

Materiale cu proprietăți speciale

Tehnologiile noi de realizare a dispozitivelor și circuitelor electronice implica utilizarea materialelor noi, care reprezintă structuri compuse ce folosesc substanțe cu proprietăți speciale, naturale sau sintetizate artificial. Caracterizarea acestor materiale, determinarea și optimizarea parametrilor de lucru constituie următoarea sarcină a cercetătorilor, după sinteza materialului, pentru a fi deschise domeniile de aplicații.

Exploatarea straturilor subțiri nano-metrice din materiale diferite în contact deschide perspective noi în caracterizarea fenomenologică a structurilor. Fenomene și proprietăți de material cunoscute cum ar fi: piezoelectricitatea, electro- și magneto-stricțiunea, fero- și paraelectricitatea, feroelasticitatea, magnetorezistența, piroelectricitatea capată valențe noi. Întalnim fenomene și efecte de material studiate recent, dintre care unele nu sunt încă pe deplin elucidate: magnetorezistența gigant (giant magnetoresistance, GMR), magnetorezistența colosală (colossal magnetoresistance, CMR), efectul de tunelare magnetorezistiv (tunnel magnetoresistance effect, TMR), magnetorezistența anizotropă (anisotropic magnetoresistance, AMR), fazele multiferoice (multiferroics) și efectul magnetoelectric (magnetoelectric effect, ME), etc. și problema rămâne deschisă.

Următoarele efecte de material stau la baza materialelor cu proprietăți speciale:

- **piezoelectric** - generează un potențial electric când i se aplică tensiuni mecanice; există și efectul invers
- **electrostrictiv** - își schimbă forma sub influența unui câmp electric aplicat; nu poate fi inversat
- **magnetostrictiv** - își schimbă forma când este aplicat un câmp magnetic; există și efectul invers: modificarea susceptivității magnetice când se aplică tensiune mecanică = Villari effect; efecte înrudite: Matteucci effect; Wiedemann effect
- **magnetorezistiv** - își schimbă valoarea rezistenței electrice când i se aplică un câmp magnetic;
- **feromagnetic** - la aplicarea unui câmp magnetic se magnetizează și rămâne magnetizat o perioadă după întreruperea câmpului
- **ferimagnetic**
- **antiferomagnetic**
- **paramagnetic**
- **electrorezistiv** – își modifică rezistența electrică la aplicarea unei tensiuni sau la trecerea unui curent prin probă
- **electret** - este un dielectric care are o sarcină electrică cvasi-permanentă (are sarcină în exces) sau polarizare de dipol (are dipoli orientați)
- **feroelectric** - prezintă un moment electric de dipol spontan, a cărui direcție poate fi rotită între două stări prin aplicarea unui câmp electric extern; sunt o variantă de electreți;
- **paraelectricitate** - o prezintă materialele care se polarizează când se aplică un câmp electric, fără să aibă dipoli electrici permanenți, ci prin polarizare electronică și ionică
- **feroelastic** - conține tensiune mecanică intrinsecă - dacă i se aplică o tensiune mecanică are loc o transformare de fază în material, într-o fază de egală stabilitate
- **piroelectric** - generează un potențial electric când sunt încălzite sau răcite
- **feroic** - numele generic dat feromagnetilor, feroelectricilor și feroelasticilor, care își modifică proprietățile fizice când are loc o tranziție de fază la o temperatură critică
- **multiferoic** - la care două sau mai multe caracteristici feroice sunt unite (se regăsesc) într-o singură fază

- **magnetoelectric** - are proprietati feroelectrice sau antiferoelectrice in combinatie cu proprietati fero sau antiferomagnetice, in aceeasi faza; un camp electric poate determina modificarea magnetizarii si un camp magnetic poate determina modificarea polarizarii

Efectul piezoelectric

Grecesul piezen, care inseamna a presa, sta la baza denumirii de piezoelectric, atribut care caracterizeaza un material capabil sa *genereze un potential electric ca raspuns a tensiunii mecanice aplicate*. Este unul dintre efectele reversibile, deoarece un material care prezinta efect piezoelectric direct va prezenta si efectul invers, care consta in producerea unei tensiuni mecanice in material cu modificarea dimensiunilor atunci cand un camp electric este aplicat.

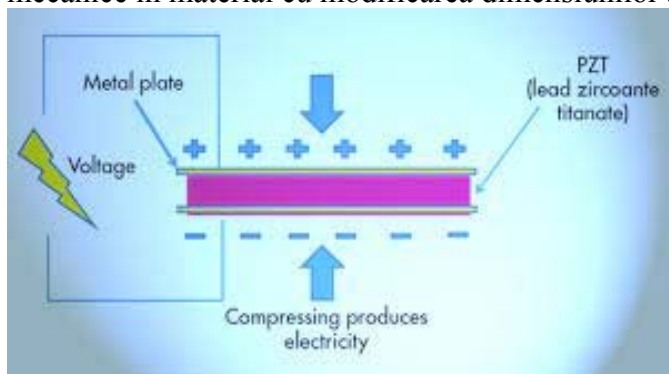


Fig. Efectul piezoelectric.

Materialele piezoelectrice se impart in doua categorii: cristale si ceramici. Naturale sau sintetizate de om, aceste materiale isi gasesc **aplicatii** in tehnologia de varf, dintre care mentionam: generarea si detectia sunetului, generarea de tensiuni inalte, realizarea condensatorilor ceramici multistrat, realizarea dispozitivelor de comanda piezoelectrice folosite la imprimantele cu jet de cerneala de utilizare industriala si la injectori de combustibil ai motoarelor Diesel, realizarea microbalantelor analitice si a focalizarii ultrafine la dispozitivele optice, aplicatii in tehnica instrumentatiei de rezolutie atomica la: microscopia cu scanare prin tunelare (scanning tunneling microscopy, STM), microscopul de forta atomica (atomic force microscope, AFM), analiza microtermica (microthermal analysis, MA), microscopia optica cu scanare in camp apropiat (Near Field Scanning Optical Microscopy, NSOM), etc.

Exemple de **materiale** care prezintă efect piezoelectric:

- **cristale naturale:** berlinitul (berlinita, AlPO_4); trestia de zahăr; cuarțul; sarea Rochelle; topazul; mineralele din grupul turmalinei; cristale sintetizate artificial: orto-fosfatul de galiu (GaPO_4) și langasitul ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) - cristale asemănătoare cuarțului;
- **ceramici sintetizate artificial:** familia ceramicilor cu structuri de tip perovskit sau bronzuri cu tungsten: titanatul de bariu (BaTiO_3) - care a fost prima ceramică piezoelectrică descoperită; titanatul de plumb (PbTiO_3); titanatul de plumb și zirconiu ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ $0 < x < 1$) - cunoscut ca PZT, care este cea mai utilizată ceramică piezoelectrică astăzi; niobatul de potasiu (KNbO_3); niobatul de litiu (LiNbO_3); tantalatul de litiu (LiTaO_3); tungstatul de sodiu (Na_xWO_3); $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$; $\text{Pb}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$;
- **Polimeri:** fluoridul de poliviniliden (Polyvinylidene fluoride, PVDF) - PVDF prezintă piezoelectricitate de câteva ori mai mare decât cuarțul. (Spre deosebire de ceramici, la care structura cristalină a materialului determină efectul piezoelectric, la polimeri moleculele împletite de tip lanț lung se atrag și se resping când se aplică un câmp electric.)
- solutia solida de titanat zirconat de plumb (PZT),

- soluțiile solide de relaxori feroelectrici și feroelectrici clasici având remarcabile proprietăți piezoelectrice $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT), respectiv $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT);
- perovskiti fără plumb, potențial piezoelectrice (de ex. $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_{3-x}\text{BaTiO}_3$ (NBT-BT $_x$), cu $x = 0.11$).

Efectul electrostrictiv

O clasă distinctă o reprezintă materialele electrostrictive, care își modifică forma la aplicarea unui câmp electric. Aceste materiale nu sunt piezoelectrice și nu posedă polarizare spontană.

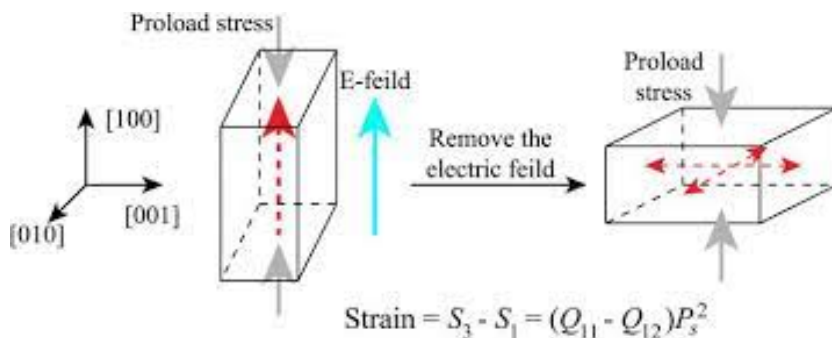


Fig. Efectul electrostrictiv.

Deși toți dielecții sunt electrostrictivi, prezintă interes doar **materialele** la care acest efect este deosebit de accentuat, cum ar fi:

- relaxorii feroelectrici (care au constante de electrostrictivitate deosebit de mari), dintre care cei mai cunoscuți sunt niobatul de plumb și magneziu ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PMN), soluția solidă de niobat de plumb și magneziu cu titanat de plumb ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, PMN-PT), titanatul zirconat de plumb și lantan ($\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, PLZT);

Relaxorii prezintă permitivitate electrică foarte mare ($\epsilon_r > 20\,000$), tranziții de fază feroelectric \rightarrow paraelectric difuze și o evoluție a tensiunii mecanice electrostrictive funcție de câmpul electric. Tensiunea mecanică variază pătratic cu câmpul electric pentru un material electrostrictiv și nu liniar ca în cazul piezoelectricilor. Pentru aplicații la traductoare, materialele electrostrictive trebuie să lucreze cu o polarizare cu tensiune continuă pentru a se induce comportarea piezoelectrică. Operarea sub o tensiune continuă se caracterizează prin coeficienți de cuplaj electromecanic și piezoelectric dependenți de câmp. De exemplu, materialele PMN-15, PMN-38 și PMN-85 au domeniul de temperaturi de lucru: $0 \div 30$, $10 \div 50$, respectiv $75 \div 95$ °C.

- ceramici electrostrictive utilizate la traductori (ex. PMN/PT/La (0.9/0.1/1%)), polimeri electroactivi (EAPs), elastomeri electrostrictivi (sau mușchi artificiali).

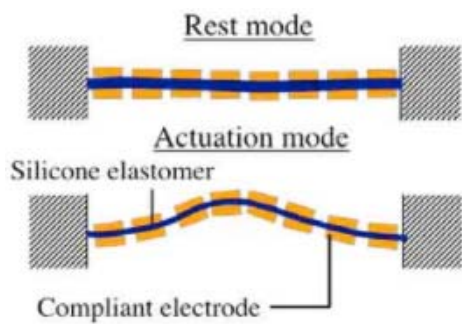


Fig. Actuator electrostrictiv

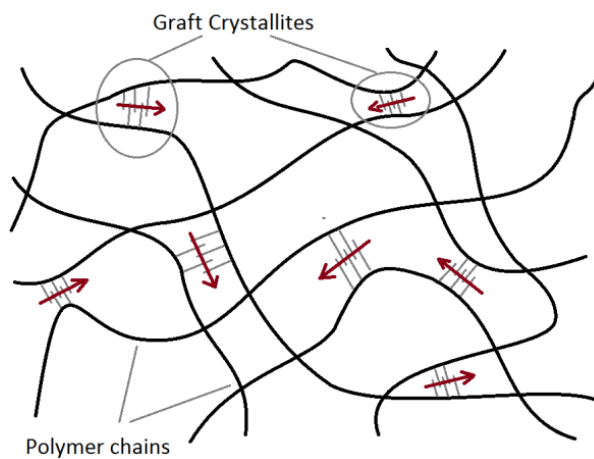


Fig. Elastomer grefat

Efectul magnetostrictiv

Magnetostricțiunea este proprietatea unor materiale feromagnetice de a-și schimba forma când sunt supuse unui câmp magnetic. A fost prima dată observat la o probă de Ni.

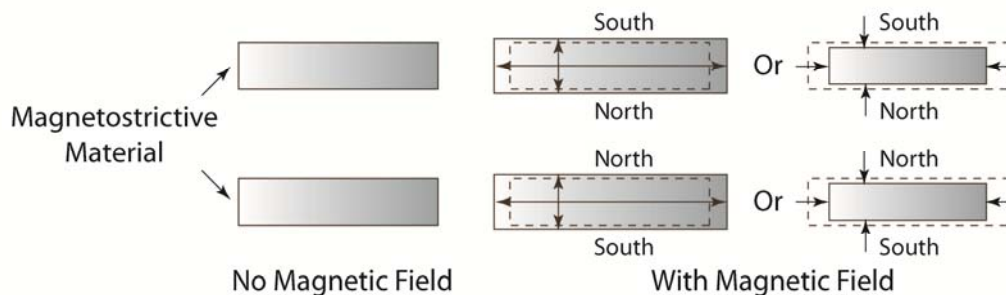


Fig. Efectul Magnetostrictiv.

Materialele feromagnetice au o structură internă alcătuită din domenii, fiecare domeniu având polarizare magnetică uniformă, diferită de a domeniului vecin. Când se aplică un câmp magnetic, pereții domeniilor se deplasează și domeniile se rotesc, ambele efecte cauzând o modificare a dimensiunilor materialului.

Efectul invers, adică modificarea susceptivității magnetice a unui material atunci când este suspus unei presiuni mecanice, se numește *efect Villari*.

Alte două efecte sunt legate de magnetostricțiune: *efectul Matteucci* care reprezintă crearea unei anizotropii elicoidale a susceptivității unui material magnetostrictiv atunci când este supus unui cuplu de forțe; *efectul Wiedemann* care reprezintă torsionarea acestor materiale (apariția unui cuplu de forțe în interior) atunci când li se aplică un câmp magnetic elicoidal (cu polarizare elicoidală). Efectul Villari invers constă în schimbarea semnului magnetostricțiunii fierului de la pozitiv la negativ atunci când este expus unui câmp magnetic de aproximativ 40000 A/m (500 Öersted). La magnetizarea unui material magnetic au loc modificări relative ale volumului foarte mici – de ordinul a 10^{-6} .

Aplicații: Materialele magnetostrictive pot converti energia magnetică în energie cinetică și invers, de aceea sunt utilizate la construcția actuatorilor și a senzorilor.

Materiale:

- Cobaltul prezintă cea mai mare magnetostricțiune la temperatura camerei pentru un element pur.
- Dintre aliaje, cea mai mare magnetostricțiune cunoscută este prezentată de Terfenolul D (Terfenol-D, Ter de la terbium, Fe de la fier, NOL de la Naval Ordnance Laboratory

și D de la dysprosium). Terfenol-D, $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$, prezintă magnetostricțiune mai mare decât Co la temperatura camerei și este materialul magnetostrictiv cel mai des folosit în inginerie.

Efectul magnetorezistiv

Să considerăm un curent electric care trece printr-un material cum ar fi fierul, de exemplu. Când acesta este plasat într-un câmp magnetic intens, rezistența sa scade sau crește cu câteva procente, funcție de orientarea probei în câmp – de aici magnetorezistența sau MR.

Există materialele care prezintă magnetorezistență semnificativă, *modificându-și rezistența cu câteva ordine de mărime în câmp magnetic aplicat*. Se exploatează structuri care au la bază straturile subțiri (thin film) nanometrice și efectele de material care le însoțesc. **Magnetorezistența gigant (GMR)** de exemplu, un efect descris cu ajutorul mecanicii cuantice, este observat la structurile compuse formate din straturi subțiri metalice alternante, feromagnetice și nemagnetice.

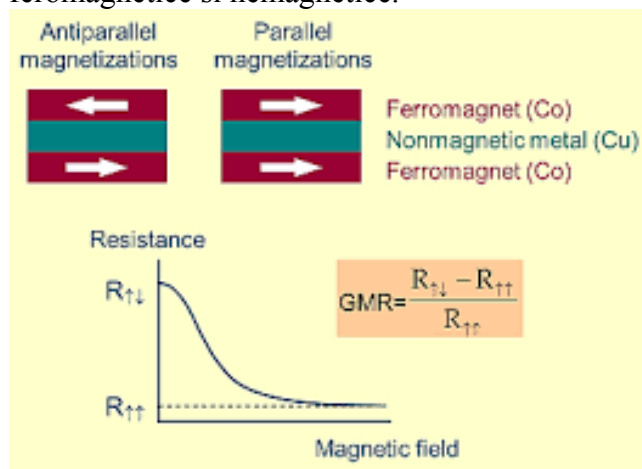


Fig. Magnetorezistența.

Dintre **aplicațiile** acestor straturi subțiri amintim stocarea magnetică de ultra-înaltă densitate, cu ajutorul dispozitivelor de tip memorie cu acces aleator magnetorezistiv (magnetoresistive random access memory, MRAM). Întâlnim mai multe valențe ale fenomenului: GMR multistrat, unde două sau mai multe straturi feromagnetice sunt separate de un strat foarte subțire (de circa 1 nm) nemagnetic; valva de spin GMR, unde două straturi feromagnetice sunt separate de un strat subțire (de circa 3 nm) nemagnetic, dar fără cuplaj RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) datorat interacțiunii electronilor de conducție ca în primul caz; GMR granular care are loc în precipitatul solid al unui material magnetic într-o matrice nemagnetică - efecte care sunt de asemenea de interes. Alte straturi subțiri le întâlnim în cazul efectului de tunelare magnetorezistiv (TMR), care are loc când două straturi feromagnetice sunt separate de un strat foarte subțire (de circa 1 nm) izolator și rezistența curentului de tunelare se modifică odată cu orientarea relativă a celor două straturi magnetice. În sfera de interes intră de asemenea straturile subțiri care prezintă efect de **magnetorezistență anizotropă (AMR)**, cum ar fi straturile subțiri feromagnetice de permalloy, cu **aplicații** în industria senzorilor ultrasensibili și la memoriile cu strat subțire cu accesare extrem de rapidă.

Magnetorezistența colosală (CMR) apare la oxizii de tip perovskit pe baza de mangan (de ex. la $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Ba$)), care își schimbă rezistența cu câteva ordine de mărime sub influența câmpului magnetic. Aceștia pot sta la baza dezvoltării de noi **aplicații** tehnologice cum ar fi: capurile de citire/scriere pentru stocare magnetică de înaltă capacitate și spintronica.

Alte fenomene înrudite: magnetorezistență anizotropă (anisotropic magnetoresistance, AMR).

Efectul feromagnetic

Feromagnetismul este definit ca fenomenul prin care unele materiale, cum ar fi fierul, atunci când sunt introduse în câmp magnetic extern *devin magnetizate și rămân magnetizate o perioadă după ce materialul este scos din câmp*.

Aliajele metalice feromagnetice cu constituenți care nu sunt feromagnetici în formă pură se numesc **aliaje Heusler**. Un aliaj Heusler este un aliaj metalic cu proprietăți feromagnetice bazat pe o fază Heusler. Fazele Heusler sunt intermetalice cu compoziție particulară și structura cristalină fcc. Ele sunt feromagnetice chiar dacă elementele componente nu sunt, ca rezultat al mecanismului de dublu-schimb (double-exchange mechanism) dintre ionii magnetici vecini, de obicei ioni de mangan care sunt așezați în centrul cubului într-un aliaj Heusler. Momentul magnetic apare de obicei aproape numai datorită atomului de mangan din aceste aliaje

Materiale:

- Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , Cu_2MnSn ,
- Ni_2MnAl , Ni_2MnIn , Ni_2MnSn , Ni_2MnSb
- Co_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGa , Co_2MnGe
- Pd_2MnAl , Pd_2MnIn , Pd_2MnSn , Pd_2MnSb

Efectul electrorezistiv

Electrorezistența (ER) reprezintă *modificarea rezistenței electrice la aplicarea unei tensiuni sau la trecerea unui curent prin probă*. Un material care se supune legii lui Ohm are electrorezistență nulă. Deci putem spune că, dacă un material prezintă electrorezistență, acesta este echivalent cu a spune este non-ohmic. Un material electrorezistiv are o caracteristică volt-amperică neliniară. O explicație primară a efectului ER este încălzirea prin efect Joule. Dacă considerăm un metal tipic, rezistența lui crește cu temperatura. Dacă se aplică o tensiune mare, se naște un curent mare, ducând la o disipare mare de căldură, ceea ce duce din nou la creșterea temperaturii, care duce la creșterea rezistenței, ceea ce înseamnă electrorezistență pozitivă. Pe de altă parte, un semiconductor care are un coeficient de temperatură negativ al rezistenței electrice, va prezenta ER negativă ca o consecință a încălzirii Joule. Încălzirea Joule este o sursă directă a efectului ER, dar există și mecanisme mult mai subtile care generează fenomenul.

Materiale:

- manganitele de lantan/calciu $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0-0.5$)
- diferite metale (Pt, Au, Ag, Al, Ti, Mg) asociate cu cristale de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ prezintă efect ER maxim pentru $x \sim 0.5$. Joncțiunile Schottky $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ prezintă caracteristici de comutare utile, ca și straturile subțiri de $\text{Pr}_{0.63}\text{Ca}_{0.37}\text{MnO}_3$ și $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ plasate între electrozi metalici; fenomenul se explică prin mecanismul de tranziție Mott sau prin migrarea electrochimică.
- $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$, care este dopat cu electroni, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$, $\text{Nd}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{R}_{0.67}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$, cât și manganitele dublu-strat $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Dacă fracțiunea x din $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ scade sub ~ 0.2 , starea de joasă temperatură este un izolator feromagnetic (FMI).

Prezintă interes efectul de comutare a electrorezistenței (electroresistance switching effect). S-au realizat joncțiuni cu tunelare feroelectrice (ferroelectric tunnel junctions, FTJs) în

care se realizează un contact între un strat feroelectric nanometric și electrozii metalici între care este plasat. Grosimea stratului feroelectric este suficient de mică a. î. să permită tunelarea electronilor. Efectele piezoelectric și de interfață cât și câmpul de depolarizare pot conduce la un efect de comutare al electrorezistenței gigant (giant electroresistance switching effect).

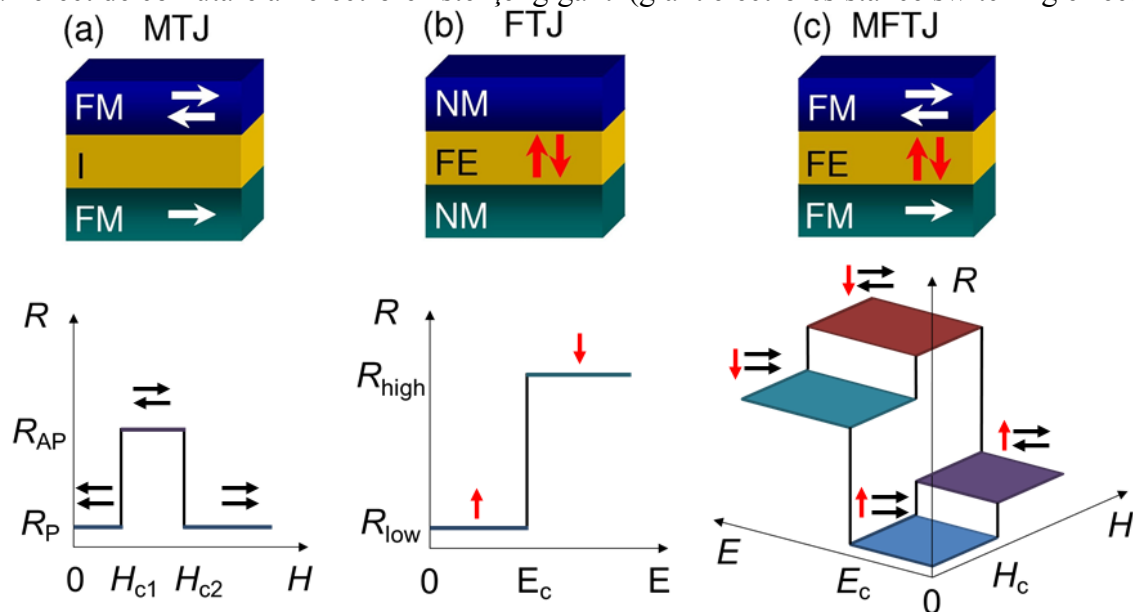


Fig. Jonctiunile cu tunelare magnetica, feroelectrică și multiferoică și variația rezistenței electrice a acestora cu câmpul magnetic și electric aplicat.

Mecanismul fizic care este responsabil de efectul electrorezistiv gigant (giant electroresistance effect, GER) la jonctiunile cu tunelare feroelectrică este modificarea profilului potențialului electrostatic $j(z)$ indus în urma inversării polarizației dielectrice P în feroelectric. Folosind un model care ia în considerație ecranarea sarcinilor de polarizare și procesul de tunelare directă prin bariera feroelectrică, se poate calcula modificarea conductanței de tunelare asociată cu comutarea polarizației în materialul feroelectric. Pentru electrozi de metal cu lungimi de ecranare foarte diferite se găsește că, conductanța poate varia cu câteva ordine de mărime, reflectând profilul diferit al potențialului străbătut de către electronii de transport, pentru cele două orientări diferite (opuse) ale polarizării. Rezultatele obținute sunt încurajatoare d.p.d.v. al posibilităților de folosire a jonctiunilor cu tunelare feroelectrică ca medii de stocare binară a datelor la memoriile cu acces aleator nevolatile.

Electreții:

Electretul este un material *dielectric care are o sarcină electrică sau polarizare de dipol cvasi-permanentă*. Un electret generează câmpuri electrice interne sau externe și reprezintă echivalentul electrostatic al unui magnet permanent.

Există două tipuri de electreți:

- electreți cu sarcină reală care conțin sarcină în exces de una sau ambele polarități, plasată:
 - pe suprafețele dielectricului (sarcină de suprafață)
 - în interiorul volumului dielectricului (sarcină spațială)
- electreți cu dipoli orientați care conțin dipoli aliniați. Materialele feroelectrice sunt o variantă a acestora.

Electreții cu sarcină spațială celulară care au sarcini bipolare interne la goluri dau naștere la o nouă clasă de materiale de tip electret, care imită feroelectricii, de aceea sunt

cunoscuți ca feroelectreți. Feroelectreții manifestă piezoelectricitate puternică, comparabilă cu materialele piezoelectrice ceramice.

Unele materiale dielectrice sunt capabile să se comporte în ambele moduri.

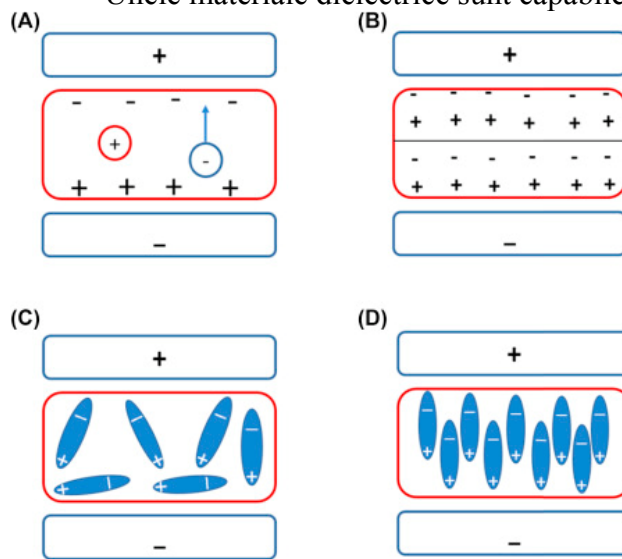


Fig. Tipuri de electreți

Materialie: Materialele de tip electret sunt destul de comune în natură. Cuarțul și alte forme de dioxid de siliciu, de exemplu, sunt electreți formați în mod natural. Astăzi, majoritatea electreților sunt făcuți din polimeri sintetici, de exemplu fluoropolimeri, polipropilenă, polietilenetereftalat, etc. Electreții cu sarcină reală conțin sarcini electrice în exces, pozitive, negative sau de ambele tipuri, în timp ce electreții cu dipoli orientați conțin dipoli aliniați. Câmpurile electrice interne sau externe cvasi-permanente create de electreți pot fi exploatate în diverse aplicații.

Electreții masivi pot fi preparați prin răcirea unui material dielectric potrivit în câmp electric intens, după ce acesta a fost încălzit peste temperatura sa de topire. Câmpul rezonează purtătorii de sarcină sau aliniaza dipolii în interiorul materialului. Când materialul este răcit, solidificarea îi face să rămână fixați pe poziție. Materialele folosite pentru obținerea electreților sunt de obicei diverse tipuri de ceară, polimeri sau rășini. Una din primele rețete a constat în 45% ceară de carnauba (de palmier brazilian), 45% rășină albă, și 10% ceară albă de albine, topite, amestecate împreună, și lăsate să se răcească într-un câmp electric static de câțiva kilovolt/cm. Efectul termo-dielectric asociat acestui proces a fost prima dată descris de cercetătorul brazilian Joaquim Costa Ribeiro.

Electreții pot fi fabricați și prin inserarea de sarcină negativă în exces într-un dielectric folosindu-se un accelerator de particule sau prin captarea sarcinilor pe sau în vecinătatea suprafeței folosindu-se descărcări Corona la tensiuni mari, proces denumit și încărcare Corona. Sarcina în exces din interiorul unui electret scade exponențial. Constanta de descreștere exponențială (valoarea exponentului) este funcție de permitivitatea electrică relativă a materialului și de rezistivitatea sa volumică. Materialele cu rezistivitate extrem de mare, cum ar fi teflonul, ar putea reține sarcina în exces pentru multe sute de ani. Majoritatea electreților din comerț sunt pe bază de fluoropolimeri (de exemplu teflon amorf) prelucrați sub formă de strat subțire.

Aplicații: Materialele de tip electret se folosesc la microfoanele cu electreți și la mașinile de copiat. Sunt de asemenea folosite în unele tipuri de filtre de aer, pentru colectarea electrostatică a particulelor de praf și în camerele cu ioni electreți pentru măsurarea radiației ionizate sau a emanațiilor (U.S. Patent 6,969,484 for "Manufacturing Method and Device for Electret Processed Product").

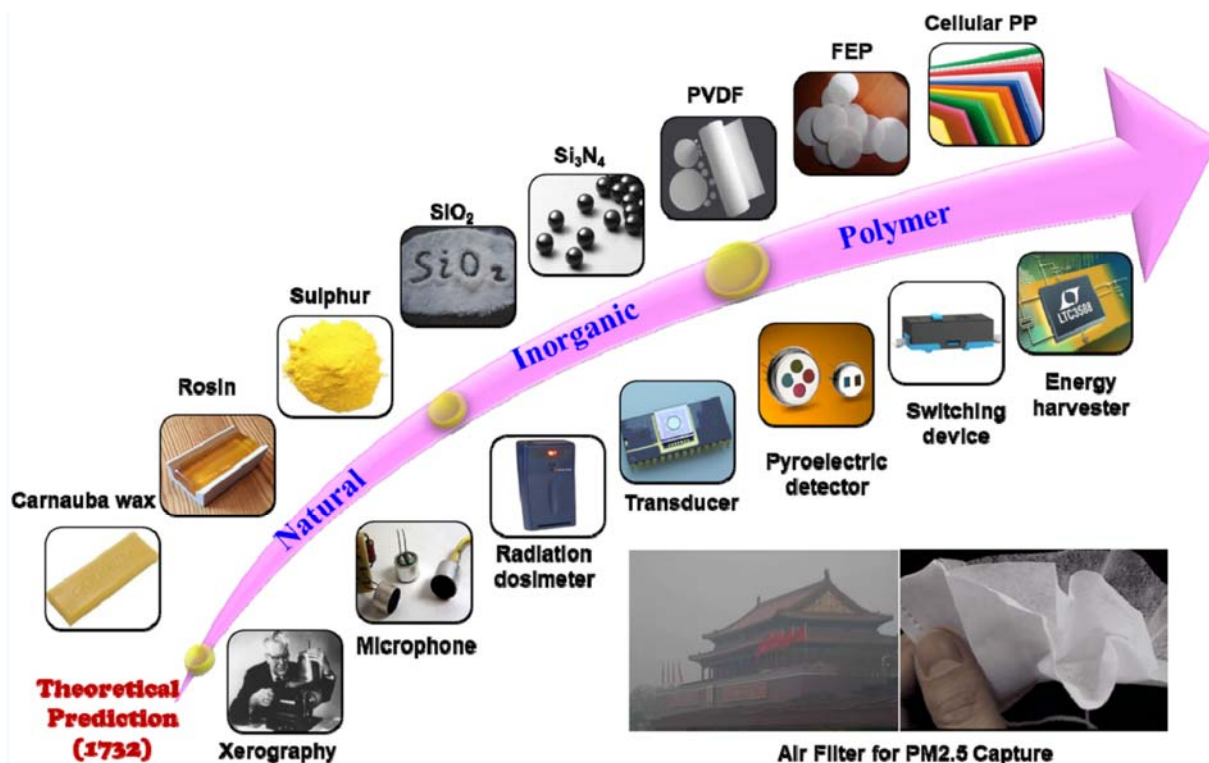


Fig. Aplicații ale electretilor

Efectul feroelectric

Feroelectricitatea este o proprietate fizică a materialelor prin care acestea prezintă *moment electric de dipol spontan, a cărui direcție poate fi comutată între stări echivalente prin aplicarea unui câmp electric extern*. Feroelectricii sunt materiale cheie în microelectronică.

Transformările de fază feroelectrice sunt adesea caracterizate ca fiind fie deplasative (se "deplasează" elementele rețelei) fie de tip ordine-dezordine, iar cel mai adesea transformările de fază au comportări care sunt de ambele tipuri. La titanatul de bariu, de exemplu, care este un feroelectric tipic cu tranziție de fază deplasativă, tranziția poate fi explicată ca o catastrofă de polarizare, la care dacă un ion este deplasat ușor din poziția de echilibru, forța generată de câmpurile electrice locale ale ionilor din cristal crește mai repede decât forțele de revenire elastice. Aceasta duce la o deplasare asimetrică a pozițiilor de echilibru ale ionilor și deci la apariția unui moment de dipol permanent. La titanatul de bariu, ionii care se deplasează sunt ionii de titan din interiorul octaedrului cu ioni de oxigen în vârfuri. La titanatul de plumb, care este un alt material feroelectric important, deși structura este mai degrabă similară cu titanatul de bariu, forța rezultantă care cauzează feroelectricitatea este mai complexă, interacțiunile dintre ionii de plumb și oxigen jucând de asemenea un rol important. La feroelectricii cu transformări de fază de tip ordine-dezordine există un moment de dipol în fiecare celulă unitate, dar la temperaturi înalte aceste momente sunt pe direcții aleatoare. Odată cu scăderea temperaturii și trecerea prin tranziția de fază, dipolii se ordonează, toți plasându-se pe aceeași direcție în interiorul unui domeniu.

Un **material** feroelectric important în aplicații este titanatul zirconat de plumb (PZT), care este alături de soluția solidă formată între titanatul de plumb feroelectric și zirconatul de plumb anti-feroelectric. Pentru diferite aplicații se folosesc diferite compoziții; pentru memorii se folosesc soluții cu concentrații mai mari de titanat de plumb, iar la aplicațiile piezoelectrice unde sunt necesari coeficienți piezoelectrice divergenți, asociați cu granițele de

fază morfotropică*, compozițiile sunt aproape de 50/50 %. Cristalele feroelectrice prezintă adesea câteva temperaturi de tranziție și histerezis de structura a domeniilor, în mai mare masura decât cristalele feromagnetice. Natura tranzițiilor de fază în unele cristale feroelectrice nu este elucidată încă pe deplin.

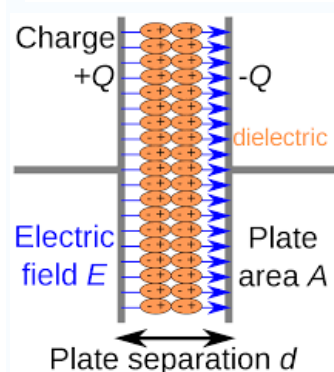
Efectul feroelectric este util și în fizica cristalelor lichide prin incorporarea unui dopant chiral într-o matrice smectic C achirală. Aceste cristale lichide prezintă efectul Clark-Lagerwall, care se manifesta prin trecerea dintr-o stare bistabilă în alta prin schimbarea direcției câmpului electric.

Aplicații. Proprietățile lor dielectrice excelente îi fac foarte potriviți pentru componente electronice cum ar fi condensatori, filtre, etc. Feroelectricii nu trebuie confundați cu electreții, în care starea de polarizare este numai metastabilă. Prin plasarea unui material feroelectric între două plăci conductoare se formează un condensator feroelectric. Condensatorii feroelectrici au proprietăți dielectrice neliniare și adesea au permitivitate electrică foarte mare, în special când se apropie de temperatura lor de tranziție de fază. Faptul că dipolii electrici interni pot fi forțați să-și schimbe direcția prin aplicarea unei tensiuni externe face să apară un histerezis pe curba polarizării funcție de tensiune a condensatorului. În acest caz, polarizația este definită ca raportul dintre sarcina totală stocată pe plăcile condensatorului și aria plăcilor.

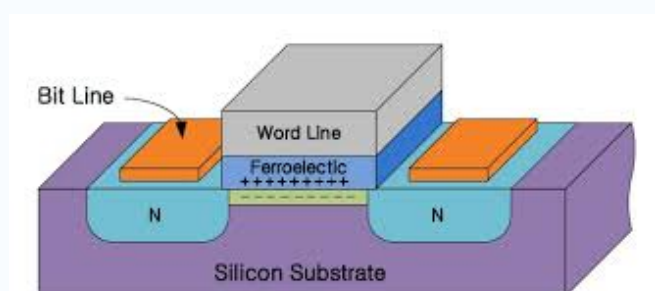
Condensatorii feroelectrici se folosesc la dispozitivele medicale cu ultrasunete (condensatorii generează și apoi recepționează ultrasunetele folosite pentru a obține imaginea unui organ intern al corpului). O altă aplicație o constituie camerele de înaltă calitate în infraroșu (imaginea în infraroșu este proiectată pe o matrice bidimensională formată din condensatori feroelectrici, capabili să detecteze diferențe de temperatură de ordinul milionimilor de grad Celsius). Alte aplicații: senzori de foc, sonare, senzori de vibrație și chiar injectori de combustibil la motoarele diesel. Faptul că materialele feroelectrice au permitivități electrice mari se folosește pentru a concentra capacități de valori mari în volume mici, obținându-se un condensator SMD foarte mic. Fără gradul de minimizare ridicat obținut prin utilizarea condensatorilor SMD nu ar fi fost posibilă realizarea laptop-urilor și a telefoanelor mobile. De asemenea, modulatorii electro-optici care formează coloana vertebrală a Internetului sunt făcuți cu materiale feroelectrice.

Termenul de histerezis se referă la proprietatea că polarizația prezintă efect de memorie, de aceea condensatorii feroelectrici sunt **utilizați** la fabricarea memoriilor RAM feroelectrice pentru calculatoare și carduri RFID. Aceste aplicații se bazează de obicei pe straturi subțiri de materiale feroelectrice în care avem câmpuri coercitive mari necesare pentru ca, comutarea polarizației să se realizeze cu tensiuni moderate. Pentru o bună fiabilitate trebuie acordată atenție interfețelor, electrozilor și calitatii probelor feroelectrice.

Condensate ferroelectric



Memories ferroelectric RAM



* granițele de fază dintre regiunile tetragonală respectiv romboedrală a unui feroelectric.



A Passive RFID Tag

Fig. Tag de identificare RFID.

Straturile subțiri de electreti și în particular de feroelectrici (care sunt o variantă de electreti) își găsesc de asemenea **aplicații** în electronica. Întâlnim materialele feroelectrice sub forma de straturi subțiri în cadrul aplicațiilor din microelectronica, cum ar fi memoriile DRAM, unde se folosește $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ depus prin imprastiere, cu 65% Zr, la temperaturi $T < 200\text{K}$ la care își păstrează proprietățile, sau în cazul **jonctiunii cu tunelare feroelectrică** (FTJ), alcătuită dintr-un nanostrat feroelectric plasat între electrozi de metal, a. î. electronii tunelează stratul subțire. Efectele piezoelectric și de interfață cât și câmpul de depolarizare pot conduce la un efect de comutare a electrorezistenței gigant în aceste dispozitive.

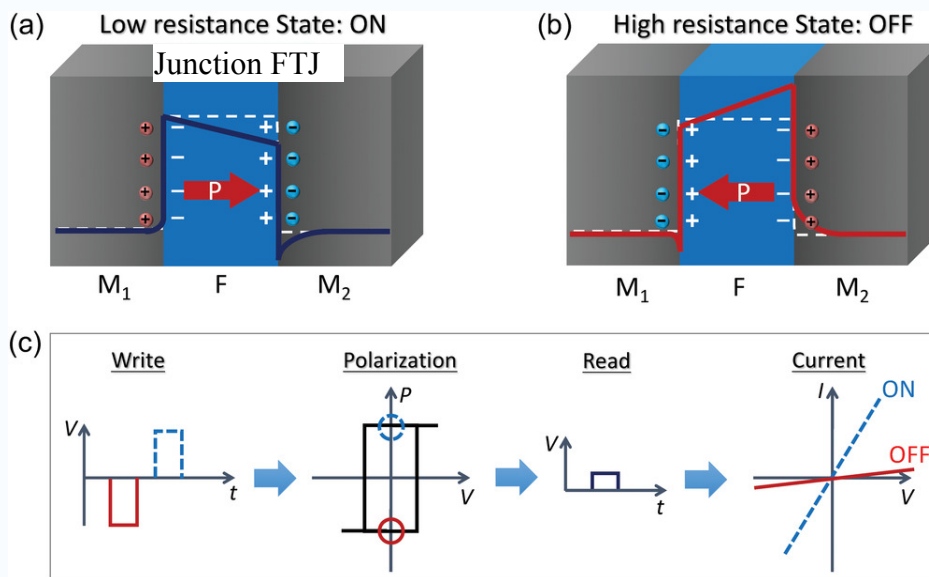


Fig. Jonctiune FTJ

Polarizarea spontană a stratului feroelectric poate fi inversată de către câmpul electric aplicat. Rezistența electrică a FTJ depinde puternic de orientarea polarizării electrice. Acest fenomen este cunoscut sub numele de **electrozistență de tunelare** (*tunneling electroresistance, TER*).

Efectul feroelectric poate apărea **combinat**, ca în cazul **fazelor multiferice**, care se întâlnesc atunci când se asociază ordonarea magnetică și feroelectrică la același material sau heterostructură. Exemple: straturile subțiri feroelectrice de suprațetele perovskitice de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}$ sau $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ (super-rețele perovskitice), cu comportare feromagnetică și supraconductivitate la temperaturi înalte.

Toți feroelectricii trebuie să fie, pe considerente de simetrie, și piezoelectrici și piroelectrici. Proprietățile combinate de memorie, piezoelectricitate și piroelectricitate fac din condensatorii feroelectrici dispozitive tehnologice deosebit de utile în tehnica modernă.

Efectul paraelectric

Paraelectricitatea reprezintă proprietatea multor materiale (în mod specific a cristalelor ceramice) de a se polariza sub influența unui câmp electric aplicat. Spre deosebire de feroelectricitate, paraelectricitatea se poate produce chiar dacă nu există dipoli electrici permanenți în material, iar îndepărtarea câmpului aplicat are ca rezultat revenirea polarizației materialului la zero. Mecanismele care determină comportarea paraelectrică sunt deformarea ionilor individuali (prin depășirea norului electronic față de nucleu) și polarizarea moleculelor sau combinațiile de ioni sau defecte.

Paraelectricitatea apare la fazele cristaline cu dipoli nealiniați (adică domenii electrice ne-ordonate care sunt încărcate electric) și care prezintă potențial de a se alinia sub influența câmpului extern aplicat și de a-l întări astfel. În comparație cu fazele feroelectrice, domeniile sunt ne-ordonate și câmpul intern este slab.

Materiale: Cristalul de LiNbO_3 este feroelectric sub 1430 K, iar deasupra acestei temperaturi devine paraelectric. Alți perovskiți prezintă de asemenea comportament paraelectric la temperaturi înalte.

Aplicații: Paraelectricitatea poate furniza o alternativă pentru pompele de căldură tradiționale. Dacă se aplică un curent printr-un material paraelectric, acesta se va răci, ceea ce se poate folosi în tehnica refrigerării sau pentru răcirea cip-urilor din calculator.

Dipolii electrici interni ai unui material feroelectric sunt fizic legați de rețeaua cristalină, deci orice factor care modifică rețeaua va modifica tăria acestei legături și va cauza o scurgere de curent în sau dintr-un condensator umplut cu paraelectric, chiar și în absența unei tensiuni externe pe condensator. Doi factori care pot modifica dimensiunile rețelei materialului sunt forța și temperatura. Generarea unui curent ca răspuns al aplicării unei forțe pe armăturile unui condensator se numește efect piezoelectric. Generarea unui curent ca răspuns al modificării temperaturii materialului se numește efect piroelectric.

Efectul feroelastic

Feroelasticitatea este un fenomen în care un material poate prezenta o tensiune mecanică spontană. La fazele feroice, feroelasticitatea este echivalentul mecanic al feroelectricității și feromagnetismului. Când se aplică o tensiune mecanică unui material feroelastic, are loc o transformare de fază în material, dintr-o fază în altă fază la fel de stabilă dar cu structură cristalină diferită (de exemplu cubic în tetragonal) sau cu orientare diferită (o fază geamană). Această transformare de fază indusă de tensiunea mecanică aplicată generează o tensiune spontană în material.

Materiale: Efectul de memorie a formei și superelasticitatea reprezintă manifestări ale feroelasticității. Nitinolul (nichel titan), un aliaj feroelastic comun, poate prezenta sau superelasticitate sau efect de memorie a formei la temperatura camerei, funcție de raportul atomic nichel/titan.

Pseudoelasticitatea, sau **superelasticitatea**, reprezintă un răspuns elastic (nepermanent) la tensiunea mecanică relativ mare determinată de o transformare de fază între fazele austenitică și martensitică a cristalului. Este întâlnită la aliajele cu memoria formei. Pseudoelasticitatea derivă din mișcarea reversibilă a granițelor domeniilor în timpul transformării de fază, mai degrabă decât din simpla întindere a legăturilor sau din introducerea defectelor în rețeaua cristalină (în felul acesta nu este cu adevărat

supereleasticitate, ci mai degrabă pseudoelasticitate). Chiar dacă granițele dintre domenii ar deveni prinse (fixate), acest lucru ar putea fi reversibil prin încălzire. Astfel, un material pseudoelastic poate reveni la forma inițială după îndepărtarea chiar a unor tensiuni mecanice aplicate relativ mari. Un caz special de pseudoelasticitate este denumit "corespondența Bain". Acesta implică transformarea de fază austenitic/martensitic la care se modifică structura cristalină de la cubic cu fețe centrate la tetragonal cu volum centrat.

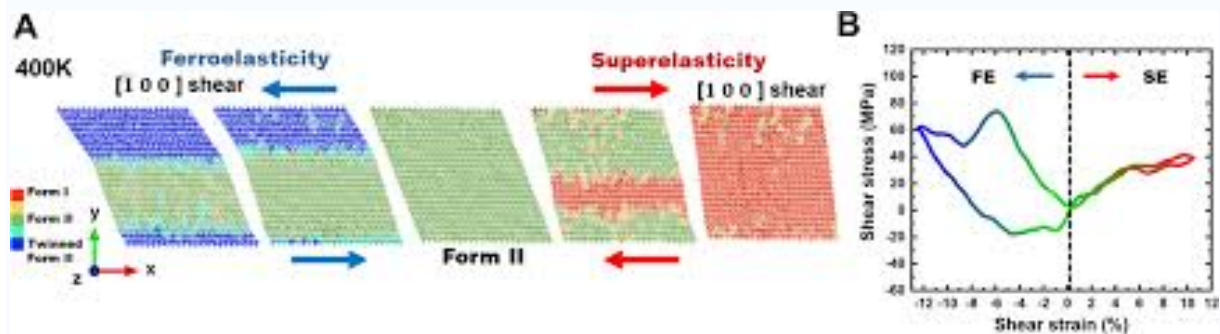


Fig. Ferro- și super-elasticitatea.

Aliajele superelastice aparțin familiei mai mari de aliaje cu memoria formei. Când se aplică o tensiune mecanică, un aliaj superelastic se deformează reversibil foarte mult - cu până la 10 % - prin crearea unei faze induse de tensiunea mecanică aplicată. Când este îndepărtată tensiunea mecanică, noua fază devine instabilă și materialul își recapătă forma inițială. Spre deosebire de aliajele cu memoria formei, nu este necesară modificarea temperaturii pentru ca aliajul să-și recapete forma inițială.

Aplicații: Dispozitivele cu materiale superelastice prezintă avantajul de a se deforma puternic și reversibil. Din această categorie fac parte antenele, cadrele cu ochi de sticlă și dispozitivele biomedicale cu întindere. În medicină, un aliaj cu memoria formei (shape memory alloy, SMA), cunoscut de asemenea ca aliaj inteligent, metal cu memorie sau fir muscular) este un aliaj care își "memorează" forma. O probă de SMA, după ce a fost deformată și și-a părăsit configurația cristalografică originală, își recâștigă singură geometria originală în timpul încălzirii (printr-un efect ireversibil) sau la temperaturi ambiante mai mari, pur și simplu prin îndepărtarea tensiunii deformatoare (pseudo-elasticitate sau superelasticitate). Aceste proprietăți se datorează transformării de fază martensitică, dependente de temperatură, de la o structură cristalografică cu simetrie joasă la una cu simetrie înaltă. Aceste structuri cristaline sunt cunoscute ca martensite (la temperaturi mai joase) și austenite (la temperaturi mai înalte).

Efectul piroelectric

Piroelectricitatea reprezintă proprietatea unor materiale de a genera un potențial electric atunci când sunt încălzite sau răcite. În urma modificărilor de temperatură, sarcini electrice pozitive și negative migrează spre capetele opuse ale probei și materialul devine polarizat.

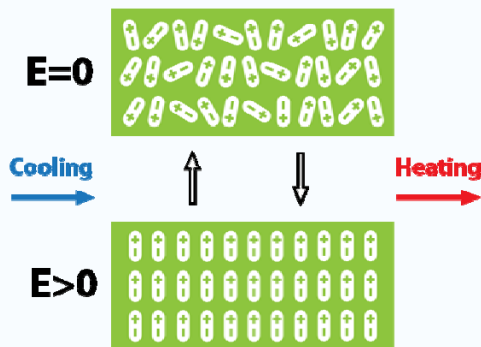


Fig. Efectul piroelectric.

Materiale:

- turmalina (tourmaline) este un cristal semiprețios cu o structură chimică variabilă, un silicat complex de aluminiu și bor. În locul atomilor de aluminiu se pot substitui în diverse proporții atomi de sodiu, calciu, magneziu, fier, litiu etc, determinând variații în proprietățile fizice ale cristalului; sistemul de cristalizare: trigonal; formulă chimică: $XY_3Z_6[(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH,F)_4]$, $X=(Ca,Na,K,Mn)$, $Y=(Mg,Li,Al,Mn,Fe^{II})$, $Z=(Al,Mg,Ti,Cr,V,Fe^{III})$. La turmaline se poate constata frecvent fenomenul de **pleocroism**, adică schimbarea culorii în funcție de direcția de observare.

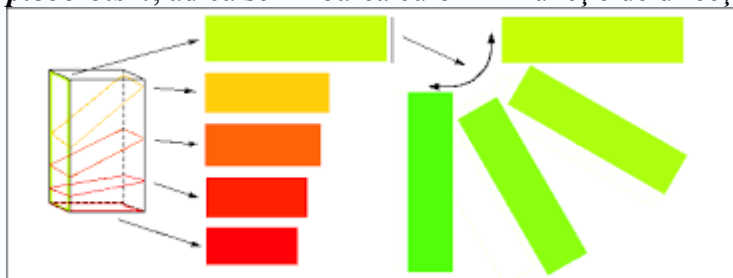


Fig. Pleocroism

- materiale piroelectrice artificiale, de obicei sub formă de straturi subțiri pe bază de nitrid de galiu (GaN), nitrat de cesiu ($CsNO_3$), polyvinyl fluorides, derivați de fenilpirazină, și ftalocianină de cobalt (cobalt phthalocyanine) (a se vedea cristalele piroelectrice). Tantalatul de litiu ($LiTaO_3$) este un cristal care prezintă atât proprietăți piezoelectrice cât și piroelectrice, care a fost utilizat pentru a crea fuziunea nucleară la scară redusă sau "fuziunea piroelectrică" (small-scale nuclear fusion ("pyroelectric fusion")).

Fază feroică

Feroic este un nume generic dat *feromagneților, feroelectricilor și materialelor feroelastice*. Esența fazelor feroice constă în modificările largi ale caracteristicilor fizice, modificări care au loc într-un interval de temperatură foarte îngust. Modificările în caracteristicile fizice corespund transformărilor de fază care au loc în jurul unor temperaturi critice, T_c . Deasupra acestor temperaturi critice, cristalul este într-o stare neferoică și nu prezintă modificări notabile ale caracteristicilor fizice. La răcirea materialului sub T_c acesta suferă o transformare de fază spontană. Aceste transformări de fază au ca rezultat numai mici deviații față de structura cristalină neferoică, dar odată cu alterarea formei celulei unitare se reduce simetria punctuală a materialului. Aceasta rupere de simetrie este fenomenul fizic care permite formarea fazelor feroice.

La feroelectrici, prin scăderea temperaturii sub T_c este indus un moment de dipol spontan de-a lungul axei celulei unitate. Deși momentele individuale de dipol pot avea valori mici, efectul a 10^{24} celule unitare este semnificativ, generându-se un câmp electric consistent

la nivelul materialului masiv. O chestiune importantă la feroelectricitate este aceea că ea nu poate exista într-un cristal centrosimetric (în care punctul din rețea cu coordonatele (x, y, z) poate fi transformat în punctul cu coordonatele $(-x, -y, -z)$).

La feromagneți, magnetizația spontană poate fi atribuită ruperii simetriei punctuale la transformarea de fază paramagnetic → feromagnetic. Temperatura critică se numește în acest caz temperatură Curie.

La cristalele feroelastice este indusă o tensiune mecanică spontană la trecerea de la faza neferoică (sau prototipică) la cea feroică. Un exemplu de tranziție de fază feroelastică îl constituie cazul în care structura cristalină se modifică spontan de la o structură tetragonală (prismă pătrată) la una monoclinică (paralelipipedică). În acest caz forma celulei unitare înainte și după transformarea de fază este diferită și astfel este indusă tensiune mecanică în volumul probei.

Există o serie de alte materiale feroice, cum ar fi cele piezoelectrice și piroelectrice, proprietățile lor fiind în general legate de cele trei tipuri materiale feroice descrise mai sus.

Multiferoicii

Multiferoicii sunt materiale la care *două sau mai multe proprietăți feroice* (adică feroelectricitate, feromagnetism sau feroelasticitate) sunt reunite într-o singură fază. Unele materiale care nu sunt feromagnetice, dar prezintă ordonare antiferomagnetică, ferimagnetică, ferotoroidică sau helimagnetică sunt acceptate de asemenea ca multiferoici.

Materiale: Există numai câteva materiale multiferoice cu o singură fază. Aceasta deoarece, printre alte motive, perovskitii feroelectrici clasici (BaTiO_3 , PZT, etc) conțin ioni cu orbitalul d din norul electronic gol (de exemplu Ti^{4+} are orbital $3d^0$) și care nu au moment magnetic din acest motiv. Excepție fac câteva manganite ortorombice, cum ar fi TbMnO_3 și perovskitii pe bază de bismut, de exemplu BiFeO_3 sau BiMnO_3 . În plus, majoritatea multiferoicilor sunt antiferomagnetici sau feromagneți slabi, BiMnO_3 fiind unul dintre foarte puținii multiferoici care sunt feromagnetici și feroelectrici. Unii multiferoici, cum ar fi TbMnO_3 de exemplu, prezintă efect magnetoelectric. Această categorie de materiale multiferoice prezintă un interes deosebit, deoarece în aceste materiale au loc fenomene de interes pentru aplicațiile tehnice.

Ferita de bismut (BiFeO_3) este un compus chimic anorganic. Aceasta prezintă proprietăți multiferoice la temperatura camerei și are structura de tip perovskit.

Efectul magnetoelectric. Materialele multiferoice prezintă proprietăți feroelectrice sau anti-feroelectrice în combinație cu proprietăți feromagnetice (sau antiferomagnetice) în aceeași fază. Ca rezultat, un câmp electric poate induce modificarea magnetizației și un câmp magnetic extern poate induce polarizare electrică. Acest fenomen este cunoscut ca efect magnetoelectric (magnetoelectric effect, ME) și materialele care prezintă acest efect sunt numite magnetoelectrice sau *seignetto magneți*. O dovadă în plus a faptului că sunt feromagnetici este faptul că se produce o buclă de histerezis în timpul caracterizării feroelectrice a materialului. Abilitatea de a prezenta fie polarizare electrică, fie magnetică conferă un grad de libertate în plus la proiectarea dispozitivelor.

Materiale. Prima dată efectul a fost observat la Cr_2O_3 . Apoi la BiFeO_3 , BiMnO_3 , TbMnO_3 sau BiFeO_3 - BaTiO_3 .

Aplicații. medii de stocare magnetice, spintronică, senzori. Straturile subțiri de materiale magnetoelectrice se folosesc în spintronică la aplicații precum senzorii TMR (Tunnel Magneto-Resistance) și valvele de spin cu capacitate de reglaj prin câmp electric, la care se produce în efect de tunelare.

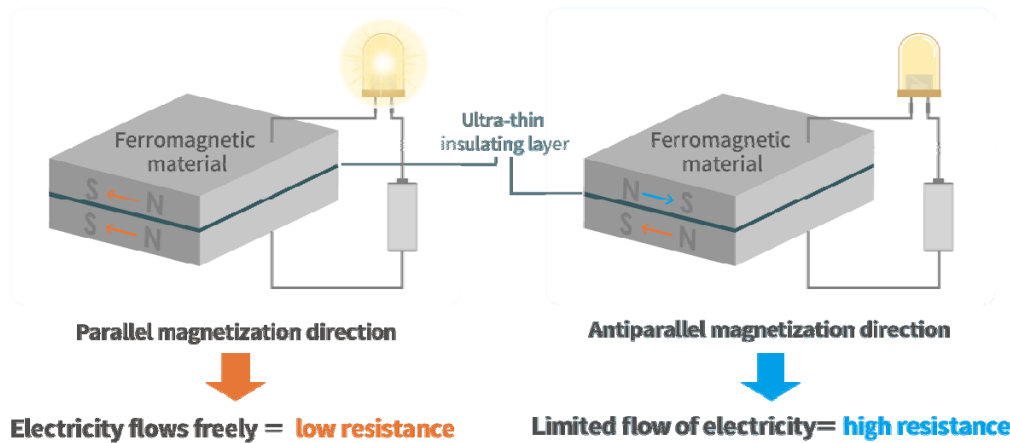


Fig. Sensor TMR – rezistența stivei de straturi scade când direcțiile magnetizării celor două straturi de materiale feromagnetice sunt paralele și crește când sunt antiparalele.

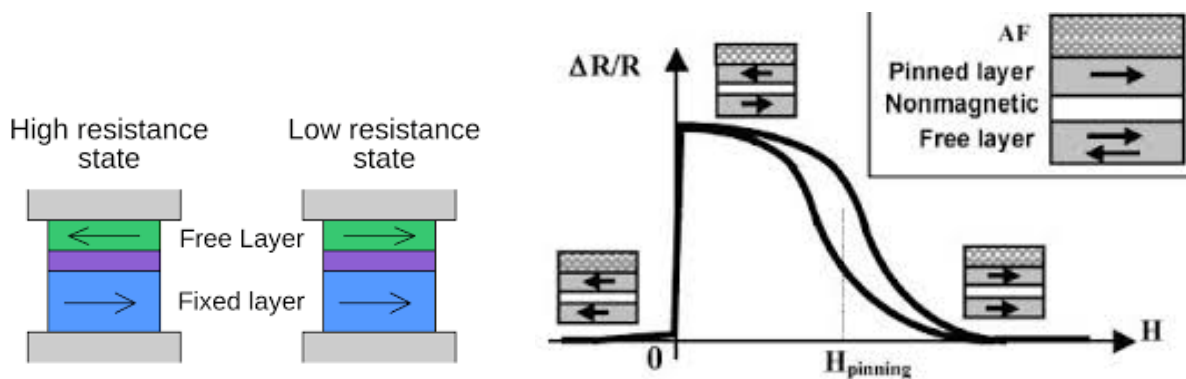


Fig. Valva de spin – 2 straturi subțiri feromagnetice separate de un izolator, iar rezistența electrică a stivei poate fi schimbată între două valori în funcție de alinierea relativă a magnetizărilor în cele două straturi feromagnetice. Se folosesc la senzori magnetici și la capurile de citire și scriere în memoriile de înaltă densitate.

Bibliografie

1. "The Characterisation And Modelling Of Electrostrictive Ceramics For Transducers", S. SHERRIT, G. CATOIU AND B.K. MUKHERJEE, *Ferroelectrics*, 228: (1-4), pp.167-196, 1999.
2. J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*, Springer (2000)
3. M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott, *Physics of thin-film ferroelectric oxides Rev. Mod. Phys* 77 1083 (2005).
4. R. Ramesh, N.A. Spaldin, *Nature Materials* 6 21 (2007),
5. W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, *Nature* 442 759 (2006),
6. N.A. Spaldin, M. Fiebig, *Science* 309 5391 (2005), M. Fiebig, *J Phys. D*, 38 R123 (2005)

7. Sessler, Gerhard M. and Gerhard-Multhaupt, R. (editors), "Electrets - Third edition in two volumes", Laplacian Press, Morgan Hill, California, USA, 1998/1999, ISBN 1-885540-07-8
8. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas (1988). "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices". *Physical Review Letters* 61 (21): 2472 - 2475. doi:10.1103/PhysRevLett.61.2472.
9. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn (1989). "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Physical Review B* 39 (7): 4828 - 4830. doi:10.1103/PhysRevB.39.4828.
10. L. L. Hinchey and D. L. Mills (1986). "Magnetic properties of superlattices formed from ferromagnetic and antiferromagnetic materials". *Physical Review B* 33 (5): 3329 - 3343. doi:10.1103/PhysRevB.33.3329.
11. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers (1986). "Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers". *Physical Review Letters* 57 (19): 2442 - 2445. doi:10.1103/PhysRevLett.57.2442.
12. C. Carbone and S. F. Alvarado (1987). "Antiparallel coupling between Fe layers separated by a Cr interlayer: Dependence of the magnetization on the film thickness". *Physical Review B* 36 (4): 2433. doi:10.1103/PhysRevB.36.2433.
13. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas (1992). "Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys". *Physical Review Letters* 68 (25): 3745 - 3748. doi:10.1103/PhysRevLett.68.3745.
14. John Q. Xiao, J. Samuel Jiang, and C. L. Chien (1992). "Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems". *Physical Review Letters* 68 (25): 3749 - 3752. doi:10.1103/PhysRevLett.68.3749.
15. M. Julliere (1975). "Tunneling between ferromagnetic films". *Phys. Lett.* 54A: 225-226. sciencedirect
16. T. Miyazaki and N. Tezuka (1995). "Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction". *J. Magn. Magn. Mater.* 139: L231-L234. mit
17. J. S. Moodera et al. (1995). "Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions". *Phys. Rev. Lett.* 74: 3273-3276. aps
18. G. Binasch et al. (1989). "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Phys. Rev. B* 39: 4828-4830. aps
19. M. N. Baibich et al. (1988). "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices". *Phys. Rev. Lett.* 61: 2472-2475. aps
20. J. S. Moodera and George Mathon (1999). "Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions". *Magn. Magn. Mater.* 200: 248-273.
21. Lang, Sidney B., 2005, "Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool," *Physics Today*, Vol 60, p.31 [2]
22. Gautschi, Gustav, 2002, *Piezoelectric Sensorics*, Springer, ISBN 3540422595 [3]
23. Y. Yamada. "Theory of pseudoelasticity and the shape-memory effect". *Phys. Rev. B* Vol 46, No. 10. (1992)
24. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th Edition, 2007. Skoog, Holler, and Crouch. Chapter 1, Sec. 1C-4, Pg. 9.
25. Gautschi, Gustav H., 2002, *Piezoelectric Sensorics*, Springer