

Функціональні матеріали для високоенергетичної електроніки

Лекція 8

- **Діелектричні матеріали. (продовження) Класифікація діелектричних матеріалів. Електроізоляційні полімери. Композиційні пластмаси і шаруваті пластики. Електроізоляційні компаунди. Неорганічні стека. Ситали. Кераміка. Активні діелектрики (сегнетоелектрики, п'єзоелектрики, піроелектрики, електрет, рідкі кристали)**
- 1 Класифікація діелектричних матеріалів
- В електронній техніці, радіотехніці й приладобудуванні застосовують безліч різних діелектриків. За функціями, виконуваними в апаратах і приладах, їх можна підрозділити на електроізоляційні й конденсаторні матеріали (пасивні діелектрики) і керовані матеріали (активні діелектрики) (рис. 1).
- Електроізоляційні матеріали використовують для створення електричної ізоляції, що оточує струмоведучі частини електричних пристроїв і відокремлює один від одного елементи схеми або конструкції, що перебувають під різними електричними потенціалами.
- Застосування діелектриків у конденсаторах дозволяє одержувати необхідні значення ємності, або забезпечує потрібний характер залежності цієї ємності від зовнішніх факторів.
- Деякі діелектрики застосовують як для створення електричної ізоляції, так і як конденсаторні матеріали (наприклад, слюда, кераміка, скло, полістирольні й інші плівки). Проте, вимоги до електроізоляційних і конденсаторних матеріалів істотно розрізняються. Якщо від електроізоляційного матеріалу потрібні невисока відносна діелектрична проникність ϵ і великий питомий опір ρ , то діелектрик конденсатора, навпаки, повинен мати підвищену ϵ і мале значення $\text{tg}\delta$. Роль діелектрика в конденсаторі також не можна вважати активною, але сам конденсатор вже є функціональним елементом в електричній схемі.

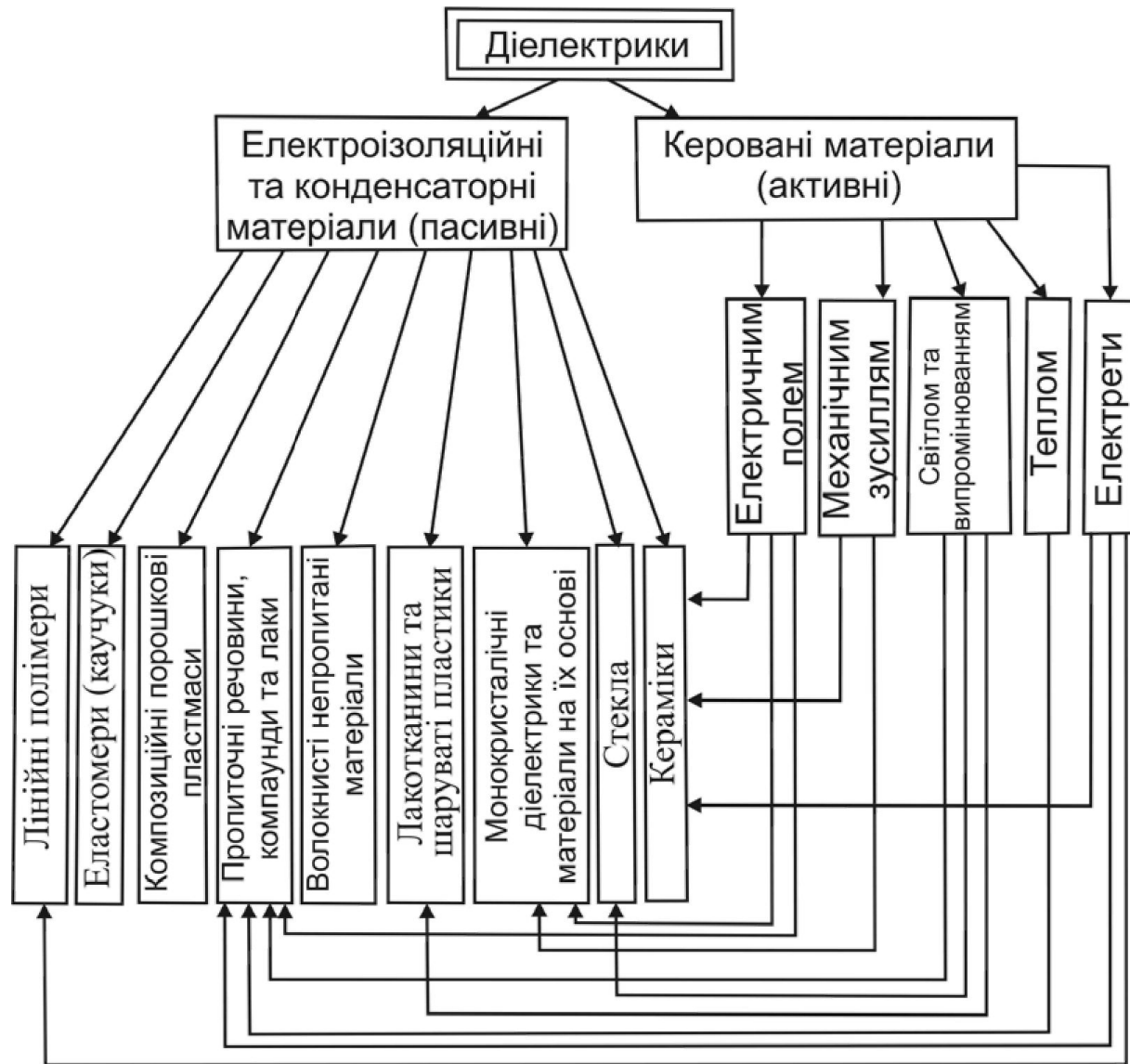


Рисунок 1 - Класифікація діелектричних матеріалів

- Конденсатори з керованими (активними) діелектриками можуть бути використані для посилення сигналів за потужністю, створення різних перетворювачів, елементів пам'яті, датчиків ряду фізичних процесів і генерації коливань. Через розмаїтість застосовуваних на практиці діелектриків, розходження їхніх властивостей і деяких історично сформованих традицій підрозділу матеріалів надану класифікацію не завжди вдається строго витримувати.
- **2 Електроізоляційні полімери**
- Полімерами називають високомолекулярні сполуки, молекули яких складаються з великого числа структурно повторюваних ланок -мономерів. Молекулярна маса полімерів досягає 10^6 , а геометричні розміри молекул можуть бути настільки великими, що розчини цих речовин за властивостями наближаються до колоїдних систем.
- За структурою макромолекул полімери розподіляють на два основних типи - лінійні й просторові.
- У **лінійних полімерах** макромолекули - це ланцюжкові послідовності повторюваних ланок. Відношення довжини лінійної молекули до її поперечних розмірів дуже велике, наприклад, молекула полістиролу має довжину близько $1,5 \cdot 10^{-6}$ м при поперечнику $1,5 \cdot 10^{-9}$ м, а каучуку й целюлози - мають довжину $(4...8) \cdot 10^{-7}$ м при поперечнику $(3...7,5) \cdot 10^{-10}$ м.

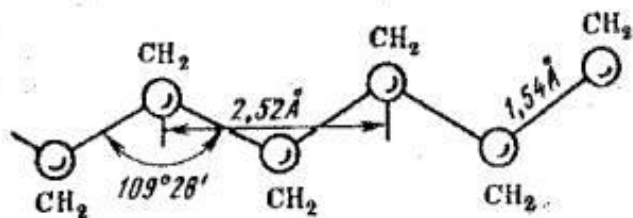


Рисунок.2. Фрагмент макромолекули поліетилену

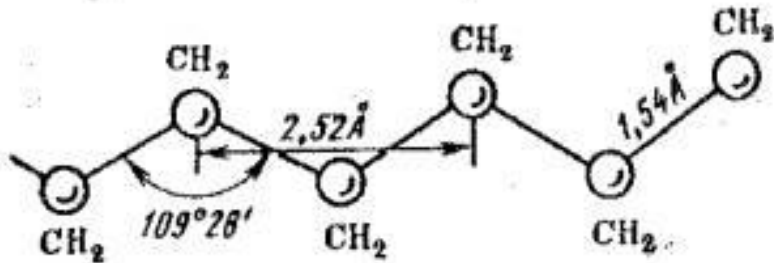


Рисунок.2. Фрагмент макромолекули поліетилену

Таблиця 1. Основні властивості неполярних полімерів

Властивості	Поліетилен	Полістирол	Фторопласт-4 (Політетрафторетилен)
Питомий об'ємний опір, Ом·м	10^{14} - 10^{15}	10^{14} - 10^{16}	10^{14} - 10^{16}
Відносна діелектрична проникність	2.3-2.4	2.5-2.6	1.9-2.2
Тангенс кута діелектричних втрат при 10^6 Гц	$(2-5)10^{-4}$	$(2-4)10^{-4}$	$(2-3)10^{-4}$
електрична міцність, МВ/м	40-150*	20-110*	40-250*
Термоситійкість, °С	105-130	75-80	~300

Таблиця 2. Усереднені параметри полярних полімерних матеріалів

Властивості	Значення
Питомий об'ємний опір, Ом·м	10^{11} — 10^{11}
Відносна діелектрична проникність	3—6
електрична міцність, МВ/м	15—50
Тангенс кута діелектричних втрат при 10^6 Гц	0.01—0.06

- **В просторових полімерах** (феноло-формальдегідні й епоксидні смоли, ебоніт, ескапон) макромолекули зв'язані в загальну сітку, що призводить до необмеженого зростання молекулярної маси, яка характеризує вже не окрему макромолекулу, а деяку область полімеру. У таких просторово-структурованих матеріалах окремі макромолекули втрачають індивідуальність. Тому іноді просторові полімери називають полімерними тілами.
- Лінійні полімери порівняно гнучкі й еластичні, більшість із них при помірному підвищенні температури легко розм'якшується й розплавляється. Просторові полімери мають велику твердість, розплавлення їх відбувається при високих температурах, а багато які з них до досягнення температури плавлення руйнуються хімічно (згоряють, обвуглюються й т.п.). Тому лінійні полімери в практиці називають термопластичними, а просторові - термореактивними.
- Завдяки слабкій міжмолекулярній взаємодії лінійні полімери в більшості випадків набухають й розчиняються в органічних розчинниках з утворенням в'язких розчинів, з яких потім виготовляють міцні плівки й волокна. Значна частина просторових полімерів нерозчинна, а при високій стадії полімеризації ще й повністю інертні до змін температури навколишнього середовища.
- **Електричні властивості.** Будова макромолекул багато в чому визначає електричні властивості полімерів. Всі хімічні зв'язки вуглецю з іншими елементами певною мірою полярні. Якщо молекула має симетричну будову, то дипольні моменти окремих зв'язків можуть урівноважувати один одного, завдяки чому сумарний дипольний момент дорівнює нулю. Речовини з несиметрично побудованими ланками полімерних молекул є дипольними і характеризуються гігроскопичністю, невисокими або середніми електричними характеристиками. Високомолекулярні вуглеводні із симетричними молекулами практично неполярні або слабкополярні, гігроскопичність їх мізерно мала, тому вони мають малі діелектричні втрати й низьку питому провідність.

- **Нагрівостійкість.** Більшість органічних полімерів може довгостроково працювати лише при температурах нижче 100 °С. Вище цієї температури, як правило, відбувається швидке теплове старіння матеріалу. Промисловістю виробляються й досить нагрівостійкі високомолекулярні матеріали, наприклад, фтормісткі полімери, кремнійорганічні сполуки, поліаміди.
- Полімери з малими діелектричними втратами (неполярні) -
- це такі полімери, у яких мономірні ланки макромолекул не мають дипольного моменту (табл. 1).
- **Поліетилени** виготовляються полімеризацією при різних тисках і відрізняються один від одного механічною міцністю. Поліетилен має порівняно велику еластичність й високу стійкість до дії кислот і лугів. Але він добре розчиняється в органічних розчинниках -бензині, маслах та ін.
- **Полістирол** порівняно з поліетиленом є менш гнучким і більш стійким до органічних розчинників????
- **Політетрафторетилени** залежно від виробника називають фторопластом-4, фторлоном-4, тефлоном. Це продукт полімеризації тетрафторетилена $F_2C=CF_2$. Серед всіх органічних полімерів політетрафторетилени виділяється високою нагрівостійкістю (близько 300 °С) і дуже високою стійкістю до дії хімічних реагентів - на нього зовсім не діють сірчана, соляна, азотна й плавикова кислоти, луги й т.п. Деякою мірою на нього діють лише розплавлені лужні метали й атомарний фтор при підвищених температурах. За стійкістю до хімічно активних речовин політетрафторетилени перевершує золото й платину. Він не горючий, не розчиняється в жодному з відомих розчинників, практично негігроскопічний і не змочується водою й іншими рідинами.
- При нагріванні до температури 415 °С політетрафторетилени розкладається з виділенням отрутного газу - фтору. Але навіть при такій температурі цей полімер не переходить у текучий стан.

- Як видно з табл. 1, всі неполярні полімери характеризуються невеликою діелектричною проникністю, малими діелектричними втратами, а в діапазоні радіочастот - високою електричною міцністю й досить високим питомим опором. Значення ϵ не залежить від частоти й слабо зменшується з підвищенням температури, що відповідає зменшенню густини полімеру при нагріванні. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності неполярних полімерів приблизно дорівнює подвоєному коефіцієнту лінійного розширення. Завдяки високому питомому опору втрати на електропровідність у розглянутих матеріалах при нормальних умовах дуже малі, головними в них є релаксаційні втрати, хоча вони теж малі - $\text{tg}\delta \sim 10^{-4}$. Завдяки малим втратам неполярні полімери широко застосовують у техніці високих і надвисоких частот.
- Поліетилен використовують як ізоляцію телевізійних і радіочастотних кабелів. Тонкі плівки з полістиролу й політетра-фторетилена застосовують для виготовлення термостабільних високочастотних конденсаторів з досить великою ємністю й досить високим опором ізоляції. Важливою властивістю таких плівок є висока електрична міцність, що досягає 200...250 МВ/м.
- **Полімери з підвищеними діелектричними втратами (полярні)** мають знижені електроізоляційні властивості в порівнянні з неполярними полімерами, особливо на високих частотах. Найпоширенішими матеріалами цієї групи є полівінілхлорид, поліетилентерефталат (лавсан), поліметилметакрилат (органічне скло) і поліамідні смоли. Їхні властивості можна охарактеризувати наступними усередненими параметрами (табл.2).
- У всіх полярних полімерів діелектрична проникність зменшується з ростом частоти, а у температурній залежності $\text{tg}\delta$ наявні максимуми. При підвищених температурах істотну роль починають грати втрати, обумовлені електропровідністю. Полярні полімери у порівнянні з неполярними мають на два порядки більший $\text{tg}\delta$ і помітно менший питомий об'ємний опір. Тому вони використовуються в основному як ізоляційні й конструкційні матеріали в діапазоні низьких частот.

- **Полівінілхлоридний пластикат** широко застосовується у виробництві монтажних проводів завдяки гнучкості, достатній міцності й високій продуктивності накладення ізоляції. З непластифікованого ПВХ виготовляють вироби, здатні працювати в хімічно агресивних середовищах.
- З плівок з **лавсану** можна виготовляти міжшарову ізоляцію в обмотках трансформаторів і дроселів, розрахованих на робочу температуру $-60...+150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Плівки з лавсану з найбільш високою механічною міцністю мають товщину близько 6,5 мкм. Конденсатори з таких плівок мають більшу робочу температуру (до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) у порівнянні з паперовими й менше останніх за розмірами.
- Органічне скло в основному застосовується як декоративний матеріал в електро- і радіоапаратурі.
- **Капрон**, завдяки хорошим термопластичним властивостям і високій механічній міцності, використовують у виробництві різних конструкційних деталей радіоапаратури (корпуси приладів, ручки й кнопки керування, клавіші перемикачів діапазонів, каркаси індуктивних котушок і т.п.). На основі поліамідів виготовляють емальлаки, що утворюють міцні еластичні діелектричні покриття на металевих проводах.
- **4 Композиційні пластмаси і шаруваті пластики**
- Композиційні порошкові пластмаси, призначені для виготовлення виробів методом гарячого пресування або лиття під тиском, складаються зі зв'язувальної речовини (штучні смоли) і наповнювачів (деревне борошно, відходи бавовни, каолін, кварцовий пісок, азбестове або скляне волокно й т.д.). Крім того, у масу додають барвники і пластифікатори. Наповнювач здешевлює пластмасу і поліпшує механічні характеристики виробу, а також поліпшує електричні властивості діелектриків.
- При масовому виробництві виробів однакової форми й розмірів застосування пластичних мас забезпечує високу продуктивність праці.

- Як зв'язувальну речовину використовують формальдегідні, фурфурольні, кремнійорганічні й інші смоли.
- З композиційних пластмас у радіоелектроніці виготовляють корпуси радіоприймачів, телевізорів, вимірювальних приладів, навушники, лампові панельки, клемні щитки, голівки кнопок, рукоятки, штепсельні роз'єми й ін. Пресування пластмаси дозволяє виготовити їх за одну технологічну операцію.
- Різновидом композиційних пластмас є шаруваті пластики з наповнювачем з листових волокнистих матеріалів - гетинакс і текстоліт.
- **Гетинакс** виготовляють пресуванням при температурі 160 °С під тиском 10... 12 МПа паперу, просоченого водною суспензією формальдегідної смоли. У результаті волокниста основа зв'язується в міцний монолітний матеріал. Шарувата будова гетинаксу призводить до анізотропії властивостей. Іак, питомий об'ємний опір гетинаксу вздовж шарів в 50... 100 разів нижче, ніж поперек; електрична міцність вздовж шарів в 5...8 разів нижче, ніж поперек.
- Гетинакс є сильнополярним діелектриком, його електрична міцність (перпендикулярно шарам) становить близько 30 МВ/м, $\epsilon = 6... 7$, $\text{tg}\delta = 0,04... 0,08$ (на частоті 10 Гц).
- Для виготовлення друкованих схем радіоапаратури використовують **фольгований гетинакс**. Це - гетинакс, облицьований з однієї або із двох сторін електропровідною фольгою з червоної міді товщиною 0,035...0,05 мм. Необхідний малюнок схеми виготовляють шляхом вибіркового травлення.
- **Текстоліт** - пластик, аналогічний гетинаксу, але його виготовляють із просоченої бавовняної тканини, або тканини зі скловолокна (**стеклотекстоліт**).

- **5 Електроізоляційні компаунди**
- **Компаундами** називають суміші різних ізоляційних речовин (смола, бітуміни, ефіри, целюлоза й т.д.), які переводять у рідкий стан найчастіше шляхом розігріву до досить високої температури; затвердіння ж відбувається при охолодженні розплавленого компаунду. Для електронної апаратури, чутливої до впливу підвищеної температури, використовують компаунди, що твердіють при невисокій температурі шляхом полімеризації, що протікає завдяки вводу в їхній склад спеціальних отверджувачів.
- За призначенням розрізняють дві основні групи компаундів: просочувальні й заливальні. Останні використовують для заповнення порівняно великих порожнин, проміжків між різними деталями, для захисту ізоляції від зволоження, для збільшення пробивної напруги, для поліпшення тепловідвода, підвищення механічної міцності й т.д.
- За властивостями компаунди підрозділяють на термопластичні й терморезистивні. **Термопластичні компаунди** розм'якшуються при нагріванні (для просочення або заливання) і тверднуть при охолодженні. До їхнього числа належать бітуміни компаунди. Бітумами називають групу нафтових аморфних термопластичних матеріалів, які являють собою складні суміші вуглеводнів.
- **Терморезистивні компаунди** незворотно отверджуються в результаті хімічних реакцій, що відбуваються в рідкому стані, і при нагріванні вже не розм'якшуються. Заливання терморезистивним компаундом практично виключає можливість ремонту деталі або приладу у випадку їхнього ушкодження. До терморезистивних належать компаунди на основі поліефірних, кремнійорганічних і епоксидних смол. Епоксидні компаунди мають малу усадку при затвердінні, виняткову міцність й досить високі вологозахисні властивості.

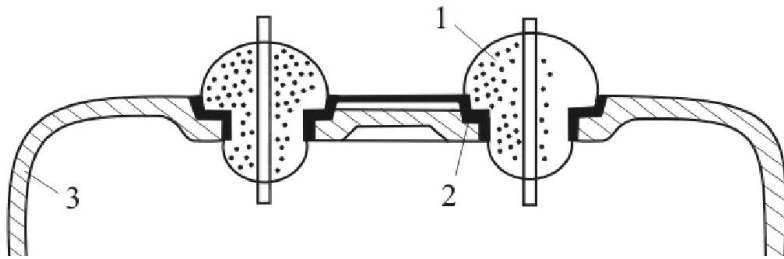
- Компаунди широко застосовують для просочення й заливання окремих вузлів трансформаторів, дроселів, конденсаторів, а також для герметизації й обпресування дискретних напівпровідникових приладів і інтегральних мікросхем. Різновиди епоксидних компаундів, які мають високу оптичну однорідність і прозорість до випромінювання у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра, застосовуються в якості погоджувальних оптичних (імерсійних) середовищ при виводі випромінювання зі світло діодів.

- **6. Неорганічні стекла**

- **Стекла** - неорганічні квазіаморфні тверді речовини, у яких при наявності ближнього порядку відсутній далекий порядок у розташуванні частинок.
- Найбільш поширеними є силікатні стекла (тобто на основі SiO_2) завдяки їх високій хімічній стійкості, а також дешевині й доступності сировини. Для додання певних фізичних властивостей, а також з технологічних міркувань до складу силікатних стекол вводять окисли різних металів. Силікатні стекла стійкі до дії кислот, за винятком плавикової кислоти HF , що їх розчиняє; стійкість цих стекол до лугів значно менше.
- **Кварцове скло** (плавлений кварц) можна розглядати як неорганічний просторовий полімер (полімерне тіло). Воно має найменше значення температурного коефіцієнта лінійного розширення ос/ із усіх відомих речовин, дуже високу межу міцності на стиск (до 2100 МПа) і 60 МПа - при розтяганні. Висока механічна міцність разом з малим температурним коефіцієнтом лінійного розширення обумовлюють високу стійкість кварцового скла до теплових імпульсів. Кварцове скло високо прозоре для випромінювання в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній областях спектра аж до довжини хвилі порядку 4 мкм. Тому воно є хорошим оптичним матеріалом; з нього виготовляють лінзи, призми, оптичні вікна, балони ламп ультрафіолетового випромінювання й ін. За електричними властивостями кварцове скло є хорошим високочастотним діелектриком ($\epsilon = 3,8$; $\rho > 10^{16}$ Ом · м; $\text{tg}\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ - на частоті 106Гц).

- Недоліком кварцового скла є важка технологія його виготовлення.
- При введенні до складу скла окислів лужних металів технологія його варіння та виготовлення виробів полегшується. Однак, істотно погіршуються електричні властивості: знижується питомий опір, зростають діелектричні втрати внаслідок підсилення іонно-релаксаційної поляризації, зменшується питомий опір матеріалу. Стекла, що містять у великих кількостях окисли важких металів (барію, титану, свинцю) характеризуються малими діелектричними втратами.
- Діелектрична проникність всіх стекол збільшується з підвищенням температури. Температурний коефіцієнт діелектричної проникності різних технічних стекол перебуває в межах $(30 \dots 500) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.
- .
- В однорідному електричному полі електрична міцність скла дуже велика (до 500 МВ/м), а у неоднорідному полі - значно нижча.
- При високих частотах (а при високих температурах, при низьких частотах і при постійній напрузі) пробій скла має тепловий характер.
- За технічним призначенням скла поділяють на електровакуумні, ізоляторні, кольорові та лазерні стекла, скловолокно, світловоди.
- **Електровакуумні стекла** призначені для виготовлення балонів, ніжок і інших деталей електровакуумних приладів. їх температурний коефіцієнт лінійного розширення має бути приблизно таким самим, як і у матеріалів, що з'єднують із ним. Інакше при зміні температури може відбутися порушення герметичності в місці введення металевого дроту в скло. Крім того, для високочастотних приладів використовують стекла з низькими діелектричними втратами. Електровакуумні стекла підрозділяють і маркують за назвою метала, в якого співпадає чисельне значення температурного коефіцієнта лінійного розширення зі значенням цього коефіцієнта скла:

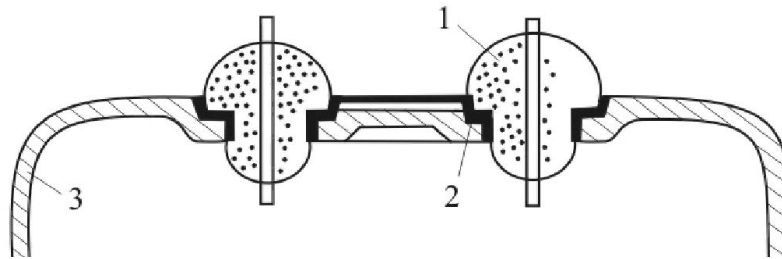
- платинове $\alpha l = (85 \dots 92) \cdot 10^{-7} K^{-1}$; молибденове $\alpha l = (46 \dots 52) \cdot 10^{-7} K^{-1}$;
- вольфрамове $\alpha l = (35 \dots 42) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.
- За хімічним складом електровакуумні стекла належать до групи боросилікатних ($B_2O_3 + SiO_2$) або алюмосилікатних ($Al_2O_3 + SiO_2$) матеріалів з добавками лужних окислів.
- Ізоляторні стекла легко металізуються й використовуються в якості герметизованих ввідів у металеві корпуси різних приладів (конденсаторів, діодів, транзисторів і ін., рис. 2).



1 - скляні ізолятори; 2 - шар впеченого срібла; 3- металева кришка

Рисунок 2 - Герметизовані вводи у металевому корпусі герметизованого конденсатора

Іншим елементом ізоляції, що часто зустрічається в дискретних напівпровідникових приладах, є скляне намисто, що ізолює металеві виводи приладу від фланця корпуса, на якому розташовується напівпровідниковий кристал з **p-n**-переходами. Складні намиста виготовляють із капілярів, нарізаних у вигляді трубок і кілець певних розмірів. Звичайно як матеріал таких прохідних ізоляторів використовують лужне силікатне скло.



1 - скляні ізолятори; 2 - шар впеченого срібла; 3- металева кришка

Рисунок 2 - Герметизовані вводи у металевому корпусі герметизованого конденсатора

- **Лазерні стекла** використовують як робоче тіло у твердотільних лазерах. Генеруючими центрами є активні іони, рівномірно розподілені в діелектричній прозорій матриці. У практиці найбільш часто застосовують баритовий крон ($\text{BaO-K}_2\text{O-SiO}_2$), активований іонами неодиму Nd^{3+}
- Скловолокно виготовляють з розплавленого лужного алюмосилікатного, безлугового або малолугового алюмоборо-силікатного скла. Тонкі скляні волокна (діаметром 4...7 мкм) мають настільки високу гнучкість, що можуть оброблятися способами текстильної технології. Зі скляних ниток, скручених з окремих волокон, виготовляють скляні тканини, стрічки й шланги. Перевагами скляної волоконистої ізоляції перед ізоляцією з органічних волокон є висока нагрівостійкість, значна механічна міцність, відносно мала гігроскопічність і хороші електроізоляційні властивості.
- Для передачі світла між джерелом і приймачем випромінювання використовують світловоди - тонкі скляні волокна. Окремі волокна можуть бути з'єднані у світлові кабелі (джгути) із внутрішніми міжволоконними світлоізолючими покриттями. Сукупність методів і засобів передачі світлової інформації за допомогою найтонших волокон одержала назву волоконної оптики, що є важливою складовою частиною оптоелектроніки.
- Волоконні пристрої (рис.3) відрізняються компактністю й надійністю. З їхньою допомогою передача зображення можлива по скривленому шляху. Істотним моментом є скритність передачі інформації й висока перешкодозахищеність оптичного каналу зв'язку. Світловоди служать напрямними системами - каналізують світло від джерела до приймача інформації за рахунок ефекту багаторазового повного внутрішнього відбиття.

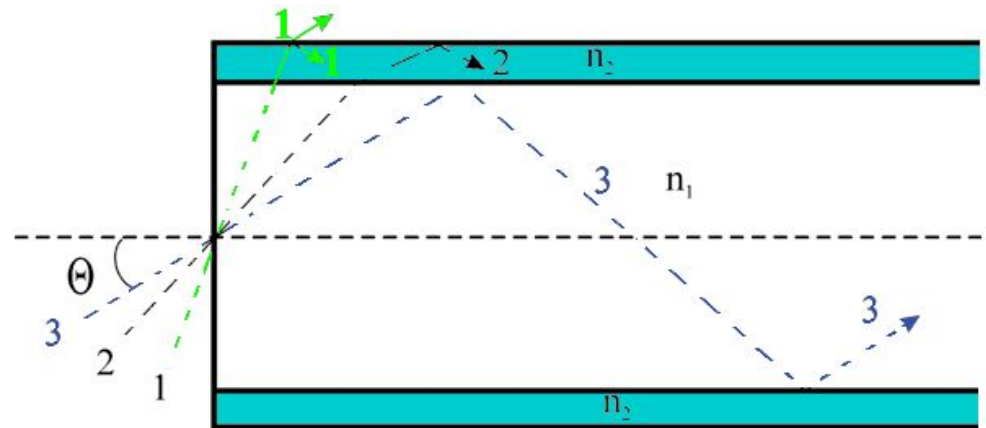
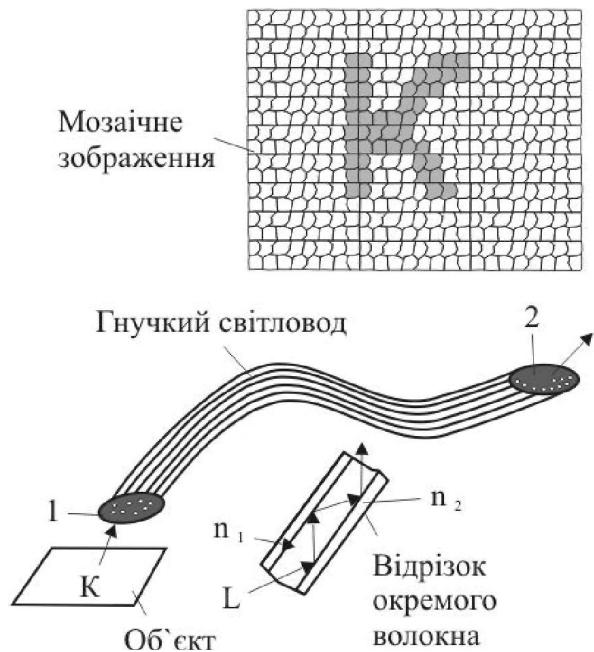


Рисунок 3 - (а)Принцип дії світловоду (б) Для передачі електромагнітної енергії по световоду використовується відоме явище повного внутрішнього відбиття на границі розділу двох діелектричних середовищ. Різниця показників заломлення на границі «серцевина - оболонка» зазвичай становить 1-0,1%. Крім того, оболонка захищає світло, яке поширюється по серцевині, від будь-яких зовнішніх впливів і перешкод. Залежно від величини кута θ , який утворюють з віссю промені, що виходять з точкового джерела в центрі торця світловода, виникають промені випромінювання **1**, промені оболонки **2** і промені серцевини **3**. Світлові хвилі, які утворюються спрямованими променями, багаторазово відбиваючись від кордону "серцевина - оболонка", накладаються самі на себе і утворюють направляються хвилі (моди) (б)

- За допомогою волоконних джгутів легко здійснити перетворення оптичного зображення, його кодування й дешифрування. Світлові кабелі з волокон можуть підсилювати освітленість об'єктів за рахунок концентрації світлового потоку, зменшувати або збільшувати зображення.
- Спеціальні технологічні прийоми (осадження плівок на підкладку, іонне легування, іонний обмін) дозволяють виготовити плоскі світловоди, які є основою оптичних інтегральних схем.
- **7. Ситали**
- Ситали - це склокристалічні матеріали, що виготовляють шляхом стимульованої кристалізації стекол спеціально підбраного складу. Вони займають проміжне положення між звичайними стеклами й керамікою. Ситали відрізняються від стекол тим, що в основному мають кристалічну будову, а від кераміки - значно меншим розміром кристалічних зерен. Ситали мають підвищену механічну міцність, можуть мати як дуже маленький, так і великий коефіцієнт лінійного розширення, високу теплопровідність і задовільні електричні характеристики (табл. 3).
- Діелектричні втрати в ситалах визначаються властивостями залишкової склоподібної фази. Ситали досить нагрівостійкі. Механічна міцність їх мало змінюється при нагріванні до температури 700...800 °С. Деякі ситали мають високу хімічну стійкість до дії сильних кислот (крім HF) і лугів. Доступність сировини й проста технологія забезпечують невисоку вартість виробів.
- Ситали широко використовують як підкладки гібридних інтегральних мікросхем і дискретних пасивних елементів (наприклад, тонкоплівкові резистори), деталей НВЧ-приладів і деяких типів електронних ламп.

Таблиця 3 - Властивості ситалів

Властивість	Значення
Густина, МгмЗ	2,3...2,8
Водопоглинання, %	0,01
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, К-1	(12.....120) ·10-7
Питома теплопровідність, Вт·м-1·К-1	0,8...2,5
Температура текучості, °С	750...1350
Границя міцності при вигині, МПа	50...260
Питомий об'ємний опір, Ом·м	108....1012
Електрична міцність, МВ·м	25...75
Тангенс кута діелектричних втрат при 106 Гц	(10....800)·10-4

• 8. Кераміка

- Під керамікою розуміють велику групу діелектриків з різноманітними властивостями, об'єднаних спільністю технологічного циклу. При виготовленні з них виробів потрібен високотемпературний випал.
- В сучасній радіоелектроніці використовують керамічні діелектрики, яким властиві висока нагрівостійкість, мала гігроскопічність, хороші електричні характеристики при достатній механічній міцності, стабільність характеристик і надійність, стійкість до впливу випромінювання високої енергії та ураженню пліснявою й ушкодженню комахами. Сировина для виробництва основних радіокерамічних виробів є доступною й дешевою. Перевагою кераміки є можливість досягнення заздалегідь заданих характеристик шляхом зміни складу й технології виробництва.
- Керамічні матеріали, що належать до діелектриків, за технічним призначенням можна підрозділити на установочні й конденсаторні.
- **Установочну кераміку** застосовують для виготовлення різного роду ізоляторів і конструкційних деталей опорних, прохідних, підвісних, антенних ізоляторів радіоприладів, підкладок інтегральних мікросхем, лампових панелей, внутрішньолампових ізоляторів, корпусів резисторів, каркасів індуктивних котушок, основи електричних печей і ін. Крім того, з кераміки виготовляють понад 50 % усіх конденсаторів.
- За електричними властивостями установочну й конденсаторну кераміку підрозділяють на низькочастотну й високочастотну.
- **Ізоляторний фарфор** характеризується високими електричною й механічною міцністю та густиною. Але високі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta \sim 10^{-2}$) обмежують його використання низькими частотами.
- **Радіофарфор** відрізняється великою пластичністю маси, що дозволяє виготовляти з нього як дрібні, так і великогабаритні вироби.

- **Ультрафарфор** є високочастотним діелектриком, у якому поєднуються низькі діелектричні втрати з високою механічною міцністю й задовільними для промислового виробництва технологічними параметрами.
- **Корундова кераміка** (алюмініоксид) має низькі діелектричні втрати в діапазоні радіочастот і при підвищених температурах, нагрівостійкість до 1600 °С, а також велику механічну міцність й високу питому теплопровідність - в 10...20 разів вище, ніж в ізоляторного фарфора. Однак вона є нетехнологічною, має велику абразивність, непластична, відрізняється високою температурою спікання (до 1750 °С). Використовується в якості вакуумгерметичних ізоляторів у корпусах напівпровідникових приладів і підкладок інтегральних мікросхем, а також як внутрішньолампові ізолятори з пористою структурою.
- Різновидом алюмініоксиду є **полікор**, що має особливо щільну структуру, є прозорим. Його застосовують для виготовлення колб спеціальних джерел світла та для осадження пасивних елементів гібридних інтегральних мікросхем.
- Істотною перевагою керамічних підкладок у порівнянні зі скляними й ситаловими є їхня висока теплопровідність, що визначає припустимі значення розсіюваної електричної потужності. Найбільш високу теплопровідність [200.. .250 Вт/(м · К)] має **брокерит** - кераміка на основі окису берилія (95...99 % BeO). Її теплопровідність в 200...250 разів перевищує теплопровідність стекел і ситалів. До того ж вона має високі електричні параметри: $\rho = 10^{16}$ Ом · м, $\text{tg}\delta \leq 3 \cdot 10^{-4}$ (на частоті 1 МГц). Металізація виробів із брокериту забезпечує одержання вакуумних спаїв кераміки з міддю й коваром. Брокеритову кераміку застосовують як підкладки для інтегральних мікросхем, в потужних приладах НВЧ.
- Недоліком цього матеріалу є токсичність порошкоподібного BeO, що вимагає дотримання строгих мір техніки безпеки на всіх етапах технологічного циклу виготовлення керамічних виробів.

- **Конденсаторна кераміка** може бути з підвищеним ($\epsilon = 10 \dots 30$) і високим ($\epsilon > 900$) значеннями діелектричної проникності. У першому випадку при частоті 1 МГц $\text{tg}\delta \leq 0,0006$, тобто кераміка належить до високочастотних діелектриків, у другому - при частоті 1000 Гц $\text{tg}\delta = 0,002 \dots 0,025$, і таку кераміку відносять до низькочастотних діелектриків.
- Конденсаторну кераміку використовують для виробництва низькочастотних і високочастотних конденсаторів відповідно низької й високої напруги.
- Спеціальними матеріалами для високочастотних конденсаторів є **тиконди** - кераміки на основі рутилу (TiO_2), перовскиту (CaTiO_3), титанату стронцію (SrTiO_3).
- Основа низькочастотної конденсаторної кераміки - титанат барію BaTiO_3 і тверді розчини із сегнетоелектричними властивостями. Завдяки властивості сегнетоелектрикам доменній поляризації конденсаторна сегнетокераміка має досить високу діелектричну проникність ($\epsilon = 900 \dots 8000$), значення якої однак температурно нестабільне й залежить також від частоти й напруженості електричного поля.
- **9 Активні діелектрики**
- Активними називають діелектрики, властивостями яких можна управляти за допомогою зовнішніх енергетичних впливів і використовувати ці впливи для створення функціональних елементів електроніки.
- Активні діелектрики дозволяють здійснити генерацію, посилення, модуляцію електричних і оптичних сигналів, запам'ятовування або перетворення інформації. З переходом до функціональної електроніки роль і значення активних матеріалів при рішенні найважливіших наукових і технічних завдань безупинно зростають. До числа активних діелектриків відносять сегнето-, $\text{p}'\epsilon\text{зо}$ -і піроелектрики; електрети; матеріали квантової електроніки; рідкі кристали; електро-, магніто- і акустооптичні матеріали; діелектричні кристали з нелінійними оптичними властивостями й ін.

- Властивості активних діелектриків можуть мати не тільки тверді, але також рідкі й навіть газоподібні речовини (наприклад, активне середовище газових лазерів). За хімічним складом це можуть бути органічні й неорганічні матеріали. За будовою й властивостями їх можна поділити на кристалічні й аморфні, полярні й неполярні діелектрики. Ряд матеріалів проявляє свою активність лише завдяки наявності в них спонтанної або стійкої залишкової поляризації. Строга класифікація активних діелектриків, що охоплює багато ознак цих матеріалів, є складною, різкої границі між активними й пасивними діелектриками не існує. Той самий матеріал у різних умовах його експлуатації може виконувати або пасивні функції ізолятора чи конденсатора, або активні функції управляючого або перетворюючого елемента.
- У більшості випадків активні діелектрики класифікують за родом фізичних ефектів, які можна використати для керування властивостями матеріалів, хоча така класифікація і не дозволяє чітко відокремити одну групу матеріалів від іншої. Наприклад, сегнетоелектрики поєднують у собі властивості п'єзо- і піроелектриків, електрооптичних і нелінійно-оптичних матеріалів.
- **9.1 Сегнетоелектрики**
- Сегнетоелектриками називають речовини, що мають **спонтанну поляризацію**, напрямок якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля. При відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики, як правило, мають доменну структуру (рис. 4).
- Причиною сегнетоелектричних властивостей є мимовільна (спонтанна) поляризація, що виникає під дією особливо сильного взаємодії між частинками, що утворюють речовину.
- Домени є макроскопічними областями, що мають спонтанну поляризацію, яка виникає під впливом внутрішніх процесів у діелектрику. Напрямок електричних моментів у різних доменах різний. Тому сумарна поляризованість зразка в цілому може дорівнювати нулю.

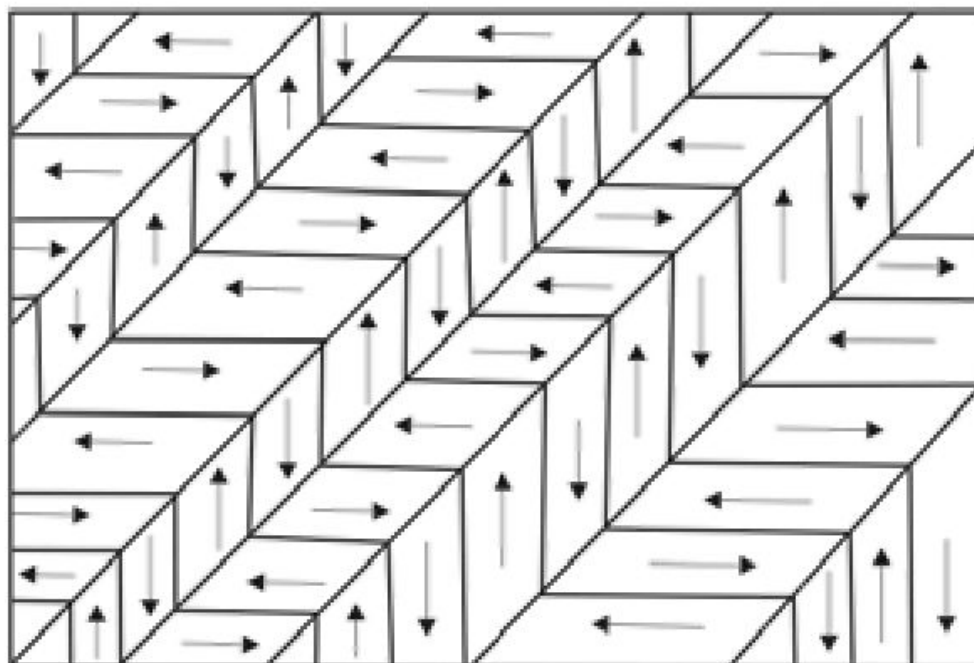
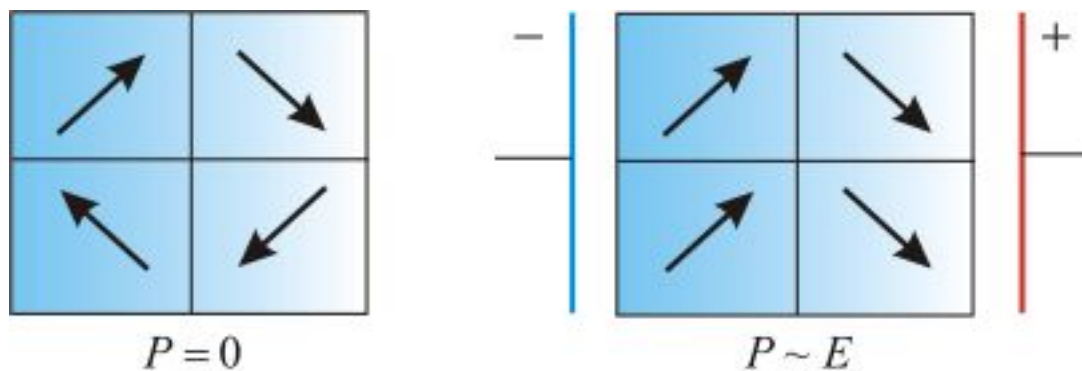


Рисунок 4 - Схема розташування доменів у кристалі титанату барію тетрагональної модифікації

- Кристал, що має малі розміри, може складатися лише з одного домена. Однак великі зразки завжди розбиваються на безліч доменів, оскільки однодомений стан енергетично невигідний. Розбивка на домени зменшує електростатичну енергію сегнетоелектрика. Встановлено, що лінійні розміри доменів $10^{-4} \dots 10^{-1}$ см
- Зовнішнє електричне поле змінює напрямки електричних моментів доменів, що створює ефект дуже сильної поляризації. Цим пояснюються властиві сегнетоелектрикам надвисокі значення діелектричної проникності (до сотень тисяч). Процес зсуву доменних границь викликає переорієнтацію вектора спонтанної поляризованості в напрямку зовнішнього електричного поля. Наслідком є нелінійна залежність вектора електричної індукції \mathbf{D} від напруженості електричного поля \mathbf{E} (рис. 4.14).

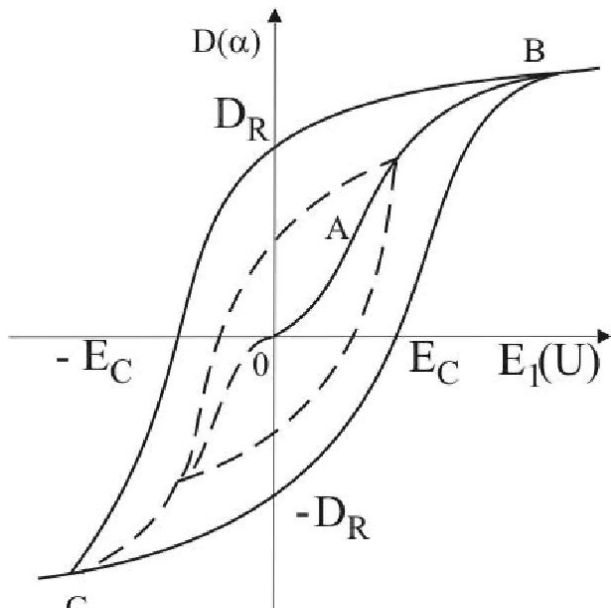


Рисунок 5 - Основна крива поляризації сегнетоелектрика й петля діелектричного гістерезису

- При впливі слабого електричного поля переважають процеси оборотного зсуву (флуктуації) доменних границь, зв'язок між $\square D$ і $\square E$ має приблизно лінійний характер (ділянка OA). В області більш сильних полів (ділянка AB) зсув доменних границь має необоротний характер. При напруженості поля, що відповідає точці B , всі домени виявляються орієнтованими по полю - стан технічного насичення. В монокристалах такий стан відповідає однодоменній структурі. Подальше деяке зростання індукції в сегнетоелектрику обумовлено процесами індукованої (тобто електронної й іонної) поляризації.
- Криву OAB називають основною кривою поляризації сегнетоелектрика. Якщо в поляризованому до насичення зразку зменшити напруженість поля до нуля, то індукція в нуль не повернеться, а прийме деяке залишкове значення D_r . При впливі полем протилежної полярності індукція швидко зменшується й при деякій напруженості поля змінює свій напрямок. Подальше збільшення напруженості поля знову переводить зразок у стан технічного насичення (точка C). Таким чином, переполяризація сегнетоелектрика в змінних полях супроводжується **діелектричним гістерезисом**. Напруженість поля E_c , при якій індукція проходить через нуль, називається **коерцитивною силою**.
- Діелектричний гістерезис обумовлений необоротним зсувом доменних границь під дією поля. Площа гістерезисної петлі пропорційна енергії, що розсіюється в діелектрику за один період. Внаслідок втрат на гістерезис сегнетоелектрики характеризуються досить великими діелектричними втратами, у типових випадках $tg\delta \sim 0,1$.
- **Статична діелектрична ϵ_{cm}** визначається по основній кривій поляризації сегнетоелектрика

$$\epsilon_{cm} = \frac{D}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \approx \frac{P}{\epsilon_0 E}.$$

Статична діелектрична ϵ_{cm}

$$\epsilon_{cm} = \frac{D}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} \approx \frac{P}{\epsilon_0 E}.$$

D - електрична індукція, E - напруженість електричного поля, P -поляризація

Ефективна діелектрична проникність ϵ_{ef}

$$\epsilon_{ef} = \frac{I}{\omega U}.$$

I -значення струму, U -діюча напруга , ω -кутова частота

- **Реверсивна діелектрична проникність ϵ_r** характеризує зміну поляризації сегнетоелектрика в змінному електричному полі при одночасному впливі постійного поля.
- **Ефективну діелектричну проникність ϵ_{ef}** , як і ефективну ємність конденсатора, визначають за діючим значенням струму I (несинусоїдального), що проходить у ланцюзі з нелінійним елементом при заданій діючій напрузі U з кутовою частотою ω :

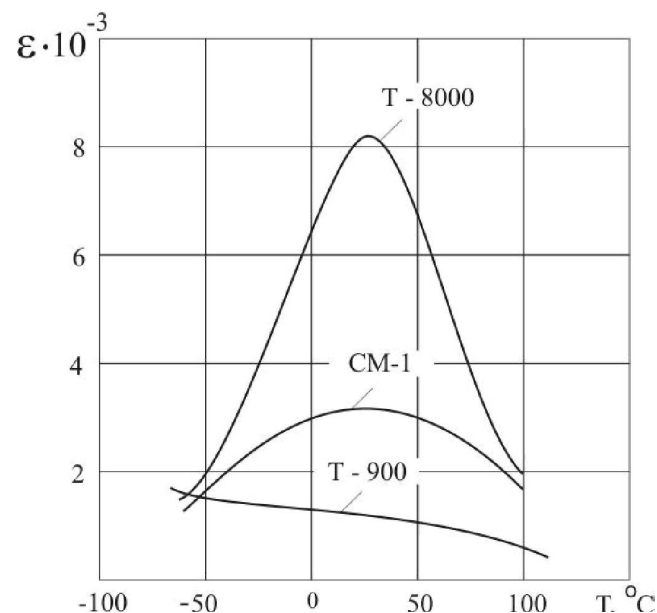
$$\epsilon_{ef} = \frac{I}{\omega U}.$$

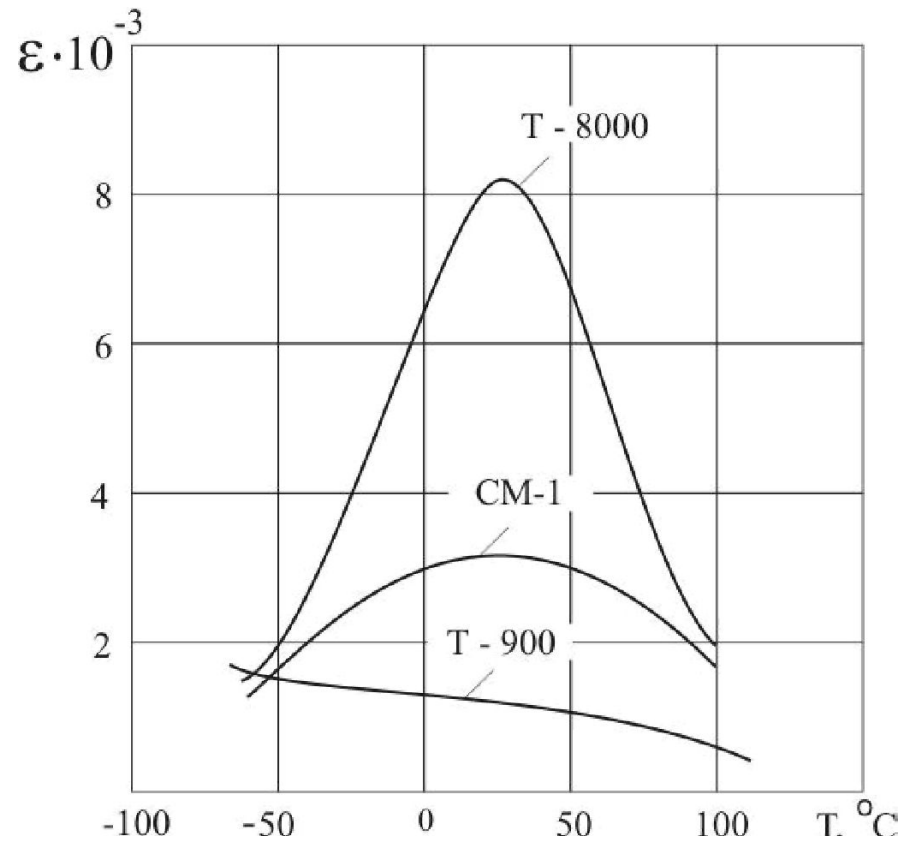
- Діелектричну проникність, вимірювану в дуже слабких електричних полях, називають **початковою**.
- Специфічні властивості сегнетоелектриків проявляються лише в певному діапазоні температур. У процесі нагрівання вище деякої температури відбувається розпад доменної структури й сегнетоелектрик переходить у параелектричний стан. Температуру T_k такого фазового переходу називають **сегнетоелектричною точкою Кюрі**. У точці Кюрі спонтанна поляризованість зникає, а діелектрична проникність досягає свого максимального значення. Перехід сегнетоелектрика в параелектричний стан супроводжується різким зменшенням $tg\delta$, оскільки зникають втрати на гістерезис. В деяких кристалах електричні моменти сусідніх елементарних комірок орієнтовані у взаємно протилежних напрямках. Такі речовини з антипаралельними електричними моментами називають **антисегнетоелектриками**. Вони також мають доменну будову, однак спонтанна поляризованість кожного домена дорівнює нулю. У параелектричному стані (тобто вище температури Кюрі) антисегнетоелектрики можуть мати високу діелектричну проникність. Прикладами антисегнетоелектриків є цирконат свинцю ($PbZrO_3$), ніобат натрію $NaNbO_3$, дигідрофосфат амонію ($NH_4H_2PO_4$).

- **Основні напрямки технічного застосування сегнетоелектриків:**
- 1) виготовлення малогабаритних низькочастотних конденсаторів з великою питомою ємністю; 2) використання матеріалів з великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів і інших керованих пристроїв; 3) використання сегнетоелементів у лічильно-обчислювальній техніці як комірки пам'яті; 4) використання кристалів сегнето- і антисегнетоелектриків для модуляції й перетворення лазерного випромінювання; 5) виготовлення п'єзоелектричних і пірозлектричних перетворювачів.
- Конденсаторна сегнетокераміка повинна мати найбільшу величину діелектричної проникності з малою залежністю від температури, незначні втрати, найменшу залежність ϵ і $\text{tg}\delta$ від напруженості електричного поля, високі значення питомого об'ємного й поверхневого опорів і електричної міцності.
- Приклади найбільш використовуваних видів конденсаторної сегнетокераміки наведені на рис.6.

T-900 - матеріал зі слабо вираженою залежністю $\epsilon(T)$; CM-1 -матеріал зі згладженою залежністю $\epsilon(T)$; T-8000 - матеріал з максимальним значенням ϵ

Рисунок 6 - Залежність діелектричної проникності ϵ конденсаторних сегнетокерамічних матеріалів від температури





T-900 - матеріал зі слабо вираженою залежністю $\epsilon(T)$; CM-1 - матеріал зі згладженою залежністю $\epsilon(T)$; T-8000 - матеріал з максимальним значенням ϵ

Рисунок 6 - Залежність діелектричної проникності ϵ конденсаторних сегнетокерамічних матеріалів від температури

- **Матеріали для варікондів** мають різко виражені нелінійні властивості; застосовуються для виготовлення нелінійних конденсаторів - варікондів. Основною кристалічною фазою в таких матеріалах є тверді розчини системи $Ba(Ti,Sn)O_3$ або $Pb(Ti,Zr,Sn)O_3$.
- **Сегнетоелектрики із ППГ**. Для запам'ятовувальних пристроїв необхідний матеріал з можливо більш прямокутною петлею гістерезису (ППГ), що характерно для монокристалів (наприклад, **тригліцинсульфату**). За відсутністю зовнішнього поля сегнетоелектрик із ППГ має два стійких стани, що відповідають різним напрямкам залишкової електричної індукції. Один із цих станів у запам'ятовувальній комірці означає зберігання одиниці, а інший - зберігання нуля. Подаючи зовнішню напругу різної полярності, сегнетоелектрик можна переводити з одного стану в інший. На цьому засновані запис, зчитування й стирання інформації. Зчитування інформації можна здійснити без її руйнування, наприклад, оптичним методом або виміром опору тонкої напівпровідникової плівки, нанесеної на поверхні сегнетоелектрика.
- **Електрооптичні кристали**. Кристали деяких сегнето- і антисегнетоелектриків мають сильно виражений електрооптичний ефект, під яким розуміють зміну показника переломлення світла в середовищі, викликану зовнішнім статичним електричним полем.
- Електрооптичні властивості сегнетоелектричних кристалів використовуються для модуляції лазерного випромінювання. Дія такого модулятора ґрунтується на залежності площини поляризації світлового променя, що проходить через кристал, від напруженості електричного поля, прикладеним до кристала.
- Різноманітні конструкції електрооптичних модуляторів світла створені на базі кристалів **ніобату літію** ($LiNbO_3$), **дігидрофосфату калію** (KH_2PO_4) і його дейтерієвого аналога KD_2PO_4 (**дідейтерофосфат калію**). Досить перспективне застосування в якості електрооптичного матеріалу прозорої сегнетокераміки системи ЦТСЛ - тверді розчини цирконату-титанату свинцю з окисом лантану.

- У сегнетоелектриках електрооптичний ефект підсилюється з наближенням до точки фазового переходу (точки Кюрі). Це дає можливість досягнення ефективної модуляції світла невеликими напругами, якщо підтримувати температуру кристала поблизу точки Кюрі.
- **Матеріали нелінійної оптики.** При впливі потужних світлових пучків, створених за допомогою лазерів, у багатьох сегнето- і п'єзосегнетоелектриках проявляється нелінійна поляризація середовища, тобто залежність показника заломлення від напруженості поля самої світлової хвилі. Нелінійність оптичних властивостей дозволяє здійснити генерацію гармонік лазерного випромінювання, змішування й перетворення частот оптичних сигналів, перетворення інфрачервоного випромінювання лазерів (звичайно з $\lambda=1,06$ мкм) у видиме світло. Високу ефективність такого перетворення забезпечують кристали KH_2PO_4 , LiNbO_3 , LiIO_3 (йодат літію), $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ і ін.
- **9.2 П'єзоелектрики**
- До п'єзоелектриків відносять діелектрики, які мають сильно виражений п'єзоелектричний ефект.

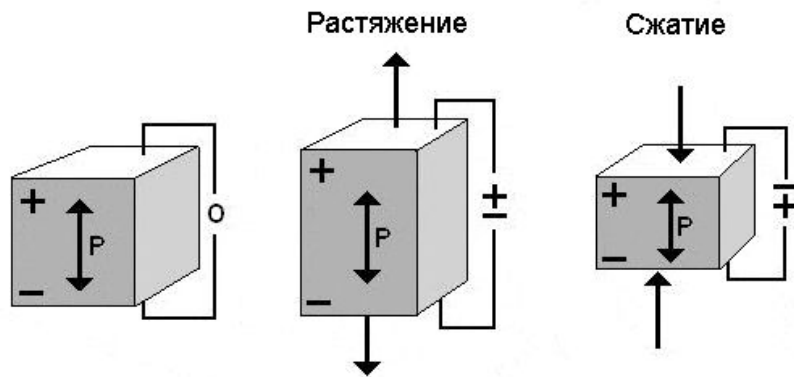


Рис.7 Прямий п'єзоелектричний ефект. **Зліва** - механічне напруження відсутня, електричний заряд на поверхнях не виникає. **У центрі** - розтягнення кристала, виникає заряд. **Праворуч** - стиск кристала, змінюється полярність заряду.

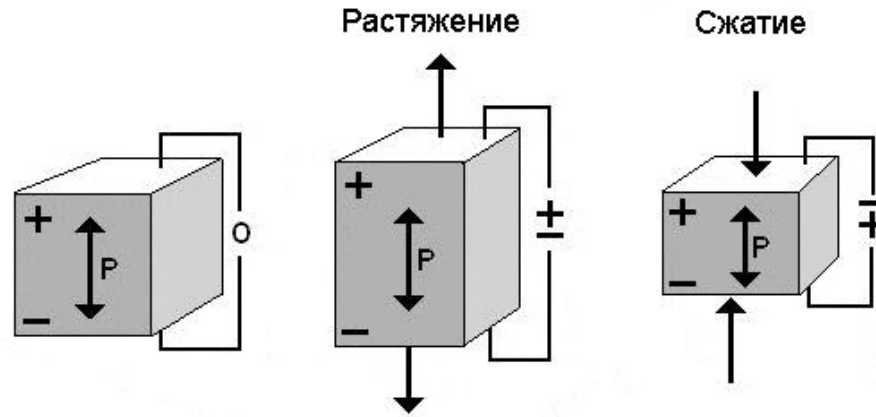


Рис.7 Прямий п'єзоелектричний ефект. **Зліва** - механічне напруга відсутня, електричний заряд на поверхнях не виникає. **У центрі** - розтягнення кристала, виникає заряд. **Праворуч** - стиск кристала, змінюється полярність заряду.

$$Q = d \cdot F; Q/S = d \cdot F/S = q_s = P = d \cdot \sigma,$$

де **Q** – заряд, Кл; **d** - п'єзомодуль, Кл/Н; **F** - сила, Н; **S** – площа, м²; **q_s** – заряд, що доводиться на одиницю площі, Кл/м²; **P** – поляризованість, Кл/м², **σ** - механічна напруга в перетині діелектрика, Н/м²

$$\Delta l/l = \delta = d \cdot E,$$

де **δ** - відносна деформація

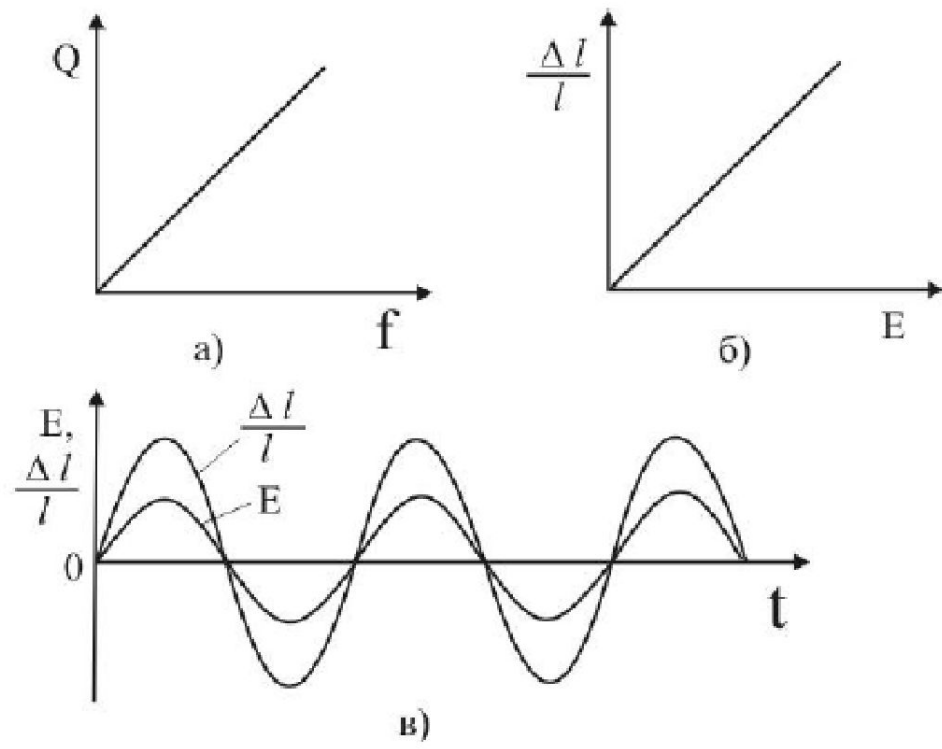
- **Прямим п'єзоелектричним ефектом** називають явище поляризації діелектрика під дією механічних напруг. Це явище було відкрито братами Кюрі в 1880 р. Виникаючий на кожній з поверхонь діелектрика електричний заряд змінюється за лінійним законом залежно від механічних зусиль (рис. 8,а):

$$Q = d \cdot F; Q/S = d \cdot F/S = q_s = P = d \cdot \sigma,$$

- де **Q** – заряд, Кл; **d** - п'єзомодуль, Кл/Н; **F** - сила, Н; **S** – площа, м²; **q_s** – заряд, що доводиться на одиницю площі, Кл/м²; **P** – поляризованість, Кл/м², **σ** - механічна напруга в перетині діелектрика, Н/м².
- П'єзомодуль **d** чисельно дорівнює заряду, що виникає на одиниці поверхні п'єзоелектрика при прикладенні до нього одиниці тиску. Значення п'єзомодуля використовуваних у практиці п'єзоелектриків ~ 10-10 Кл/Н.
- При зворотному п'єзоелектричному ефекті відбувається зміна розмірів діелектрика $\Delta l/l$ залежно від напруженості електричного поля **E** за лінійним законом (рис. 8,б):

$$\Delta l/l = \delta = d \cdot E,$$

- де **δ** - відносна деформація.



а - залежність електричного заряду від прикладеної механічної напруги; б - залежність розмірів діелектрика $\Delta l/l$ від напруженості електричного поля E ; в - деформації п'єзоелектрика під дією синусоїдального електричного поля
 Рисунок 8 - Закономірності при п'єзоелектричному ефекті в діелектриках

- В термодинаміці доводиться, що п'єзомодулі d прямого й зворотного п'єзофektів для того самого матеріалу рівні між собою.
- Рівняння (5) і (6) мають лише якісний характер. Реально механічна напруга є тензором другого рангу, що має у загальному випадку шість незалежних компонентів. П'єзомодуль, що встановлює зв'язок між вектором поляризації й механічною напругою, є тензором третього рангу. Він має 18 незалежних компонентів. Деформація п'єзоелектрика залежить від напрямку електричного поля й змінює знак при зміні напрямку поля. На рис. 8,в показано, що при прикладенні до п'єзоелектрика синусоїдального електричного поля в нього виникають синусоїдальні деформації тієї ж частоти.
- Відомо більше тисячі речовин, що мають п'єзоелектричні властивості, у тому числі - всі сегнетоелектрики. Однак практичне застосування в п'єзотехніці знаходить переважно монокристалічний **β -кварц** - одна з модифікацій двоокису кремнію, стійка до температури 573 °С. Вище цієї температури змінюється тип структури, і п'єзовластивості зникають.
- Плоскопаралельна полірована кварцова пластинка з електродами й тримачем є п'єзоелектричним резонатором, тобто коливальним контуром з певною резонансною частотою коливань. Перевагами кварцових резонаторів є малий $\text{tg}\delta$ і висока механічна добротність Q -106 ... 107 (тобто дуже слабкі механічні втрати). Це забезпечує високу частотну вибірковість кварцових резонаторів. Якщо в такому резонаторі збудити коливання на резонансній частоті, то їхнє загасання буде відбуватися протягом тривалого часу. Кварцовий п'єзоелемент, поставлений у вхідний ланцюг електричного генератора, нав'язує йому власну резонансну частоту.
- Завдяки високій добротності кварцові резонатори використовуються як фільтри з високою виборчою здатністю, а також для стабілізації й еталонування частоти генераторів (наприклад, у радіолокаційних станціях, в електронних годинниках і т.п.).

- Через обмежені запаси природного кварцу основні потреби п'єзотехніки задовольняються кристалами, штучно вирощуваними за гідротермальним методом. Крім кварцу в різних п'єзоперетворювачах застосовують кристали **сульфату літію** $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **сегнетової солі**, **дігідрофосфату амонію**, а також **ніобату** LiNbO_3 і **танталату літію** LiTaO_3 . Останні перевершують кварц за добротністю в діапазоні високих і надвисоких частот.
- Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал знаходить **поляризована сегнетоелектрична кераміка**. За своїми властивостями поляризований сегнетокерамічний зразок близький до одно доменного кристала, тобто має високу п'єзоактивність. Сегнетокераміку, призначену для використання в п'єзоелектричних перетворювачах, називають **п'єзокерамікою**. П'єзокераміка має перед монокристалами ту перевагу, що з неї можна виготовити активний елемент практично будь-якого розміру й будь-якої форми (наприклад, порожній циліндр, що є частиною гідролокатора). Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є тверді розчини PbZrO_3 - PbTiO_3 (**цирконат-титанат свинцю** - ЦТС). Ця кераміка широко використовується для створення потужних ультразвукових випромінювачів у широкому діапазоні частот для цілей гідроакустики, дефектоскопії, механічної обробки матеріалів. Такі ультразвукові генератори застосовуються також у хімічній промисловості для прискорення різних процесів і в напівпровідниковій технології для ефективного відмивання й знежирення напівпровідникових пластин за допомогою ультразвукової ванни. З п'єзокераміки виробляють малогабаритні мікрофони, телефони, гучномовці (високочастотні), слухові апарати, детонатори (для зброї), різні пристрої підпалювання в газових системах. П'єзокерамічні елементи можна використати як датчики тисків, деформацій, прискорень і вібрацій. Подвійне перетворення енергії (електричної в механічну й навпаки) покладено в основу роботи п'єзорезонансних фільтрів, ліній затримки й п'єзотрансформаторів.

- Крім кераміки ЦТС для виготовлення різних п'єзоелектричних перетворювачів застосовують керамічні матеріали на основі твердих розчинів $\text{BaNb}_2\text{O}_6\text{-PbNb}_2\text{O}_6$ і $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$. Останні розроблені спеціально для високочастотних перетворювачів (10...40 МГц).

- **9.3 Піроелектрики**

- Піроелектричним ефектом називають зміну спонтанної поляризованості діелектриків при зміні температури. Рівняння піроелектричного ефекту записують у вигляді

- $-d\mathbf{P}_{cn} = \mathbf{p} \cdot dT,$

- де \mathbf{P}_{cn} – вектор спонтанної поляризованості діелектрика, Кл/м² ; \mathbf{p} – вектор піроелектричного коефіцієнта, Кл/(м² · К).
- При незмінній температурі спонтанний електричний момент діелектрика скомпенсований вільними зарядами протилежного знака за рахунок процесів електропровідності або адсорбції заряджених частинок з навколишньої атмосфери. Зміна спонтанної поляризованості супроводжується звільненням деякого заряду на поверхні діелектрика, завдяки чому в замкнутому ланцюзі виникає електричний струм.
- Якість піроелектричного матеріалу характеризують параметром $R\mathbf{v} = \mathbf{p}/(\varepsilon \cdot C),$ де ε - діелектрична проникність; C - питома об'ємна теплоємність, Дж/(К · м³). Чим більше значення $R\mathbf{v}$, тим більшу різницю потенціалів можна одержати на зразку при одній і тій самій потужності, що поглинається.
- Піроелектричні властивості мають деякі лінійні діелектрики (наприклад, **турмалін, сульфат літію**) і всі сегнетоелектричні матеріали. Особливість лінійних піроелектриків полягає в тому, що в них, на відміну від сегнетоелектриків, напрямок спонтанної поляризованості не може змінюватися за допомогою зовнішнього електричного поля.

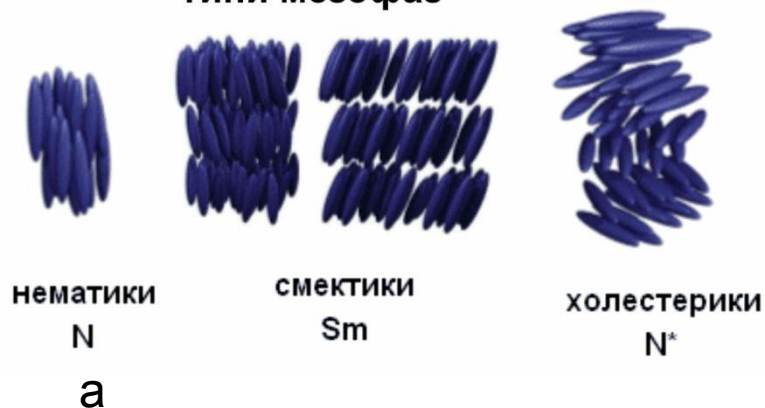
- Сегнетоелектрики проявляють піроелектричні властивості тільки в монодоменізованому стані, тобто при однаковій орієнтації спонтанної поляризованості всіх доменів. У полідоменному зразку сумарна поляризованість дорівнює нулю, і тому піроефект відсутній. Монодоменізація сегнетоелектрика здійснюється шляхом витримки його в постійному електричному полі при температурі трохи нижче точки Кюрі. Значний піроефект у сегнетоелектриках використовується для створення теплових датчиків і приймачів променистої енергії, призначених, зокрема, для реєстрації інфрачервоного й НВЧ випромінювання. Специфічною властивістю таких теплових фотоприймачів є відсутність вибіркості по спектрі випромінювання. Істотна перевага їх полягає в тому, що вони не вимагають охолодження при детектуванні випромінювання навіть у далекій інфрачервоній області спектра. Поряд із цим вони мають досить високу швидкодію (здатні працювати в частотному інтервалі до 10 МГц), однак за чутливістю уступають напівпровідниковим фотоприймачам.
- Максимальні значення піроелектричних коефіцієнтів мають сегнетоелектрики із точкою Кюрі, близькою до кімнатної температури: кристали **ніобату барію-стронцію** ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), у яких $\rho = (4 \dots 28) \cdot 10^{-4}$ Кл/(м² К). Однак через їхню високу діелектричну проникність чутливість по напрузі R_v виявляється незначною. Найбільш високі значення R_v ($8,5 \cdot 10^{-12}$ м/В) мають кристали **тригліцинсульфату** (ТГС). Цей матеріал широко використовується в низькочастотних детекторах випромінювання. Недоліком ТГС є його гігроскопічність, що обумовлює необхідність його спеціальної герметизації в практичних пристроях.
- Підвищеною чутливістю на високих частотах характеризуються кристали LiNbO_3 і LiTaO_3 , що відрізняються стабільністю піроелектричних властивостей. Завдяки високій температурі Кюрі вони не вимагають спеціальних прийомів закріплення монодоменізованого стану й можуть стійко працювати до температур порядку 500 °С.

- Піроелектричний ефект проявляється й у поляризованої сегнетокераміки, хоча її піроелектричні властивості помітно гірші, ніж у монокристалів. Для виготовлення фотоприймачів можна використовувати всі види п'єзокераміки, однак найбільш придатним матеріалом для цих цілей є кераміка ЦТСЛ.
- Піро- і п'єзоелектричні властивості виявлені в деяких полімерів, зокрема, у поляризованих плівок **полівініліденфториду** і **полівініліденхлориду**. Вони характеризуються простотою технології, невисокою вартістю, малою інерційністю піроефекта на високих частотах.
- **9.4 Електрети**
- **Електретом** називають тіло з діелектрика, що довгостроково зберігає поляризацію й електричне поле, яке воно створює в навколишньому просторі, тобто електрет є формальним електричним аналогом постійного магніту.
- Електрети, що виготовляють з охолодженого в сильному електричному полі розплаву полярних діелектриків (наприклад, пальмового воску й каніфолі) називають **термоелектретами**. Термоелектрети здатні створювати електричне поле в навколишньому просторі протягом багатьох місяців і навіть років.
- **Фотоелектрети** виготовляються з матеріалів, що мають фотоелектропровідність (сірка, сульфід кадмію й ін.), при одночасному впливі світла й електричного поля. Фотоелектрети можуть довгостроково зберігати заряди в темряві й швидко розряджаються на світлі.
- **Електроелектрети** утворюються при впливі на діелектрик тільки електричного поля без нагрівання або опромінення. Поверхнева густина зарядів може становити $10^{-6} \dots 10^{-4}$ Кл/м², а час життя - десятки років.
- Найбільше практичне застосування знаходять електрети на основі полімерних плівок (політетрафторетилен, полікарбонат і ін.). В умовах підвищеної вологості найбільш стабільними є електрети з політетрафторетилена. У перетворювачах звичайно застосовують полімерні плівки товщиною 3...20 мкм, металізовані з однієї сторони.

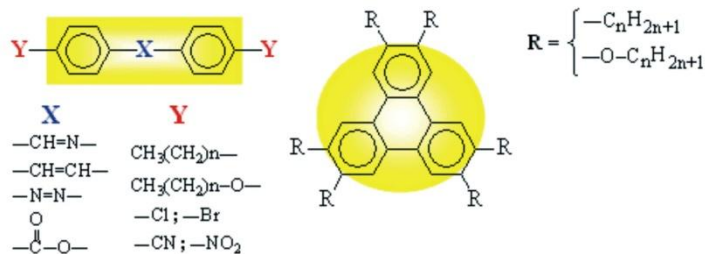
- Електрети можуть бути використані для виготовлення мікрофонів і телефонів, виміру механічних вібрацій, як пиловловлювачі, для дозиметрів радіації, вимірників атмосферного тиску й вологості, електрометрів, у клавішних обчислювальних машинах, в електрофотографії, в медичних сенсорах і т. д.
- **9.5 Рідкі кристали**
- Рідкими кристалами називають такі речовини, які перебувають у проміжному (мезоморфному) стані між ізотропною рідиною й твердим кристалічним тілом. З одного боку, вони мають плинність, здатність перебувати в краплевидному стані, а з іншого боку - для них характерна анізотропія властивостей, насамперед, оптична анізотропія. Сильна залежність властивостей рідких кристалів від зовнішніх факторів (температури, тиску, електричного поля й ін.) використовується при розробці індикаторних пристроїв.
- Рідиннокристалічний стан утворюють в основному органічні сполуки, наприклад, сполуки ароматичного ряду, молекули яких містять бензолні кільця. Якщо плоский шар рідкого кристала освітлювати білим світлом, то у відбитому світлі він буде здаватися забарвленим, причому колір може змінюватися залежно від кута спостереження.
- При зміні температури змінюється відстань між молекулярними шарами рідкого кристала, відповідно змінюється довжина хвилі λ_0 максимального розсіювання при заданому куті спостереження. В результаті виходить кольорний термометр, що знайшов різні застосування. Зміну кольорів текстури при зміні температури називають **термохромним ефектом**.
- За допомогою деяких рідиннокристалічних індикаторів можна зареєструвати зміни температури в тисячні частки градуса. Колірні термоіндикатори з успіхом застосовуються для цілей технічної й медичної діагностики. Вони дозволяють дуже просто відтворити картину теплового поля у вигляді кольорової діаграми. Цей же принцип використовується для візуалізації інфрачервоного випромінювання й полів НВЧ.

- Для управління світловим променем і для візуального відображення інформації використовують електрооптичні ефекти в деяких рідких кристалах. Як і в сегнетоелектриках, весь об'єм такого рідкого кристала розбивається на невеликі домени, що розрізняються напрямком переважної орієнтації, внаслідок чого виникає оптична неоднорідність середовища й спостерігається сильне розсіювання світла. Такий рідкий кристал у відбитому і проходячому світлі виглядає мутним. За електричними властивостями багато з рідких кристалів є полярними діелектриками з невисоким питомим опором ($\rho = 10^6 \dots 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$), значення якого можна легко регулювати розчиненням дисоціюючих іонних сполук. Властивості рідких кристалів використовуються в електрооптичних комірках для управління світловим потоком, для створення пристроїв відображення інформації. Для створення кольорових зображень у рідкі кристали вводять молекули барвника, спектр поглинання яких є функцією їхньої орієнтації щодо напрямку поляризації падаючого світла. Зовнішнє поле змінює статичну орієнтацію молекул, відповідно змінюється спектр поглинання лінійно поляризованого світла й обумовлений їм колірний контраст електрооптичної комірки. Індикаторні пристрої на рідких кристалах - це дисплеї, крупноформатні табло, цифрові індикатори для мікрокомп'ютерів, циферблати електронних годинників і цифрових вимірювальних приладів. Основними перевагами таких індикаторів є: а) хороший контраст при яскравому освітленні; б) низька споживана потужність; в) сумісність із інтегральними схемами за робочими параметрами і конструктивному виконанню; г) порівняльна простота виготовлення й низька вартість.
- Перевагою рідких кристалів є те, що для індикації використовується навколишнє світло, завдяки чому їхня споживана потужність значно менше, ніж в інших індикаторних пристроях і становить $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ Вт/см}^2$. Це на кілька порядків нижче, ніж у світлодіодах, порошкових і плівкових електролюмінофорах, а також у газорозрядних індикаторах. Принциповими недоліками пристроїв на рідких кристалах є невисока швидкодія, а також схильність до процесів електро- і фотохімічного старіння.

Рідки кристали Типи мезофаз



Приклади рідкокристалічних сполук



Мезогенний фрагмент - анізотрія форми
(палка, диск і т.д.)



б

Рисунок 9. Рідкі кристали. Типи мезофаз (а) та приклади рідких кристалів(б)

Текстури рідких кристалів

Нематична фаза

Смектична фаза

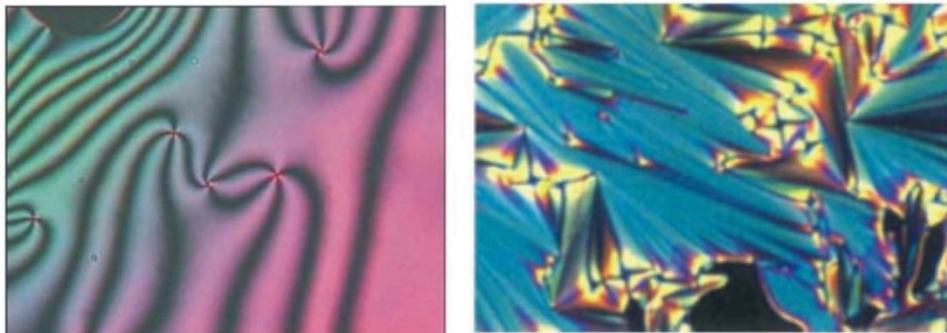


Рисунок 10. Текстури рідких кристалів

• 9.6 Матеріали для твердотільних лазерів

- Лазер (Light amplification by stimulated emission of radiation -laser) є джерелом оптичного когерентного випромінювання, що характеризується високою спрямованістю й великою густиною енергії.
- В основі принципу дії лазерів лежить відкрите А. Зйнштейном явище змушеного (стимульованого) випромінювання. Воно полягає в практично одночасному випускненні погоджених за частотою й напрямком електромагнітних хвиль (фотонів) величезною кількістю атомів (або молекул) під дією зовнішнього електромагнітного поля.
- Основними елементами лазерів на твердих діелектриках є активне середовище (робоче тіло), оптичний резонатор і система оптичного накачування. Активним середовищем служить кристалічна або скловидна матриця, у якій рівномірно розподілені активні іони (активатори люмінесценції).
- Всі процеси поглинання й випромінювання світла пов'язані з переходами електронів між рівнями активного іона; при цьому матриця відіграє пасивну роль. Спектр випромінювання лазера в основному визначається типом активного іона - найчастіше тривалентними іонами Nd^{3+} (табл. 4)
- Незважаючи на те, що матриця не бере участь у процесах генерації коливань, багато фізичних властивостей активного середовища визначаються саме матрицею.
- Одним з найбільш освоєних матеріалів лазерної техніки є **рубін** (табл. 4). Саме на рубіні в 1960 р. був створений перший твердотільний лазер.
- Рубінами називають кристали а-корунду (Al_2O_3), у яких частина іонів алюмінію заміщена іонами хрому - зі вмістом $Cr_2O_3 \sim 0,05$ мас. % (концентрація іонів хрому $1,6 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, рожеві рубіни), та більше 0,5 мас. % (червоний рубін). Чисті монокристали а-корунду оптично прозорі в діапазоні 0,17...6,5 мкм.

- Кристал рубіна має оптичну анізотропію, симетрія кристала - ромбоєдрична. Перевагами рубіна є високі механічна міцність і теплопровідність.
- Штучні кристали рубіна звичайно вирощують у печах за методом Вернейля. Високоякісні кристали рубіна можуть бути виготовлені за методом витягування з розплаву або за гідротермальним методом.
- Поряд з рубіном найважливішим матеріалом лазерної техніки є **ітрій-алюмінієвий гранат** (табл. 4), у кристалічній решітці якого частина іонів ітрія заміщена іонами неодиму (скорочений запис ІАГ:Nd³⁺). Низька гранична енергія збудження при кімнатній температурі, висока механічна міцність і висока теплопровідність дають можливість застосовувати цей матеріал у лазерах, що працюють у безперервному й високочастотному режимах. Досить важливі високі експлуатаційні характеристики ІАГ:Nd³⁺-лазерів - температурна й радіаційна стійкість. Кристали ІАГ оптично ізотропні й прозорі в спектральному діапазоні 0,2...4 мкм.
- Основні переваги **стекла** (табл. 4), використовуваних у лазерах, перед монокристалами полягають у їхній високій технологічності, оптичній однорідності, ізотропності властивостей. Зі скла порівняно легко виготовити однорідні стрижні великого розміру, що необхідно для досягнення високої вихідної потужності лазерного випромінювання. Однак стекла в порівнянні з монокристалами мають невисоку теплопровідність, що створює додаткові труднощі для здійснення безперервного режиму генерації. Тому лазери на склі краще підходять для генерації імпульсів з високою енергією випромінювання.
- Подвійне перетворення енергії (електрика - світло - когерентне випромінювання) практично виключає досягнення високого коефіцієнта корисної дії твердотільних лазерів, тим більше, що джерела накачування мають розмитий спектр і збудження активних іонів відбувається лише в невеликій частині цього спектра.

Таблиця 4 - Властивості матеріалів для твердотільних лазерів

Активний матеріал	Матриця	Активатор	Концентрація активатора, мол. %	λ генерації, мкм	Показник переломлення світла	К.к.д., %
Рубін	α - Al_2O_3	Cr^{3+}	0,03...0,05	0,694	1,76	1
Ітрій-алюмінієвий гранат з неодимом	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1...3	1,06	1,83	5...7
Алюмінат ітрію з неодимом	YAlO_3	Nd^{3+}	3	1,06	1,95	1
Натрій-тантан-молібдат з неодимом	$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$	Nd^{3+}	2	1,06	1,82	2,5
Флюорит з ціспрозієм	CaF_2	Dy^{2+}	0,02	2,36	1,42	2
Скло з неодимом	скло	Nd^{3+}	2...6	1,06	1,55	5...6

- Лазери знаходять застосування в системах оптичної локації, у телебаченні, голографії, інформаційно-вимірювальній техніці, у медицині. З їхньою допомогою здійснюється далекий космічний зв'язок. Широко поширена лазерна обробка оптично непрозорих матеріалів: імпульсне зварювання, плавлення, паяння, відпал, свердлення отворів, різання й ін.

- Питання для самоперевірки
- 1. Що називають поляризацією діелектрика? Які види поляризації можна вважати миттєвими, а які є вповільненими?
- 2. У чому полягає розходження між іонною й іонно-релаксаційною поляризаціями? Що розуміють під лінійними й нелінійними, полярними й неполярними діелектриками?
- 3. У яких одиницях вимірюють питомий об'ємний й питомий поверхневий опори діелектриків? Дайте визначення цим фізичним величинам.
- 5. Який механізм електропровідності твердих діелектриків? Як впливає температура на їхню питому провідність?
- 6. Що називають діелектричними втратами? Які механізми діелектричних втрат вам відомі?
- 7. У яких діелектриках і при яких умовах важливу роль відіграють втрати на іонізацію?
- 8. Чому ударна іонізація молекул газу в сильному електричному полі визначається головним чином електронами, а не іонами?
- 9. Які механізми пробою твердих діелектриків вам відомі? Які умови прояву кожного з них?
- 10. Яким чином можна класифікувати діелектрики за властивостями і технічному призначенню?
- 11. Чим розрізняються властивості лінійних і просторових полімерів?
- 12. Які полімери використовуються на високих частотах й чому?
- 13. Як і для яких цілей роблять вироби з композиційних пластмас?
- 14. Які види стекол знайшли найбільш широке застосування в електронній техніці й для яких цілей?

- 15. У чому подібність і розходження між ситалом і склом, для яких цілей ситали застосовуються?
- 16. Наведіть приклади установочних і конденсаторних керамічних діелектриків. Назвіть найбільш характерні області їхнього застосування.
- 17. Які діелектрики називають активними? У чому розходження вимог до активних і пасивних діелектриків?
- 18. Яка електрична впорядкованість властива сегнетоелектрикам?
- 19. Як пояснити діелектричний гістерезис і нелінійність залежності заряду від напруги в сегнетоелектриків?
- 20. Що називають сегнетоелектричною точкою Кюрі?
- 21. Назвіть найбільш важливі застосування сегнетоелектриків.
- 22. Що таке прямий і зворотний 'єзоефект? У яких діелектриках можна спостерігати ці явища?
- 23. У чому переваги п'єзокераміки перед монокристалічними п'єзоелектриками?
- 24. Що таке піроелектричний ефект? Як застосовуються піроелектрики?
- 25. Що таке електрети? Як вони використовуються?
- 26. В чому розходження між рідкою речовиною й «рідким кристалом»?
- 27. Для яких цілей застосовуються рідкі кристали в електронній техніці?
- 28. Які основні вимоги став лють до діелектрика як лазерного матеріала?
- 29. Які переваги та недоліки мають твердотільні лазери порівняно з напівпровідниковими?