stanić

Reviewers:

Thesis accepted:

13. SADRŽAJ:

1. Uvod.....	1
2. Vrste dielektričnih materijala.....	2
3. Teorija piezoelektriciteta	3
3.1 Električna polarizacija	3
3.1.1 Vrste polarizacije.....	3
3.2 Matematička formulacija piezoelektričnog efekta	7
3.3 Piezoelektrični doprinos elastičnoj konstanti.....	8
3.4 Piezoelektrični doprinos dielektričnoj konstanti	9
3.5 Dielektrični pomak i unutarnje naprezanje	9
4. Elektromehaničke jednadžbe stanja.....	11
5. Piroelektricitet.....	14
6. Feroelektricitet.....	15
6.1 Osnovna načela feroelektriciteta	16
6.2 Krivulja histereze	18
7. Piezoelektrični materijali.....	19
7.1 Poželjna svojstva piezoelektričnih materijala	20
7.2 Kvarc	21
7.2.1 Svojstva kvarca.....	23
7.3 Piezoelektrične keramike.....	24
8. Tehnološke primjene piezoelektričnih materijala	26
8.1 Ograničenja piezoelektričnih materijala	27
9. Zaključak.....	28
10. Popis literature.....	29
11. Popis slika.....	31
12. Životopis.....	32

1. UVOD

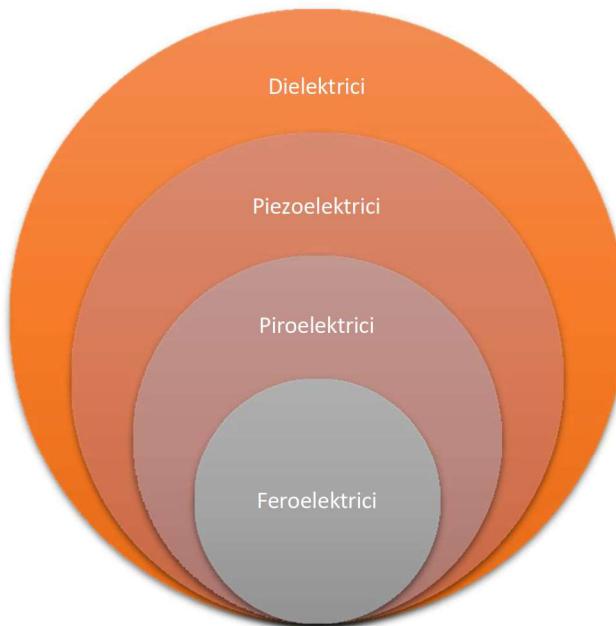
Riječ *piezoelektricitet* dolazi od grčke riječi i znači „elektricitet pritiska“ (*Piezein* na grčkom znači pritiskati ili gurati). Važan dio današnje tehnologije zasniva se na piezoelektričnom efektu koji je prvi puta tehnički primijenjen tijekom trajanja Prvog svjetskog rata u sonarima kako bi se detektirale njemačke podmornice. Na pokušajima detekcije radio je francuski znanstvenik Paul Langevin. To je inspiriralo rad W.G. Cadya. koji se često naziva „ocem modernog piezoelektriciteta“ [1].

Velik broj ljudi nosi ili posjeduje bar jedan uređaj baziran na piezoelektričnoj tehnologiji, a da toga nije ni svjesna. Većinom su to ručni i zidni kvarcni satovi. Piezolektrični rezonator je osnova za većinu elektroničkih mjerača vremena i regulatora. Piezoelektricitet je pojava koja je prisutna samo kod kristala i ne pojavljuje se kod materije s nepravilnom strukturom. Sama pojava piezoelektriciteta može se definirati kao indukcija elektriciteta promjenom pritiska ili deformacijom i inverzna pojava stvaranja naprezanja u kristalu uspostavljanjem promjenom električnog polja u kristalu. Otkrili su ga braća fizičari Jacques i Pierre Curie 1880. godine i do 1885. pojava je dobila čvrste teorijske i empirijske temelje. Teorija iz 1885. je još uvijek osnova i današnje teorije piezoelektriciteta. Woldemar Voigt je postavio temelje matematičkoj teoriji piezoelektriciteta i tada je započela teorijska faza pojave [2].

Ovim radom želim pokazati raznolikost primjene piezoelektričnog efekta koji je vrlo zastupljen u današnjoj tehnologiji kako u sintetičkim materijalima, tako i u prirodnim te se pronalazi čak i u tijelima živih bića.

2. VRSTE DIELEKTRIČNIH MATERIJALA

Kako bi jasnije prikazali odnos između dielektričnih materijala kojima pripadaju i piezoelektrični materijali koristit ćemo dijagram prikazan na slici 1.



Slika 1. Odnos dielektrika u složenom Vennovom dijagramu

Dielektrični materijali mogu se podijeliti na:

- Dielektrike
- Piezoelektrike
- Piroelektrike
- Feroelektrike

Svi piezoelektrici nužno su i dielektrici, dok svaki dielektrik nije i piezoelektrik. Piroelektrici su dielektrični materijali koji su po svojim svojstvima ujedno i piezoelektrici, a svaki piezoelektrik nije i piroelektrik. Feroelektrici su piroelektrici što znači da su i piezoelektrični dielektrici.

3. TEORIJA PIEZOELEKTRICITETA

3.1 Električna polarizacija

Dielektrični kristali (dielektrici ili izolatori) postavljeni u vanjsko električno polje bivaju polarizirani. Električna svojstva kristala uvijek su na neki način povezana s električnom polarizacijom koja može nastati djelovanjem vanjskog električnog polja, zagrijavanjem, mehaničkim opterećenjem, itd. Jakost električnog polja \vec{E} unutar dielektrika može se odrediti samo uzimajući u obzir njegovu polarizaciju \vec{P} . Uz te dvije veličine, stanje dielektrika karakterizirano je i vektorom dielektričnog pomaka \vec{D} . Veza između vektora \vec{D} , \vec{P} i \vec{E} definirana je veličinama [3]:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1)$$

gdje je ϵ_0 dielektričnost (permitivnost) vakuuma ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$). Kod velikog broja dielektričnih materijala između vektora polarizacije i vektora jakosti električnog polja u nekoj točki materijala postoji linearna ovisnost

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} = \alpha \vec{E} \quad (2)$$

gdje je χ_e električna susceptibilnost, a α konstanta polarizacije dielektričnog materijala. Dielektrični materijali za koje vrijedi navedena relacija su linearni. Uvrštanjem slijedi:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (3)$$

$$\epsilon_r = 1 + \chi_e$$

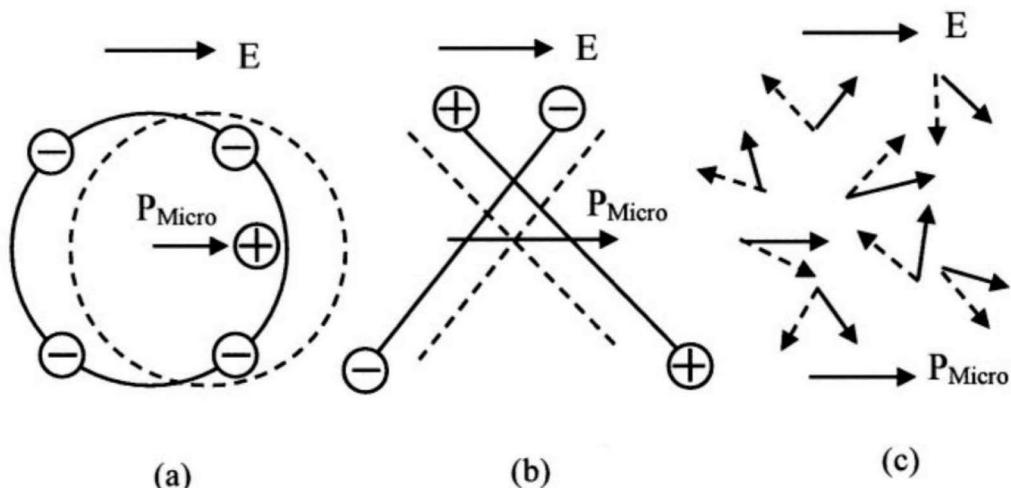
gdje je ϵ_r relativna dielektrična konstanta materijala.

3.1.1 Vrste polarizacije

Polarizacija se može podijeliti na četiri vrste:

1. Polarizacija pomaka elektrona u odnosu na atomsku jezgru
2. Polarizacija pomaka iona kristalne rešetke u odnosu jedan na drugoga

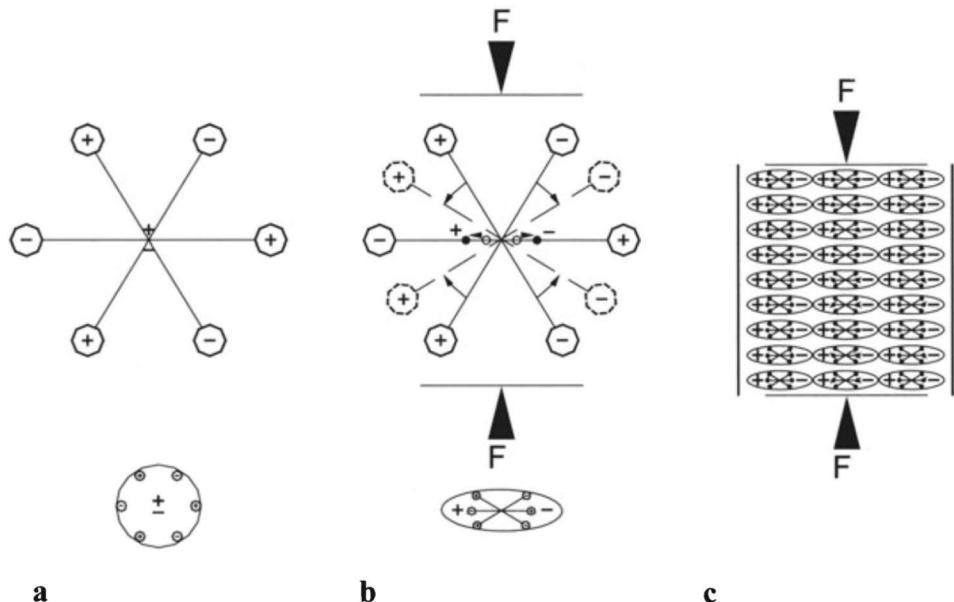
3. Polarizacija koja proizlazi iz orijentacije dipolnih momenata u strukturi
4. Polarizacija gibanja slabo vezanih ion



Slika 2. Vrste mikroskopske polarizacije, a. elektronska, b.ionska, c.orijentacijska polarizacija domena [4]

Kako bi materijal bio piezoelektričan on mora biti dielektrik, tj. izolator [2]. Izravan piezoelektrični efekt može se definirati kao promjena električne polarizacije proporcionalna naprezanju materijala. Materijal je piezoelektričan ako djelovanje vanjskog mehaničkog naprezanja dovodi do dielektričnog pomaka u materijalu. Potrebno je naglasiti da piezoelektrični efekt uvelike ovisi o simetriji kristala.

Kristali koji imaju centralnu simetriju ne mogu proizvesti piezoelektrični efekt, a sve klase bez centralne simetrije mogu uz pojedine iznimke. Kod inverznog efekta piezoelektrični kristal postaje deformiran ako je pod djelovanjem vanjskog električnog polja. Oba efekta manifestacija su istog osnovnog svojstva ne-centriranih kristala. Piezoelektrični efekt možemo objasniti na jednostavnom molekularnom modelu [3].

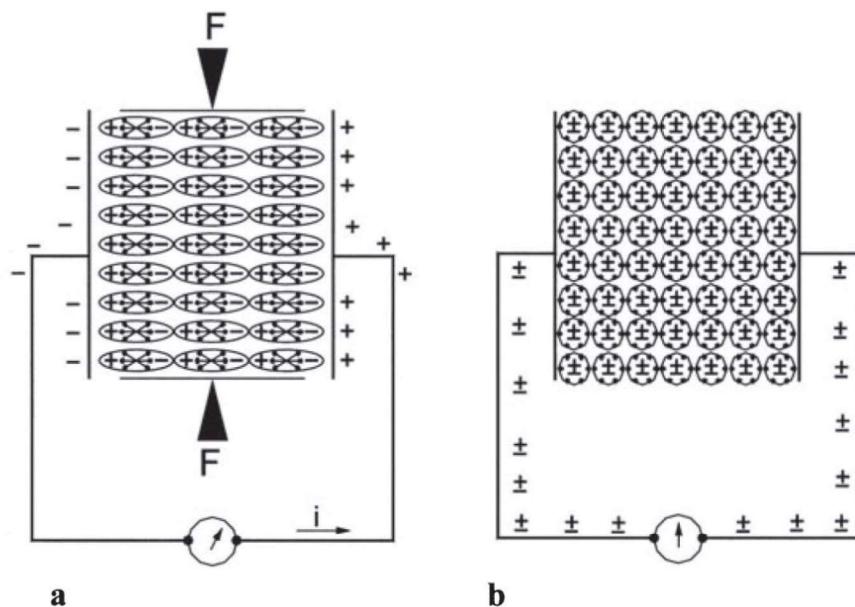


Slika 3. Jednostavan molekularni model za objašnjenje piezoelektričnog efekta; a. molekula bez djelovanja vanjske sile; b. molekula pod djelovanjem vanjske sile; c. polarizirajući efekt na površini materijala [5]

Prvo ćemo objasniti izravan piezoelektrični efekt, tj. stvaranje električnog naboja kao rezultat djelovanja sile na materijal. Prije djelovanja vanjskog naprezanja na materijal, centri gravitacije negativnih i pozitivnih nabrova svake molekule međusobno se podudaraju (Slika 3.a). Posljedica toga je da je molekula električno neutralna. Kada djelujemo pritiskom na materijal njezina unutarnja rešetkasta struktura se deformira i tako dolazi do razdvajanja pozitivnih i negativnih gravitacijskih središta te dolazi do stvaranja malih dipola (Slika 3.b). Polovi koji se međusobno gledaju unutar materijala međusobno se poništavaju tako da se naboje pojavljuje na površini (Slika 2.c). Tada možemo reći da je materijal polariziran. Ova polarizacija stvara električno polje koje se može iskoristiti za transformaciju mehaničke energije deformacije materijala u električnu energiju [5].

Dvije metalne pločice koje služe kao elektrode položene su na površinu gdje se pojavljuju suprotni naboji. Pretpostavimo da su te elektrode izvana kratko spojene kroz žicu na koju je spojen galvanometar. Kada djelujemo pritiskom na piezoelektrični materijal pojavljuje se gustoća vezanih nabrova na površini kristala koji je u kontaktu s elektrodama. Ova polarizacija stvara električno polje koje uzrokuje tok slobodnih elektrona u vodiču. Ovisno o njihovom predznaku, slobodni

naboji pomicati će se prema krajevima gdje je vezani naboj na kristalu suprotnog predznaka. Ovaj tok naboga ostat će sve dok slobodni naboji ne neutraliziraju polarizaciju (Slika 4.a) Kada pritisak na kristal prestane polarizacija nestaje i tok slobodnih naboga je u obratnom smjeru i krug je opet u mirovanju (Slika 4.b). Ovaj proces može se očitati sa galvanometra koji bi pokazao dva skoka u struji obrnutih predznaka.



Slika 4. Piezoelektrični efekt:a. struja teče kroz krug sa piezoelektričnim materijalom na koji djeluje sila; b. odsustvo struje u krugu kada ne djeluje sila [5]

Braća Curie, godinu dana nakon svog otkrića , potvrđili su postojanje suprotnog efekta kojega je predviđio Lipmann (1881). Pojam piezoelektricitet uveo je Hankel koji je bio suvremenik braće Curie.

3.2 Matematička formulacija piezoelektričnog efekta

Braća Curie pokazala su da je površinska gustoća stvorenog vezanog naboja proporcionalna izvršenom pritisku i da nestaje zajedno s njime. Ovaj se odnos može formulirati na slijedeći način [5]:

$$P_p = d T \quad (4)$$

gdje je P_p vektor piezoelektrične polarizacije čiji je iznos jednak površinskoj gustoći vezanih naboja na površini, d je koeficijent piezoelektrične deformacije, a T je naprezanje piezoelektričnog materijala.

Braća Curie potvrdili su obrnuti piezoelektrični efekt i pokazali da je omjer deformacije i iznosa električnog polja kod obrnutog efekta jednak omjeru polarizacije i iznosa naprezanja kod izravnog efekta. Obrnuti efekt može se jednostavno formulirati na slijedeći način:

$$S_p = d E \quad (5)$$

gdje je S_p deformacije uzrokovana piezoelektričnim efektom, E je iznos električnog polja, a d je koeficijent piezoelektrične deformacije.

Izravan i obrnut piezoelektrični efekt mogu se alternativno napisati uzimajući u obzir elastična svojstva materijala na slijedeći način:

$$P_p = d T = d c S = e S \quad (6)$$

$$T p = C S_p = C d E = e E \quad (7)$$

gdje je c elastična konstanta koja povezuje naprezanje koje stvara deformacija, s je koeficijent usklađenosti koji povezuje deformaciju nastalu naprezanjem i e je konstanta piezoelektričnog naprezanja.

3.3 Piezoelektrični doprinos elastičnoj konstanti

Piezoelektrični fenomen uzrokuje povećanje krutosti materijala. Kako bi razumjeli ovaj efekt, pretpostavimo da je piezoelektrični materijal pod utjecajem deformacije S . Ova će deformacija imati dva efekta. S jedne strane stvorit će elastično naprezanje T_e koja će biti proporcionalna mehaničkoj deformaciji $T_e = c S$; s druge strane stvorit će piezoelektričnu polarizaciju $P_p = e S$ prema jednaždbi (6). Ova će polarizacija stvoriti unutarnje električno polje E_p u materijalu dana s

$$E_p = \frac{P_p}{\epsilon} = \frac{eS}{\epsilon} \quad (8)$$

gdje je ϵ dielektrična konstanta materijala.

Ovo električno polje piezoelektričnog podrijetla stvara silu protivnu deformaciji električne strukture materijala, tj. naprezanje $T_p = e E_p$. Ovo naprezanje kao i ona elastičnog podrijetla protivi se deformaciji materijala. Naprezanje koje će nastati deformacijom biti će:

$$T = T_e + T_p = cS + \frac{e^2}{\epsilon} S = \left(c + \frac{e^2}{\epsilon}\right) S = \bar{c}S \quad (9)$$

Stoga, konstanta \bar{c} je piezoelektrična konstanta krutosti koja uključuje povećanje vrijednosti elastične konstante piezoelektričnog efekta [4].

3.4 Piezoelektrični doprinos dielektričnoj konstanti

Kada je vanjsko električno polje E uspostavljeno između dvije elektrode gdje postoji materijal dielektrične konstante ϵ stvara se dielektrični pomak prema tim elektrodama stvarajući pri tome plošnu gustoću naboja $\sigma = \sigma_o + \sigma_p$ čiji je iznos jednak $D = \epsilon E$. Ako je taj materijal piezoelektričan tada električno polje E uzrokuje deformaciju danu s: $S_p = d E$. Ova deformacija piezoelektričnog podrijetla povećava gustoću površinskog naboja zbog polarizacije materijala danog iznosom: $P_p = e S_p = e d E$ (Slika 5.). Zbog toga što se električno polje drži konstantnim, piezoelektrična polarizacija povećava dielektrični pomak slobodnih naboja prema elektrodama s istim iznosom ($\sigma_p = P_p$). Stoga je ukupan dielektrični pomak:

$$D = \epsilon E + P_p = \epsilon E + e d E = \bar{\epsilon} E \quad (10)$$

gdje je $\bar{\epsilon}$ efektivna dielektrična konstanta koja uključuje piezoelektrični doprinos.

3.5 Dielektrični pomak i unutarnje naprezanje

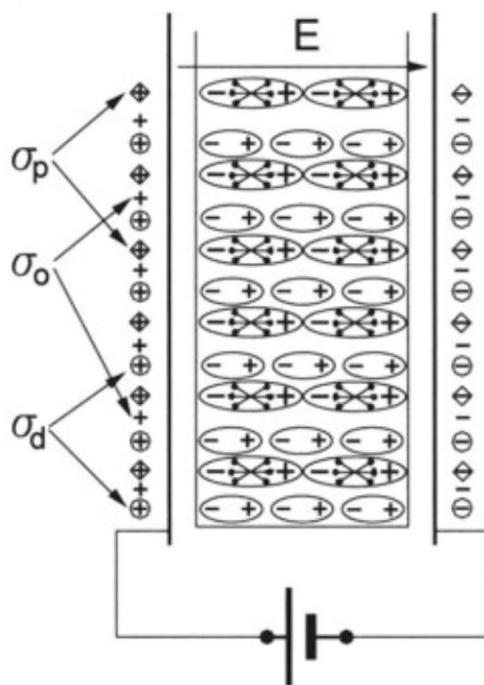
Dielektrični pomak koji nastaje kada električno polje E djeluje na piezoelektričan i dielektričan materijal je:

$$D = \epsilon E + P_p = \epsilon E + e S_p \quad (11)$$

Pod istim uvjetima želimo dobiti unutarnje naprezanje u materijalu. Djelovanje električnog polja na piezoelektrični materijal uzrokuje deformaciju u strukturi materijala opisanu relacijom:

$S_p = d E$. Ova deformacija stvara elastično naprezanje čiji je iznos $T_e = c S_p$. S druge strane, električno polje E djeluje na unutarnju strukturu materijala stvarajući naprezanje dano relacijom: $T_p = e E$. Ovo naprezanje je ono koje stvara deformaciju i suprotnog je predznaka elastičnom naprezanju koje nastoji vratiti originalnu strukturu. Slijedi da će unutarnje naprezanje kojem je materijal podložan biti rezultanta oba [5]:

$$T = c S_p - e E \quad (12)$$



Slika 5. Prikaz različitih električnih pomaka u piezoelektričnom i dielektričnom materijalu [5]

Pojava koja se zove elektrostrikcija ne bi se trebala miješati s inverznim piezoelektričnim efektom. Kod potonjeg deformacija je linarna s električnim poljem, dok je je elektrostrikcija neovisna o smjeru polja i proporcionalna je s kvadratom polja.

4. ELEKTROMEHANIČKE JEDNADŽBE STANJA

Osnovne varijable električnog stanja [5] su vektor jakosti električnog polja \vec{E} , dielektrični pomak \vec{D} , i vektor električne polarizacije \vec{P} povezani su relacijom:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (13)$$

Materijalna svojstva karakterizirana su s tenzorom permitivnosti ϵ_{ij} ili tenzorom dielektrične susceptibilnosti χ_{ij} koji opisuju odnose između veličina polja s fizikalnim veličinama polja

$$Di = \epsilon_{ij} E_j \quad (14)$$

$$P_i = \chi_{ij} \epsilon_0 E_j \quad (15)$$

$$\epsilon_{ij} = (1 + \chi_{ij}) \epsilon_0 \quad (16)$$

Temperatura Θ ili entropija σ (nema veze sa istim simbolom u prethodnom dijelu) drže se konstantnim pa se jednadžbe stanja reduciraju samo na odnos između mehaničkih veličina T_μ ili S_μ (naprezanje ili deformacija) i električne veličine E_k i D_k (električno polje ili dielektrični pomak). Ispuštanjem gornjih termalnih veličina preostaje 8 jednadžbi:

$$Di = \epsilon_{ik} E_k + d_{i\mu} T_\mu \quad (17)$$

$$S_\lambda = d_{k\lambda} E_k + s_{\lambda\mu} T_\mu \quad (18)$$

$$E_k = \beta_{ik} D_i - g_{k\mu} T_\mu \quad (19)$$

$$S_\lambda = g_{i\lambda} D_i + s_{\lambda\mu} T_\mu \quad (20)$$

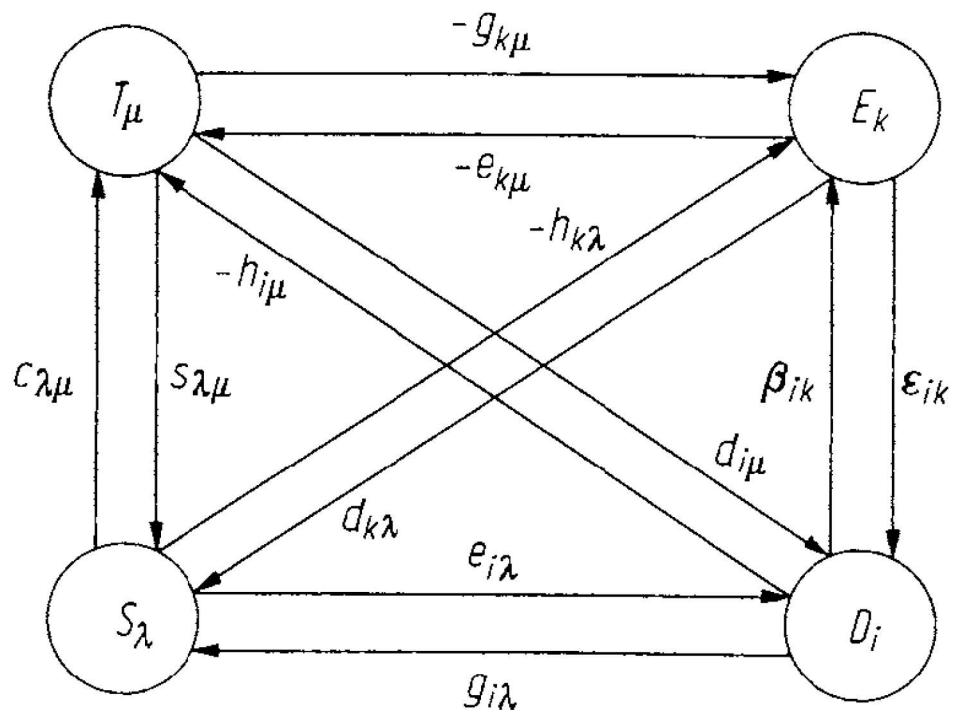
$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k + e_{i\lambda} S_\lambda \quad (21)$$

$$T_\mu = -e_{k\mu} E_k + c_{\lambda\mu} S_\lambda \quad (22)$$

$$E_k = \beta_{ik} D_i - h_{k\lambda} S_\lambda \quad (23)$$

$$T_\mu = -h_{i\mu} D_i + c_{\lambda\mu} S_\lambda \quad (24)$$

Jednadžbe koje su označene brojevima (17), (19), (21) i (23) opisuju direktni efekt, a jednadžbe označene brojevima (18), (20), (22) i (24) opisuju inverzni efekt. Piezoelektrični efekt može se opisati sa četiri različita koeficijenta materijala prema izboru neovisnih varijabli. Relacije između varijabli predstavljene su strelicama na Slici 6. Strelica uvijek počinje na nezavisnoj varijabli i završava na zavisnoj. Strelice koje pokazuju s mehaničkih na električne varijable predstavljaju direktni piezoelektrični efekt. Strelice koje pokazuju od električnih prema mehaničkim predstavljaju inverzni piezoelektrični efekt. Koeficijenti ε_{ik} , $d_{i\mu}$, $d_{k\lambda}$, $s_{\lambda\mu}$, β_{ik} , $g_{k\mu}$, $g_{i\lambda}$, $s_{\lambda\mu}$, $e_{i\lambda}$, $e_{k\mu}$, $c_{\lambda\mu}$, β_{ik} , $h_{k\lambda}$, $h_{i\mu}$, $c_{\lambda\mu}$ su piezoelektrični koeficijenti materijala



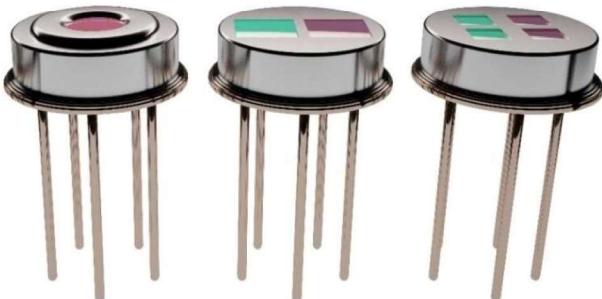
Slika 6. Linearne elektromehaničke jednadžbe stanja [6]

5. PIROELEKTRICITET

Uočeno je poprilično rano da neki kristali imaju sposobnost dobivanja električnog naboja kada se zagrijavaju. Pozitivan na jednom kraju, a na drugom suprotan naboј. Ova se pojava naziva piroelektricitet. Piroelektrično svojstvo prisutno je u svim kristalima koji posjeduju spontanu polarizaciju te također možemo reći da je piroelektrični efekt promjena spontane polarizacije s temperaturom [3].

Analizom termodinamičkih relacija koje opisuju piroelektrični efekt pokazuju da mora postojati i obrnuti efekt, tj. promjena temperature djelovanjem električnog polja na kristal što vodi na promjenu spontane polarizacije.

Prioelektrični i elektrokalorični efekt dugo je bio smatran samo zanimljivom pojавom bez nekakve praktične svrhe. Interes za piroelektričnim i elektrokaloričnim efektima povećao se nakon što su proučavani u feroelektricima. Piroelektrični kristali koriste se za ekstremno osjetljive prijemnike infracrvenog zračenja i ostalih uređaja koji pretvaraju termalnu energiju u električnu.



Slika 8. Piroelektrični infracrveni senzori [8]

Slika 7. Turmalin; kristal s piroelektričnim svojstvima [7]

6. FEROELEKTRICITET

Većina današnjih tehnoloških primjena piezoelektriciteta zasniva se na feroelektričnim materijalima. To je zbog slijedećih razloga [9]:

1. Zbog velike vrijednosti piezoelektričnog efekta koji je prisutan u tim materijalima što omogućuje veliku i učinkovitu transformaciju elektromehaničke energije i signala.
2. Remanentna električna polarizacija u ovim materijalima može se usmjeriti u željenom smjeru pod djelovanjem vanjskog električnog polja što znači djelovanje jakim električnim poljem pri visokoj temperaturi. Tako postaje moguće „otisnuti“ jednopolarni smjer (makroskopske prefernece) ili anizotropije u uređaju čak i nakon obrade.
3. Stoga, materijali koji su po prirodi izotropni mogu se također koristiti nakon obrade. To se odnosi na npr. keramike, plastike, ili kompozite koji se mogu obraditi prema potrebi.
4. Skupina keramičkih materijala baziranih na perovskitskoj strukturi od velikog je značaja. Koriste se u širokom rasponu tehnologije kao npr. u kondenzatorima i PTC otpornicima.
5. Također i kod cijene proizvodnje, feroelektrični materijali nude povoljnosti.

6.1 Osnovna načela feroelektriciteta

Naziv feroelektricitet izabran je zbog analogije sa feromagnetizmom [9]:

- Ispod određene temperature faznog prijelaza, tzv. Curieve temperature T_C javlja se spontana polarizacija P_s u feroelektričnom materijalu što je slično spontanoj magnetizaciji u feromagnetskim materijalima.
- Iznad T_C , temperaturna ovisnost dielektrične permitivnosti ϵ slijedi Curie-Weiss-ov zakon, baš kao i magnetska permeabilnost feromagnetnog materijala.

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{T - T_0} \quad (25)$$

- Kako bi se minimizirala depolarizirajuća polja, različita područja kristala su polarizirana u različitim smjerovima P_s , svaki volumen homogene polarizacije zove se feroelektrična domena.
- U feroelektričnom stanju (ispod T_C), ovisnost dielektričnog polja \vec{D} o jakosti električnog polja \vec{E} je nelinearna i pokazuje karakterističnu krivulju histereze što je slično kao i ovisnost indukcije \vec{B} i jakosti magnetskog polja \vec{H} u feromagnetskim materijalima.

Unatoč ovim analogijama postoje i razlike koje su važne u kontekstu piezoelektriciteta. Ove razlike proistječu iz činjenice da ne postoji električni analog atomskom spinu. Stoga svaki električni dipol zahtjeva pomak čestica što utječe na strukturu celije. Permanentna polarizacija sama uzrokuje poremećaje celije mijenjajući njihovu simetriju. Dok smatramo polarizaciju glavnim razlogom distorzije možemo govoriti o feroelektričnim fazama sustava [9].

Za razliku od kvarca kod kojeg prirodno pronalazimo asimetriju koja potječe od atomske strukture kristalne rešetke, kod feroelektrika ova asimetrija ne postoji iznad Curieve temperature. Pri Curievoj temperaturi razvija se zbog tzv. unutarnjeg ili lokalnog električnog polja \vec{E}_i koje je rezultat sume vanjskog električnog polja i povratne sprege unutarnjih dipola koji dolaze od polarizacije \vec{P} [9]:

$$\vec{E}_t = \vec{E} + \frac{\beta}{\epsilon_0} \vec{P} \quad (26)$$

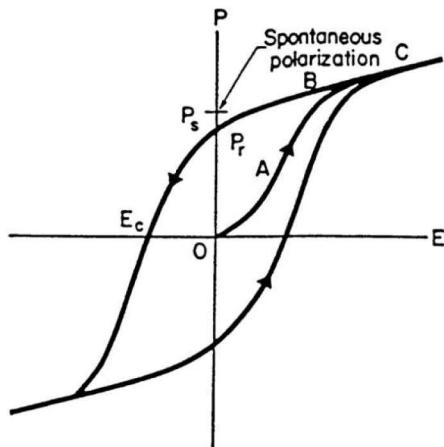
gdje je β Lorentzov faktor.

U slučaju feroelektrika, dipoli se ne mogu formirati bez zajedničkog djelovanja nekoliko čestica koje nastanjuju rešetku. To mogu biti elektronski oblaci koji okružuju atomsku jezgru ili ioni s pomakom relativnim prema susjednim rešetkama. Nekada takvi lokalni dipoli već postoje iznad Curieve temperature i uređeni su iznad nje pod utjecajem unutarnjeg polja, a nekada isključivo pod utjecajem unutarnjeg polja. U ovisnosti o zastupljenosti ta dva mehanizma možemo razlikovati dvije vrste feroelektričnih materijala [9]:

1. Feroelektrični materijali koji iskazuju dipole ili dipolne strukture koje su nasumično orijentirane iznad Curieve temperature, a uređeni su ispod nje pri čemu nastaje spontana polarizacija; i
2. Feroelektrični materijali gdje čelije rešetke nisu polarizirane osim pod utjecajem unutarnjeg polja ispod Curieve temperature. U ovom je slučaju polarizacija zasnovana na relativnom pomaku podćelija koju sačinjavaju ioni i njihovi elektronski oblaci.

Smjer električnih dipola u piezoelektričnim i piroelektričnim materijalima ne može se promijeniti, dok se kod feroelektričnih materijala može obrnuti djelovanjem električnog polja. Polarizacija kod feroelektrika ne ovisi samo o električnom polju već i o povijesti djelovanja električnog polja, tj. o prethodnome stanju pa stoga dobivamo krivulju histereze kada u P-E grafu [9].

6.2 Krivulja histereze



Slika 9. Krivulja histereze za feroelektrike za P - E ovisnost
[10]

Na temelju koncepta domena pojavljivanje krivulje histereze koja povezuje polarizaciju P i električno polje E može se objasniti na slijedeći način: Promatramo kristal koji na početku ima polarizaciju jednaku nuli, odnosno suma vektora dipolnih momenata pojedinačnih domena iščezava. Kada je kristal pod utjecajem električnog polja, domene s komponentama polarizacije koje su uzduž polja rastu na račun „antiparalelnih“ domena pa se tako polarizacija povećava (OA dio krivulje na Slici 9.).

Kada su sve domene poravnate u smjeru vanjskog električnog polja (BC dio krivulje na Slici 9.), dolazi do zasićenja polarizacije i kristal postaje jedno domenski. Daljnje povećanje polarizacije s rastućim poljem rezultat je učinka „normalne“ polarizacije što se opaža u normalnim dielektričnim kristalima. Ekstrapolacija linearног dijela BC na nulu vanjskog električnog polja daje spontanu polarizaciju P_s . Vrijednost od P_s ista je kao i u početnom stanju u ishodištu O. Kada govorimo o spontanoj polarizaciji na umu imamo polarizaciju unutar jedne domene, a ne sveukupnu polarizaciju kristala. Kada se u točki B vanjsko polje počinje smanjivati, polarizacija se isto tako smanjuje, ali za vrijednost električnog polja nula ostaje remanentna polarizacija P_r koja se odnosi na cijeli kristal. Kako bi uklonili remanentnu polarizaciju, polarizacija otprilike pola kristala treba se obrnuti pomoću električnog polja suprotnog smjera. Električno polje koje je potrebo da se polarizacija doveđe na nulu zove se koercetivno električno polje E_c [10].

7. PIEZOELEKTRIČNI MATERIJALI

Postoji mnogo poznatih različitih piezoelektričnih materijala, ali samo nekoliko pronađeni primjenu u piezoelektričnim uređajima za ispitivanje i mjerjenje. U današnje vrijeme to su sintetički piezoelektrični kristali, keramike, polimerni listići i debeli/tanki filmovi koji se koriste u pretvaračima, pobuđivačima i senzorima.

Otkrivanje novih piezoelektričnih materijala ubrzano je nakon Drugog svjetskog rata. Nove tehnologije i materijali razvijaju se kako bi se integrirali piezoelektrični materijali u mikro elektromehaničke sustave (MEMS). Elektronički krugovi se integriraju u jedan minijaturizirani elektronički dio [2]. Neki od piezoelektričnih materijala koji se mogu naći u prirodi su Rochellova sol, topaz, turmalin, berlinit, šećer, šećerne trske i kost. Piezoelektrični materijali mogu se podijeliti na dvije grupe [11]:

1. Kristali (pojedinačni kristali) i
2. keramike



Quartz



Tourmaline



Rochelle Salts

Slika 10. Kristali kvarca, turmalina i Rochellove soli [12]

7.1 Poželjna svojstva piezoelektričnih materijala

Općenito, zahtjevi za svojstvima materijala ovise o njihovoj primjeni kao što su senzori, pobuđivači i pretvarači. Primjenjivost za jedan slučaj ne znači nužno primjenjivost na drugom. Primjer za svojstva u primjerni za senzore sile, pritiska ili ubrzanja [9]:

- niska cijena proizvodnje (masovna proizvodnja)
- što veći mogući piezoelektrični koeficijenti (osjetljivost)
- velika mehanička otpornost i čvrstoća i laka obrada
- veliki izolacijski otpor
- visoka vremenska stabilnost svojstava materijala koji su važni za određenu primjenu i njihova niska ovisnost o vanjskim uvjetima (temperatura, vanjsko naprezanje)
- linearna ovisnost između mehaničkog naprezanja i električne polarizacije (električni pomak)

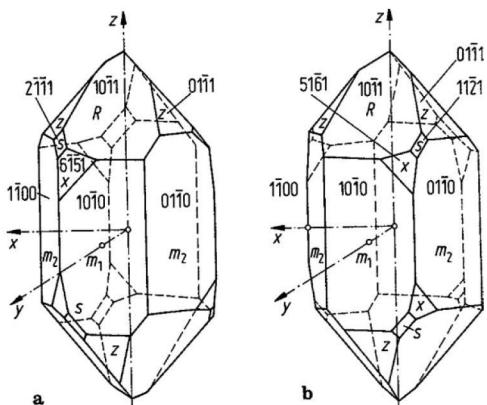
S obzirom na primjene, istražuju se i razvijaju materijali. Neki materijali koji su se primjenjivali tijekom povijesti više se ne koriste (Rochellova sol, turmalin, ADP, EDT, itd.). Zamijenili su ih drugi materijali koji su pouzdaniji za današnju primjenu. Jedan je kristal zadržao svoju industrijsku primjenu od samog početka, a to je kvarc.

7.2 Kvarc

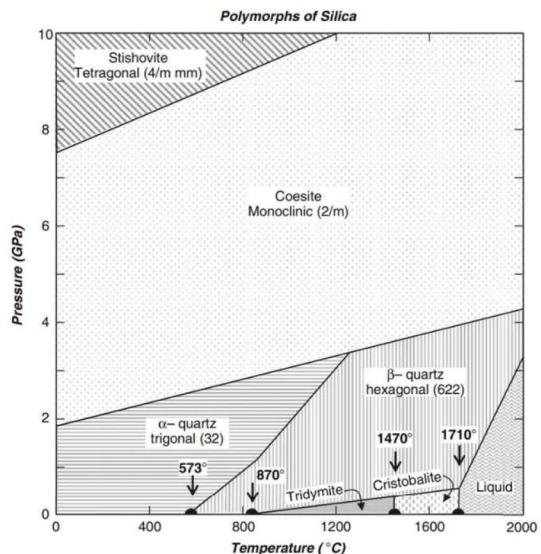
Kvarc je bio jedan od kristala pomoću kojeg su braća Curie uspostavili piezoelektrični efekt. U ranim 1920-ima kvarcni rezonator upotrijebljen je kao rezonator za stabiliziranje frekvencije. Jednostruki kristali kvarca najvažniji su kristali za mjerene uređaje. Kemijska formula kvarca je SiO_2 (silicijev dioksid). Njegova je struktura izgrađena od tetraedra silicija i kisika u većini svojih modifikacija. Nisko-temperaturna modifikacija (ispod 573°C) zove se α -kvarc i on se većinom koristi kao piezoelektrik. α -Kvarc pripada trigonskoj skupini 32. Tri SiO_2 molekule grade svaku elementarnućeliju.

Na temperaturi od 573°C događa se strukturni fazni prijelaz. Visoko temperaturni modifikacija kvarca zove se β -kvarc i pripada heksagonskoj grupi 622. Stabilna je u temperaturnom intervalu $573\text{--}870^{\circ}\text{C}$. Neki autori koriste obrnuta imena za modifikacije kvarca.

Fazni prijelaz između α - i β -kvarca je pomicajnog tipa. Ovaj fazni prijelaz događa se poprilično ispod točke prijelaza kroz povećanje volumena elementarne celije. Atomi u kristalografskoj rešetci pomicati će se kontinuirano s povećanjem temperature kako bi se postigla najveća moguća simetrija na temperaturi faznog prijelaza. Meki mod eksperimentalno je opažen u Ramanovom spektru ovog faznog prijelaza po prvi put. Druge modifikacije kvarca zovu se α -tridimit i kristobalit.



Slika 11. Lijevi i desni idealizirani kristal kvarca [6]



Slika 12. Fazni prijelazi razlicitih oblika (polimorfa) kvarca [6]

α -Kvarc postoji u dva oblika – *desni* i *lijevi* kvarc. Razlikuju se po položajima trapezoidnih ploha, po uzorku izrezivanja, po različitim refleksijama X-zraka sa određenih ravnina rešetki. Optička aktivnost je bila izvoran razlog za klasifikaciju kvarca na desnu i lijevu enantiomorfni (zrcalni) oblik. Desni kvarc rotira ravninu linearno polarizirane svjetlosti u smjeru optičke osi u smjeru kazaljke na satu, a lijevi kvarc to čini u suprotnom smjeru. Svi elastični i dielektrični koeficijenti imaju iste predznačke u oba zrcalna oblika. Svi piezoelektrični koeficijenti imaju obrnute predznačke u takvom koordinatnom sustavu [6].

7.2.1 Svojstva kvarca

Kvarc nije topiv u vodi i ne reagira s većinom kiselina i lužina. Tališna točka je 1710°C . Kvarcova tvrdoća je 7 na Mohovoj skali. Gustoća kvarca je 2649 kgm^{-3} na sobnoj temperaturi.

Otpornost α -kvarc pločica s obzirom na mehaničku napetost je posebno važna u primjeni piezoelektričnih senzorskih komponenti. Kvarc može izdržati tlačno naprezanje u intervalu $2\text{-}3 \times 10^9 \text{ Pa}$ koje ovise orijentaciji pločica. Maksimalna naprezajna otpornost kvarcnog cilindra između metalnih pločica je $2.75 \times 10^9 \text{ Pa}$ za os cilindra koja je paralelna s optičkom osi i $2.7 \times 10^9 \text{ Pa}$ za kvarcne pločice koje su okomite na c-os.

Koefficijenti termalne ekspanzije povećavaju se s temperaturom.

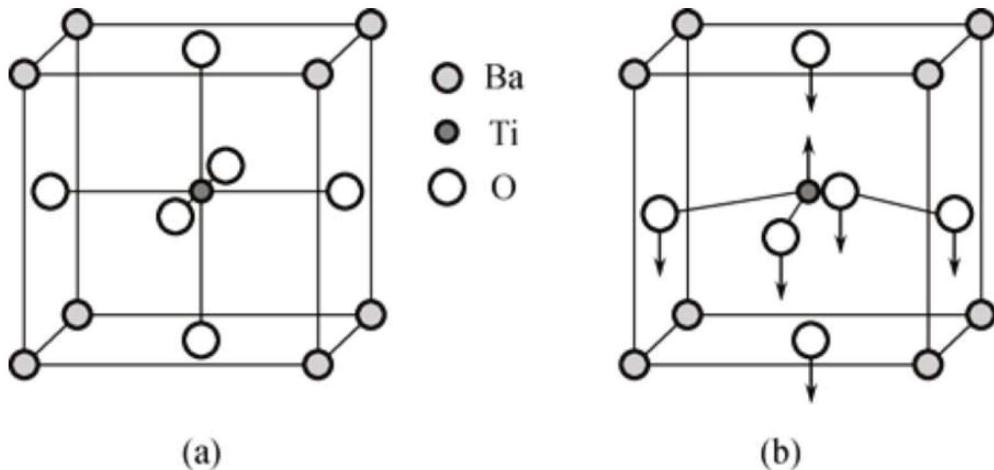
Tablica 1. Glavne primjene kristala kvarca [6]

Military and aerospace	Research and metrology	Industrial	Consumer	Automotive
– Communications	– Atomic Clocks	– Communications	– Watches and clocks	– Engine control,
– Navigation/GPS	– Instruments	– Tele-communications	– Cellular and cordless	stereo, clock
– IFF	– Astronomy	– Mobile/cellular/portable	phones, pagers	– Trip computer
– Radar	and geodesy	radio, telephone, and pager	– Radio and hi-fi equipment	– Navigation/GPS
– Sensors	– Space tracking	– Aviation	– Color TV	
– Guidance systems	– Celestial navigation	– Marine	– Cable TV systems	
– Fuzes		– Navigation	– Home computers	
– Electronic warfare		– Instrumentation	– VCR and video camera	
– Sonobuoys		– Computers	– CB and amateur radio	
		– Digital systems	– Pacemakers	
		– Displays	– Toys and games	
		– Disk drives		
		– Modems		
		– Tagging/identification		
		– Utilities		

7.3 Piezoelektrične keramike

Prva piezoelektrična keramika razvijena je krajem Drugog svjetskog rata u Japanu, SSSR-u i SAD-u. Kermački materijali primjenjivani su u ultrazvučnim pretvaračima. Kako bi se proizvela piezoelektrična keramika, miješaju se u različitim omjerima fini prahovi oksida metala koji čine olovni cirkon titanit. Piezo prah miješa se s organskim vezivom i izrađuje se u elemente željenog oblika (diskovi, šipke, pločice, itd.). Neki primjeri piezoelektričnih materijala su PZT, barij titanit i litij niobat. Ovi umjetni materijali imaju izraženiji piezoelektrični efekt od kvarca i ostalih materijala koje možemo pronaći u prirodi. Keramike s nasumično orijentiranim zrnima moraju biti feroelektrične kako bi bile piezoelektrične. Makroskopski piezoelektricitet moguć je u teksturiranim polikristalnim i ne-feroelektričnim piezoelektričnim materijalima kao što su AlN i ZnO [11].

Barij titanit prva je otkrivena piezoelektrična keramika, a PZT je najiskorištenija keramika u današnjoj primjeni. Piezoelektrična keramika je skup ili masa perovskitnih kristala. Svaki je kristal sastavljen od manjeg tetravalentnog metalnog iona unutar veće rešetke divalentnog metalnog iona i O_2 .

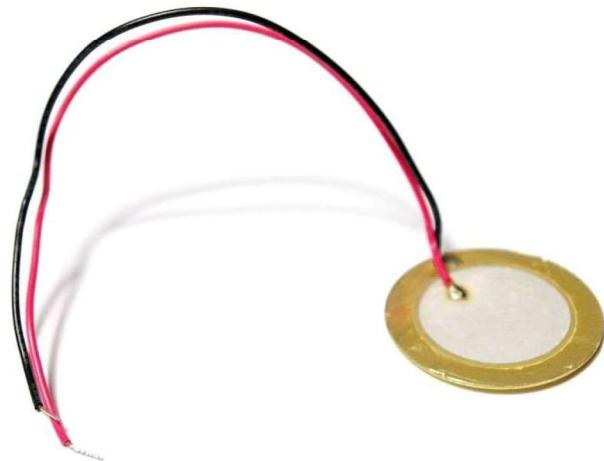


Slika 13. Barij titan oksid kao primjer perovskita; (a) nepolarizirana ćelija, (b) polarizirana ćelija [13]

Asimetričan raspored pozitivnih i negativnih iona daje kristalu permanentan električni dipol. Kako bi se aktivirala piezo svojstva keramike potreban je proces polarizacije.

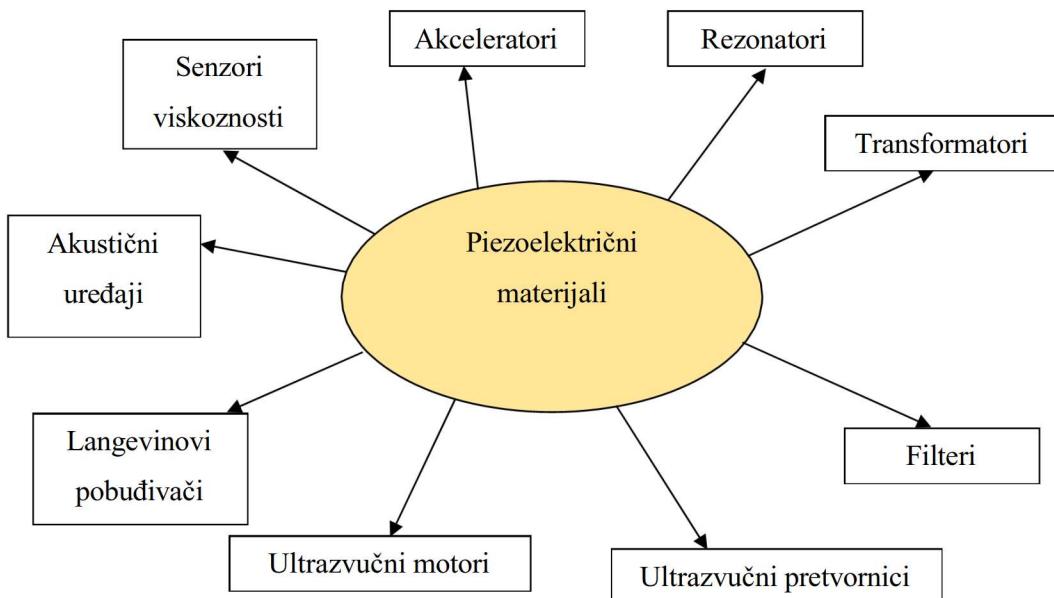
U tom procesu piezo kermački materijal najprije se zagrije i na njega se djeluje kako električno polje usmjereno u smjeru poliranja i tako usmjerava ione da se poravnaju s osi polarizacije. Kada se keramika ohladi i polje se isključi, ioni „pamte“ smjer polarizacije tako da materijal tada ima remanentnu polarizaciju [13].

Zatim, kada se piezoelektrični materijal koji je polariziran dovede pod razliku potencijala, ioni u jediničnim čelijama se pomiču i domene mijenjaju stupanj poravnjanja. Rezultat toga je promjena dimenzije (širenje, skupljanje) olovnog cirkon titanita (PZT). U procesu polarizacije Curieva temperatura je kritična temperatura pri kojoj se kristalna struktura mijenja iz nesimetričnog u simetričan oblik. Osobito kada je temperatura iznad Curieve temperature, svaki perovskitni kristal ima jednostavnu kubičnu simetriju na kritičnoj temperaturi, a ispod nje posjeduje tetragonsku ili rombsku simetriju i dipolni moment (Slika 13).



Slika 14. Pobudivač od piezoelektrične keramike [14]

8. TEHNOLOŠKE PRIMJENE PIEZOELEKTRIČNIH MATERIJALA



Slika 14. Razne primjene piezoelektričnih materijala [15]

Piezoelektrični materijali široko se upotrebljavaju na gotovo svim poljima kao što su informatičke tehnologije, uporabnih elektroničkih uređaja, auto industrije, aeronautike, biomedicine itd. zbog svoje funkcije obostrane pretvorbe električne i mehaničke energije.

Piezoelektrični kristal služi kao pretvornik koji pretvara mehaničku energiju u električnu ili obrnuto. Postoje primjene koje su ne rezonantne, gdje je kristal u stanju priljubljene vibracije koja je ispod frekvencije normalnih modova vibracija. Druga je podjela na kristale koji titraju na gotovo rezonantnoj frekvenciji i koriste se za emitiranje ili primanje visoko frekventnih akustičkih valova. Neke od prvih praktičnih namjena rezonantnih kristala uključuju sonar u podmornici, akustični interferometar i ultrazvučni valovi [16].

Ovi materijali koristili su uglavnom kvarc, Rochellovo sol i rane piezoelektrične keramike. Današnji su materijali pretežito bazirani na PZT-u (olovni cirkon titanit), no ide se prema tome da se otkriju sastavi jednako učinkovitih materijala koji su bez olova koje je štetno za okoliš.

Neke od primjena su višeslojni pokretači, pobuđivač za tintne glave u pisačima na bazi KNN-a (kalij-natrij-niobat), ultrazvučni pretvarači u ultrazvučnim čistačima, ultrazvučnim motorima, sonarima, ovlaživačima, protuprovalnim alarmima, medicinskoj ultrasonografiji, bežičnom punjenju itd [15].

8.1 Ograničenja piezoelektričnih materijala

Temperatura i ostali vanjski čimbenici mogu utjecati na ponašanje pretvarač. Mogu mjeriti samo promjene u tlaku, ali ne statične parametre. Povišene temperature također mogu uzrokovati pad unutarnjeg otpora i posljedično s time, osjetljivost.

9. ZAKLJUČAK

Na temelju prethodnog razmatranja možemo donijeti zaključak da je teorija piezoelektriciteta raznolika tematika i zahtjeva znanja iz mnogih područja fizike i ostalih prirodnih znanosti pa tako i inženjerskog umijeća i prakse. Od svojih skromnih početaka u laboratorijima sveučilišnih profesora i znanstvenika, piezoelektrični efekt došao je do statusa važnijih fizikalnih načela u današnjoj tehnologiji kojom smo okruženi. Na temelju trenda rasta ispitivanja piezoelektričnih, a ponajviše feroelektričnih materijala možemo očekivati da će se razvijati učinkovitiji materijali koji nisu nepovoljni za okoliš.

10. POPIS LITERATURE

- [1] C. Rusu, »OnScale.com«. Dostupno na: <https://onscale.com/blog/w.-g.-cady-the-father-of-modern-piezoelectricity/>. [pristupljeno: rujan 2023.].
- [2] S. Katzir, The Beginnings of Piezoelectricity: A Study in Mundane Physics, Dordrecht: Springer, 2006.
- [3] L. A. Shuvalov, Modern Cristallography IV: Physical Properties of Crystals, Berlin, Heidelber : Springer, 1988..
- [4] Y. Yang, An Introduction to the Theory of Piezoelectricity, Boston: Springer, 2005.
- [5] A. Arnau i D. Soares, Fundamentals on Piezoelectricity, Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2004.
- [6] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger i J. Prívratská, Fundamentals of Piezoelectric Sensorics: Mechanical, Dielectric, and Thermodynamical Properties of Piezoelectric Materials, Berlin: Springer, 2010.
- [7] »Wikipedia« [Mrežno]. Available: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Turmalini>. [pristupljeno: rujan 2023.].
- [8] »Electronics-lab.com« Dostupno na: <https://www.electronics-lab.com/pyreos-announces-39-quad-detectors-multi-gas-flame-detection/>. [pristupljeno: rujan 2023.].
- [9] W. Heywang , K. Lubitz i W. Wersing, Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology, Berlin: Springer, 2008.
- [10] P. Brüesch, Phonons: Theory and Experiments III, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo: Springer , 1987..
- [11] A. Behera, Advanced Materials: An Introduction to Modern Materials Science, Cham: Springer , 2022..
- [12] »OnScale.com«, Dostupno na: <https://onscale.com/piezoelectricity/history-of-piezoelectricity/>. [pristupljeno: rujan 2023.].
- [13] Q. Qing-Hua, »Introduction to Piezoelectricity,« u *Introduction to Piezoelectricity: Advanced Mechanics of Piezoelectricity*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2013..

[14] »stackexchange«, Dostupno na: <https://dsp.stackexchange.com/questions/21657/measuring-frequency-response-range-of-piezoelectric-disc>. [pristupljeno: rujan 2023.].

[15] J.-F. Li, Lead-Free Piezoelectric Materials, Weinheim: WILEY-VCH, 2021.

[16] W. G. Cady, Piezoelectricity, New York, London : Mc-Graw Hill , 1946..

11. ŽIVOTOPIS

Vanja Đurđević rođen je 25.10.1997. u Osijeku. Završio je osnovnu školu u OŠ Darda 2012. godine. Srednju šloku završio je u Općoj Gimnaziji Beli Manastir 2016. godine. Iste godine upisuje se na Odjel za fiziku na sveučilištu J. J. Strossmayera u Osijeku.