

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 537.226

Рукопись одобрена кафедрой

Протокол №8 от 07.03.12

Зав. кафедрой

\_\_\_\_\_ О.А.Емельянов

РУКОПИСНЫЙ ФОНД

кафедры «Электрическая изоляция, кабели и конденсаторы»

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Автор Борисова М.Э.

Санкт-Петербург

2012

УДК 537.226

*Борисова М.Э.* **Активные диэлектрики.** Учебное пособие. СПб. 2012. 82с.

Электронная версия пособия соответствует государственному стандарту дисциплины «Активные диэлектрики» направления подготовки магистров 140600.04 «Электротехника, электромеханика и электротехнологии» и специалистов 140611 «Электроизоляционная, кабельная и конденсаторная техника».

В пособии детально рассматриваются активные свойства диэлектриков: пьезоэлектрический и пирозэлектрический эффекты и сегнетоэлектричество. Особое внимание уделено электретному эффекту в полимерных диэлектриках, механизмам накопления и релаксации заряда. Подробно описаны области применения активных диэлектриков.

Пособие предназначено для студентов 5-го курса электромеханического факультета, изучающих дисциплину «Активные диэлектрики».

## Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	5
<b>Раздел 1. Пьезоэлектрические явления</b> . . . . .	7
1.1 Пьезоэлектрический эффект в диэлектриках . . . . .	7
1.2 Основные области применения пьезоэлектриков . . . . .	11
<b>Раздел 2. Пироэлектрические явления</b> . . . . .	14
2.1 Пироэлектрический эффект в диэлектриках . . . . .	14
2.2 Применение пироэлектриков . . . . .	18
<b>Раздел 3. Основные свойства и теория сегнетоэлектриков</b> . . . .	20
3.1 Основные свойства сегнетоэлектриков . . . . .	20
3.2 Классификация сегнетоэлектриков . . . . .	26
3.3 Термодинамическая теория сегнетоэлектриков . . . . .	27
3.4 Элементы микроскопической теории сегнетоэлектричества . . . .	33
3.5 Применение сегнетоэлектриков . . . . .	36
<b>Раздел 4. Нелинейно-оптические свойства диэлектриков</b> . . . . .	38
4.1 Классификация нелинейно-оптических явлений в кристаллах . . .	39
4.2 Краткая характеристика основных нелинейно-оптических эффектов . . . . .	41
<b>Раздел 5. Электретный эффект в полимерных диэлектриках</b> . . .	46
5.1 Общие положения . . . . .	46
5.2 Основные параметры электрета и их связь с распределением заряда по толщине диэлектрика . . . . .	47
5.3 Измерение параметров электретов методом компенсации с вибрирующим электродом . . . . .	52
5.4 Влияние различных факторов на стабильность электретов . . . .	56
5.5 Основные гипотезы о природе электретного состояния в полимерных диэлектриках . . . . .	57

5.5.1	Феноменологическая модель электретного состояния . . . . .	58
5.5.2	Захват носителей на ловушки . . . . .	60
5.5.3	Релаксация заряда за счёт проводимости диэлектрика . . . . .	64
5.5.4.	Теория Дебая . . . . .	66
5.6	Термостимулированный разряд электрета . . . . .	67
5.6.1	Токи термостимулированной деполяризации . . . . .	68
5.6.2	Термостимулированное напряжение . . . . .	78
5.7	Применение электретов . . . . .	79
	<b>Литература</b> . . . . .	<b>81</b>
	<b>Обозначение физических величин</b> . . . . .	<b>82</b>

## **Введение**

Многие годы важнейшими свойствами диэлектриков были их электроизоляционные характеристики: незначительная удельная проводимость и тангенс угла диэлектрических потерь, высокая электрическая прочность, способность сохранять эти свойства в широком интервале температур, в условиях повышенной влажности окружающей среды, воздействия излучений.

Диэлектрики широко используются в современной электротехнике и энергетике, в радиотехнике и электронной технике.

Открытие новых явлений и эффектов : электретного, пьезо и нелинейно-оптических, сегнетоэлектричества, инжекции и других, явилось основой для разработки новых устройств и приборов, в которых диэлектрики играют активную роль.

Активные диэлектрики позволяют осуществлять преобразование энергии и информации. Так. пьезоэлектрик преобразует электрическую энергию в механическую и наоборот. Пироэлектрик – тепловую энергию в электрическую. Нелинейные диэлектрические устройства могут преобразовывать частоту, осуществлять модуляцию и детектирование электрического сигнала.

Электреты находят широкое применение в различных областях техники в качестве источников постоянного электрического поля в микрофонах, телефонах, тахометрах, датчиках давления. В последние годы электреты нашли применение в медицине.

Курс «Активные диэлектрики» читается студентам, обучающимся по программам бакалавров, магистров и специалистов на кафедре «Электрическая изоляция. Кабели и конденсаторы» Электромеханического факультета СПбГПУ , на 7-ом семестре.

Ознакомление с данным курсом лекций расширяет возможности специалистов использовать диэлектрик в качестве активных элементов в различных приборах и устройствах.

При подготовке настоящего пособия использовались труды многих отечественных и зарубежных учёных: Г.А.Смоленского, И.С.Жёлудева, С.Н.Койкова, Ю.М.Поплавко, Ю.А.Гороховатского, А.А.Рычкова, Г.Фрëлиха, А.Хиппеля и др., а также периодические издания.

## Раздел 1. Пьезоэлектрические явления

### 1.1. Пьезоэлектрический эффект в диэлектриках

Пьезоэлектрики – это активные диэлектрики, которые обладают способностью генерировать, усиливать, модулировать электрический сигнал, т.е. превращать один вид энергии в другой: преобразуют механическую энергию в электрическую или наоборот.

Пьезоэлектрический эффект может быть как прямой, так и обратный. *Прямым пьезоэлектрическим эффектом* называется возникновение в однородных кристаллах электрического момента (на противоположных гранях кристалла появляются заряды разного знака), однозначно и обратимо связанного с механическим напряжением. Появление электрического момента адекватно появлению дипольного момента единицы объема диэлектрика, т. е. вектора поляризованности  $P$ . Компоненты электрического момента единицы объема диэлектрика  $P_i$  линейно связаны с компонентами тензора механического напряжения  $X_{jk}$ :

$$P_i = d_{ijk} X_{jk},$$

где  $d_{ijk}$  – тензор пьезоэлектрического модуля, являющийся характеристикой кристалла (здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам  $j$  и  $k$ ).

*Обратным пьезоэлектрическим эффектом* называется изменение формы кристалла под действием электрического поля (линейное по отношению к  $E$ ):

$$x_{jk} = E_i d_{ijk},$$

где  $x_{jk}$  – тензор деформаций.

Термодинамическим анализом установлено, что прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты определяются одними и теми же значениями коэффициентов  $d_{ijk}$ . Тензор  $d_{ijk}$  симметричен по  $j$  и  $k$  ( $d_{ijk} = d_{ikj}$ ), поскольку

сдвиговые напряжения в кристалле всегда попарно равны:  $X_{jk} = X_{kj}$ , и поэтому  $P_i = d_{ijk}X_{jk} = d_{ikj}X_{kj} = d_{ikj}X_{jk}$ . В тензорном исполнении этих величин будет 27 составляющих

$$\begin{matrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} & d_{121} & d_{122} & d_{123} & d_{131} & d_{132} & d_{133} \\ d_{211} & d_{212} & d_{213} & d_{221} & d_{222} & d_{223} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\ d_{311} & d_{312} & d_{313} & d_{321} & d_{322} & d_{323} & d_{331} & d_{332} & d_{333} \end{matrix}$$

Благодаря симметрии, в общем случае пьезоэлектрический модуль имеет 18 независимых компонентов, которые записываются в форме матрицы

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix},$$

где индексы  $j$  и  $k$  заменены одним ( $11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 32 \rightarrow 4, 31 \rightarrow 5, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6, 21 \rightarrow 6$ ). Кроме того, с учетом равенства сдвиговых напряжений при  $j \neq k$  имеем  $d_{14} = 2d_{123}$ ,  $d_{25} = 2d_{213}$  и т.д.

Вектор поляризованности  $P$  определяется 3 компонентами:

$$\begin{aligned} P_1 &= d_{11}X_{11} + d_{12}X_{22} + d_{13}X_{33} + d_{14}X_{23} + d_{15}X_{31} + d_{16}X_{12} \\ P_2 &= d_{21}X_{11} + d_{22}X_{22} + d_{23}X_{33} + d_{24}X_{23} + d_{25}X_{31} + d_{26}X_{12} \\ P_3 &= d_{31}X_{11} + d_{32}X_{22} + d_{33}X_{33} + d_{34}X_{23} + d_{35}X_{31} + d_{36}X_{12} \end{aligned}$$

Всего существует 32 класса кристаллов. Пьезоэлектрическими среди них могут быть кристаллы, относящиеся к 20 классам (кроме классов 4, 3, 2). Различают 7 кристаллических систем (сингоний): триклинная, моноклинная, ромбическая, ромбоэдрическая, гексагональная и тетрагональная (табл. 1.1). Параметры элементарных ячеек этих сингоний (размеры углов и ребер приведены в таблице 1.2).



Таблица 1.1.

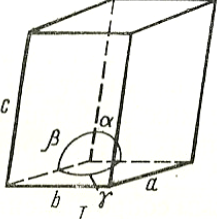
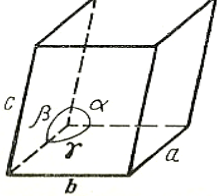
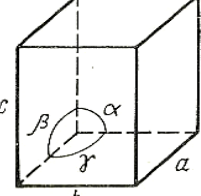
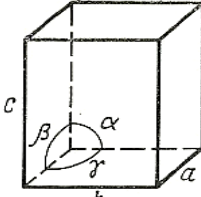
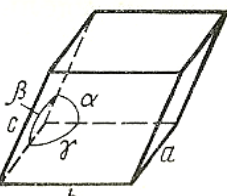
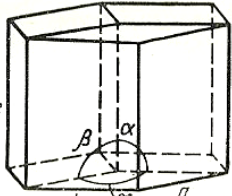
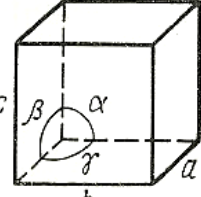
Кристаллическая система (сингония)	
Триклинная	 <p style="text-align: center;">I</p>
Моноклинная	 <p style="text-align: center;">II</p>
Ромбическая	 <p style="text-align: center;">III</p>
Тетрагональная	 <p style="text-align: center;">IV</p>
Тригональная	 <p style="text-align: center;">V</p>
Гексагональная	 <p style="text-align: center;">VI</p>
Кубическая	 <p style="text-align: center;">VII</p>

Таблица 1.2.

Система	Характеристики систем
Триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ$
Ромбическая	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Гексагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$
Ромбоэдрическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Пьезоэлектрический эффект имеет место в ионных кристаллах. Он обусловлен изменением относительного расположения ионов в результате деформации, что и приводит к возникновению электрического момента. Условия симметрии налагают определенные ограничения на значения пьезоэлектрических модулей. Например, можно показать, что кристалл, обладающий центром симметрии, не может быть пьезоэлектриком. В этом случае операция отражения в центре симметрии не изменит картины расположения кристалла и напряжения, которое тоже центросимметрично. Однако направление поляризованности  $P$  при операции отражения должно изменяться на обратное, что противоречит неизменности расположения кристалла и напряжения. Следовательно,  $P = 0$ . Учет свойств симметрии кристалла может быть выполнен на основе метода Фуми, согласно которому компоненты тензора  $d_{ijk}$  преобразуются подобно произведениям  $x_i x_j x_k$ . Следовательно,  $d_{ijk} = -d_{ijk}$ , т. е. все  $d_{ijk} = 0$  в случае центросимметричных кристаллов. Таким образом, пьезоэлектрический эффект может иметь место лишь в тех кристаллах, где отсутствует центр симметрии. Если в кристалле имеется центр симметрии, то  $d_{ijk} = 0$ , что и называется условием отсутствия пьезоэлектрического эффекта.

Компонентами тензора  $d_{ijk} = 0$  (в матричной записи) являются  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{13}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{22}$ ,  $d_{23}$  и др. Подобный анализ позволяет определить форму матриц  $d_{ij}$  для всех классов кристаллов исходя из свойств симметрии. Например, типичный пьезоэлектрик кварц при комнатной температуре принадлежит классу 32 (ось третьего порядка и перпендикулярная к ней ось второго порядка). В этом случае отличными от нуля являются модули

$$d_{11} = -d_{12} = -1/2 d_{26} = -2,3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н},$$

$$d_{14} = -d_{15} = -0,6 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}.$$

Величина поляризованности  $P$  при напряжении сжатия  $1 \text{ кгс/см}^2 = -9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}$  равна

$$P_1 = d_{11} X_1 = 2,3 \cdot 10^7 \text{ Кл/м}^2.$$

## 1.2. Основные области применения пьезоэлектриков

Обратный пьезоэлектрический эффект используется в растровых туннельных и атомно-силовых микроскопах, принципиальные схемы которых представлены на рис.1.1 и 1.2.

Растровый туннельный микроскоп (РТМ) регистрирует атомарную структуру поверхности с помощью электронов, которые «туннелируют» через зазор между зондом и поверхностью. Пьезоэлектрические керамические преобразователи, размеры которых слегка меняются при изменении приложенного к ним напряжения, перемещают вольфрамовый зонд по трем координатным осям. К острию зонда относительно подложки исследуемого образца прикладывается напряжение. Кончик острия при-

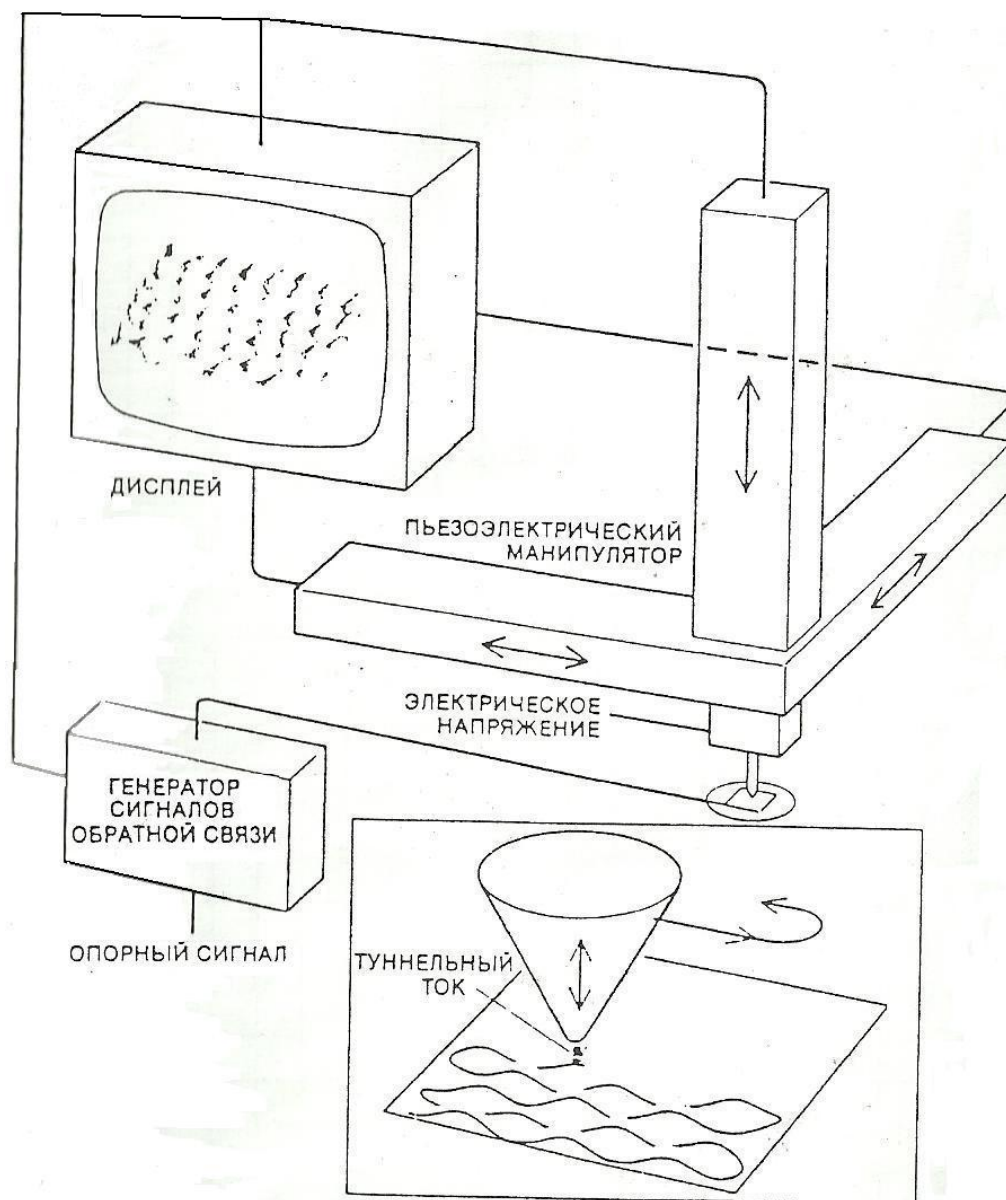


Рис.1.1. Принципиальная схема растрового туннельного микроскопа (РТМ)

лижают к поверхности образца (который должен быть проводником или полупроводником) до тех пор, пока не возникнет туннельный ток. Затем острие начинают сканировать над поверхностью в растровом режиме. Туннельный ток изменяется в соответствии с топографией исследуемой поверхности; механизм обратной связи преобразует изменение тока в перемещение острия вверх и вниз в соответствии с рельефом поверхности. В соответствии с перемещением острия строится изображение поверхности.

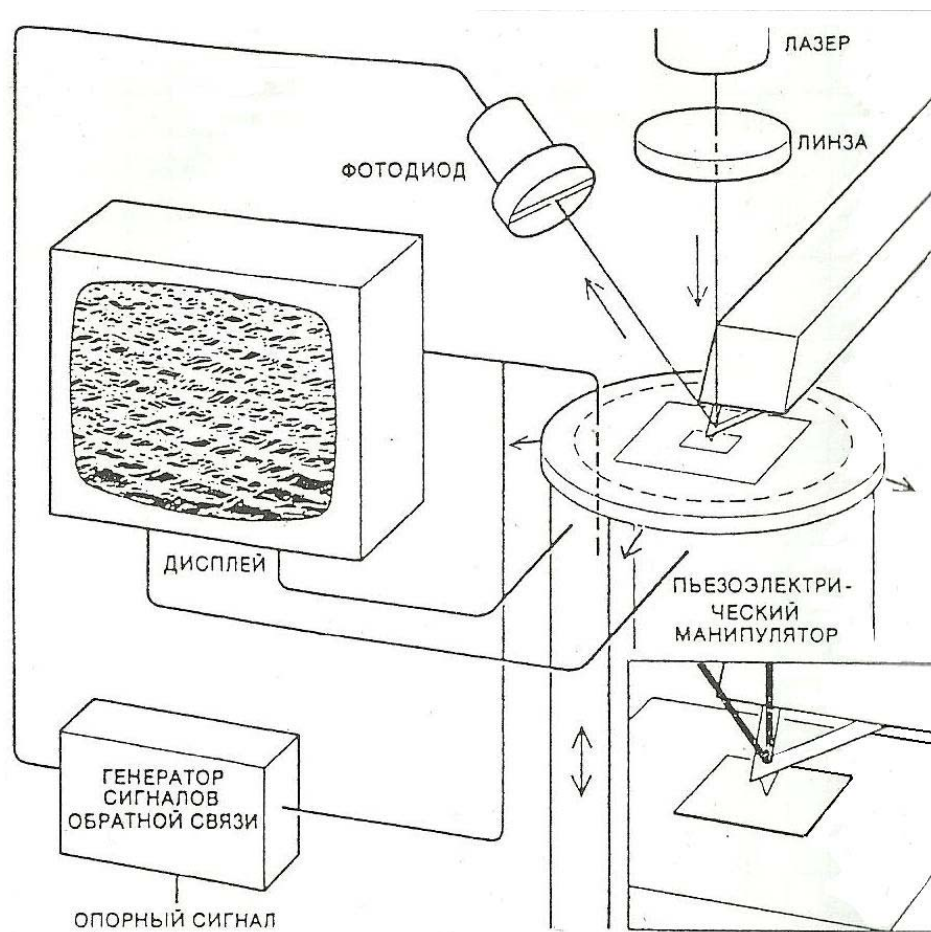


Рис.1.2. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа (АСМ)

В атомно-силовом микроскопе (АСМ) осуществляется перемещение образца относительно осколка алмаза, закрепленного на тонком металлическом держателе. Электронное облако острия алмаза (которое на конце может иметь всего один атом) оказывает давление на электронные облака отдельных атомов образца, порождая при этом отталкивающую силу, меняющуюся в соответствии с рельефом поверхности. Эта сила отклоняет кончик острия, перемещения которого регистрируются с помощью луча лазера, который отражается от верхней части держателя алмаза на фотодиодный приемник. Механизм обратной связи реагирует на изменения оптического пути луча и воздействует на пьезоэлектрический преобразователь, регулирующий высоту, на которой находится образец, так что отклонение держателя зонда остается постоянным. В соответствии с перемещениями образца строится рельеф поверхности.

В отличие от РТМ атомно - силовой микроскоп позволяет получать изображения поверхности диэлектрических образцов.

Пьезоэлектрики используются в пьезоэлектрических резонаторах для стабилизации частоты, а также в измерительных датчиках для измерения давления, скорости потоков жидкостей, газов. Пьезоэлектрические трансформаторы. Они применяются в радиочастотных устройствах малой мощности. С их помощью акустическая энергия преобразуется в электрическую.

Пьезоэлектрики применяются в пьезоэлектрических фильтрах для устранения шумов.

На основе пьезоэлектриков создаются пьезоэлектрические приемники, которые обладают высоким уровнем чувствительности. Пьезоэлектрические элементы находят свое применение в гидрофонах при изучении свойств жидкостей.

## **Раздел 2. Пироэлектрические явления**

### **2.1. Пироэлектрический эффект в диэлектриках**

Пироэлектрическим эффектом называется возникновение электрических зарядов (или появление электрического момента) на поверхности кристаллических диэлектриков при их нагревании или охлаждении. Это связано с таким расположением ионов в кристалле, которое обеспечивает существование не зависящей от внешнего поля спонтанной поляризации.

Таким образом, пироэлектрический эффект обусловлен температурным изменением спонтанной поляризации полярных кристаллов при однородном по объёму изменении температуры.

Впервые этот эффект наблюдал греческий философ и естествоиспытатель Плиний 2000 лет назад при нагреве полудрагоценного минерала турмалина.

При нагревании на поверхности кристалла турмалина появлялся электрический заряд. Было установлено, что при изменении температуры пластины турмалина толщиной 1 мм на  $10^{\circ}\text{C}$  возникает разность потенциалов около 10 кВ.

Пироэлектрический эффект может быть зафиксирован путём измерения тока в замкнутой цепи или по появлению напряжения в случае разомкнутой цепи. Протекающий ток соответствует температурным изменениям поляризованности  $P_S$ , т.е.  $I_p = c \cdot dP_S/dT$ .

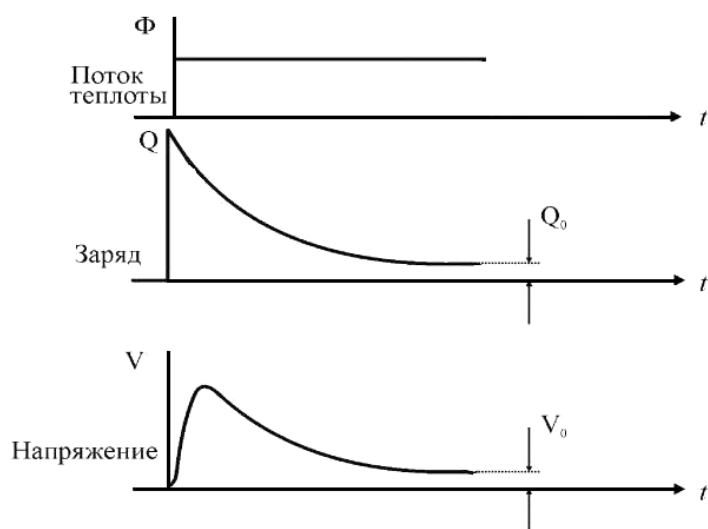


Рис.2.1. Динамика отклика пироэлектрика на воздействие потока теплоты

Пироэлектричество обусловлено особенностями симметрии кристаллов. Оно возможно только в таких кристаллических структурах, которые имеют особый элемент симметрии – полярную ось. Во всех centrosymmetric кристаллах спонтанная поляризация  $P_S$  равна 0. Из 20 классов кристаллов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, пироэлектриками являются кристаллы только 10 классов симметрии. Они имеют следующее обозначение: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2m, 3m, 4m и 6m (цифры – порядок полярной оси, буква m – плоскость симметрии, проходящая через полярную ось). Им соответствуют кристаллы систем: ромбической, триклинной, моноклинной, тригональной, тетрагональной и гексагональной.

Пироэлектрические кристаллы обладают более низкой симметрией, чем пьезоэлектрики. Поэтому, если в пироэлектрических кристаллах создать механическое напряжение, то в них обязательно будет наблюдаться и пьезоэффект. Пирокристаллы непременно обладают пьезосвойствами, но не все пьезоэлектрические кристаллы являются пироэлектриками.

Механизм проявления пироэлектрических свойств заключается в следующем. В исходном состоянии кристаллы спонтанно поляризованы. При этом связанный заряд частично скомпенсирован свободным зарядом оседающих на поверхность кристалла заряженных частиц из окружающей среды. При нагревании изменяются амплитуда теплового колебания атомов и размеры кристалла вследствие теплового расширения. Это обуславливает зависимость спонтанной поляризованности от температуры и её проявление на поверхностях кристалла. Величина поляризованности зависит от типа кристалла. Для природных кристаллов турмалина  $P_S = 17$  мкКл/см<sup>2</sup>, а для специально синтезированных кристаллов ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$   $P_S = 100$  мкКл/см<sup>2</sup>.

Все пироэлектрики можно разделить на 3 группы.

К 1-ой группе относятся сегнетоэлектрики, обладающие нелинейной зависимостью поляризованности от температуры, а выше температуры Кюри у них  $P_S = 0$ . Чтобы превратить сегнетоэлектрик в пироэлектрик, его нужно монодоменизировать, т.е. термополяризовать. Наибольший интерес представляют триглицинсульфат и его изомеры, а также ниобат и танталат лития, тонкие плёнки нитрата калия, керамика титанат свинца и цирконат-титанат свинца с различными добавками. Вблизи точки Кюри пирокоэффициент достигает максимального значения. В этой области температур пироэлектрик можно использовать с максимальной эффективностью.

Ко 2-ой группе пироэлектрических кристаллов относятся линейные пироэлектрики, в которых, в отличие от сегнетоэлектриков, направление  $P_S$



одинаково по всему объёму кристалла, и оно не меняется с изменением направления внешнего электрического поля. К этой группе пьезоэлектриков относятся монокристаллы широкозонных полупроводников, монокристаллы CdS и ZnO, турмалин, сульфат лития и др.

К 3-ей группе пьезоэлектриков можно отнести полярные плёночные полимеры – плёнки поливинилиденфторида. Пьезоэлектрические свойства эти плёнки приобретают после поляризации их при повышенной температуре (130°C) и при одновременном растяжении в 4 раза. Хорошие механические свойства этих плёнок создают преимущество в их использовании и определяют их перспективность.

В пьезоэлектрических кристаллах наблюдается также обратный электрокалорический эффект — изменение температуры пьезоэлектрика, вызванное изменением значения электрического поля. Типичным пьезоэлектриком является турмалин. Пьезоэлектрический и электрокалорический эффект турмалина характеризуется коэффициентами:

$$s = \frac{\partial P}{\partial T} = 4,34 \cdot 10^{-6} \text{ Кл} / \text{К} \cdot \text{м}^2, \quad g = \frac{\partial T}{\partial E} = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ Кл} \cdot \text{м} / \text{В}.$$

Пьезоэлектрические коэффициенты других материалов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Материал	Температура Кюри $T_c, ^\circ\text{C}$	Пьезоэлектрический коэффициент $s \cdot 10^{-4}, \text{ Кл} / \text{м}^2 \cdot \text{К}$
LiTaO <sub>3</sub> (танталат лития)		2
LiNbO <sub>3</sub> (ниобат лития)		0,4
BaTiO <sub>3</sub> (титанат бария)		4
SBN		5,5
PVDF (ПВДФ)		0,4
TGS (триглицинсульфат)	49	4
DTGS (дейтерированный ТГС)	61	2,7

Продолжение табл. 2.1.

La TGS (легированный лантаном TGS)	49,5	7
DLa TGS (дейтерированный легированный лантаном TGS)	49,2	2,5
TGFB	73,8	2,1
TGSe	22	3
LiTaO <sub>3</sub> (танталат лития)	618	2,2
LiNbO <sub>3</sub> (ниобат лития)	1210	0,8
Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub> (германосилленит)		0,3

## 2.2 Применение пироэлектриков

Пироэлектрики находят широкое применение в приборостроении. Рассмотрим некоторые области их использования.

*Детекторы и приемники излучения.* Принцип их действия основан на поглощении излучения и преобразовании его в тепло, которое изменяет температуру пироэлектрика. Пироэлектрические приемники, используемые для регистрации теплового и электромагнитного излучений, имеют высокую чувствительность. Они работают в широком диапазоне частот от  $10^9$  до  $10^{20}$  Гц, что соответствует диапазону длин волн излучения от сантиметровых до рентгеновских и гамма-лучей. Вследствие особенности природы пироэффекта пироприёмники можно использовать для регистрации только меняющейся во времени части мощности потока излучения, приводящей к изменению температуры пироэлектрика. Скорость изменения этого потока может достигать  $10^6$  с<sup>-1</sup>, а диапазон измеряемой мощности  $10^{-9}$ - $10^9$  Вт.. Высокое быстродействие пироэлектриков позволяет измерять параметры мощных импульсов излучений длительностью  $10^{-5}$  –  $10^{-10}$  с. Пироприёмники

успешно применяются как тепловые приёмники. Пироэлектрические детекторы излучения малой мощности используются для регистрации потока частиц и электромагнитного излучения в спектральном диапазоне от гамма-излучения до сантиметровых волн. В частности, они применяются для исследования пучков нейтронов, протонов и дейтронов в экспериментах по термоядерному синтезу, а также для изучения импульсного и стационарного гамма и рентгеновского излучений. Важным преимуществом пиродетекторов является их линейность до высоких доз поглощенного излучения, отсутствие необходимости в источниках питания. В лазерной технике пироэлектрические детекторы могут быть использованы в качестве измерителей мощности и энергии излучения лазеров оптического диапазона.

*Преобразователь излучения.* Как преобразователь излучения пироэлектрик используется для создания источников электрической энергии различных типов:

- радиоизотопно-термоэлектрический, КПД до 3%,
- фотогальванический- полупроводниковый, КПД до 30%,
- пироэлектрический каскадный многоступенчатый, КПД до 20%.

*Преобразователь изображений.* Пироэлектрические преобразователи теплового излучения превращают невидимое тепловое изображение в электрический сигнал или видимое изображение (тепловизор). Используются в медицине, технике и в военной технике (приборы ночного видения).

*Теплометрические приборы.* Такие преобразователи на пироэлектриках применяются для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и др. Предельная чувствительность таких приборов составляет  $10^{-7}$  К. В теплотрии целесообразно использовать поляризованные (монокристаллические) сегнетоэлектрические кристаллы с высокой температурой Кюри (например, ниобат или танталат лития).

*Охлаждающие устройства.* Пироэлектрик как твердотельный преобразователь электрической энергии в тепловую за счёт электрокалорического эффекта может использоваться для охлаждения

кристалла. Эффект охлаждения создаёт перспективы получения холодильников нового типа.

Датчики ударных волн.

### Раздел 3. Основные свойства и теория сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектриками называются вещества, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией. Они отличаются большой диэлектрической проницаемостью, большими пьезоэлектрическими постоянными, электрооптическими и нелинейными характеристиками. Сегнетоэлектрики интенсивно исследуются. Физика сегнетоэлектричества превратилась в самостоятельную, быстро развивающуюся область физики твердого тела.

#### 3.1 Основные свойства сегнетоэлектриков.

1) Для сегнетоэлектриков характерна зависимость  $P = f(E)$  в виде петли гистерезиса (рис. 3.1). Видно, что поляризованность  $P \neq 0$  наблюдается при  $E \rightarrow 0$  (отрезок  $AD$  соответствует  $P > 0$ , отрезок  $АН$  соответствует  $P < 0$ ). Это одно из проявлений спонтанной поляризации. Направление остаточной поляризации может меняться в результате воздействия достаточно сильного электрического поля. Прямые линии  $EC$  и  $GI$  на рис. 3.1 характеризуют изменение индуцированной поляризации. Количественной мерой спонтанной поляризации служит величина  $P_s$ , определяемая путем экстраполяции этих линий до оси ординат, когда  $E = 0$  и индуцированная поляризация отсутствует.

Площадь, охватываемая гистерезисом, определяет диэлектрические потери за цикл, как и обычно при неоднозначной зависимости  $P$  от  $E$ . Отрезки  $AF$  и  $AK$  характеризуют коэрцитивное поле  $E_c$ .

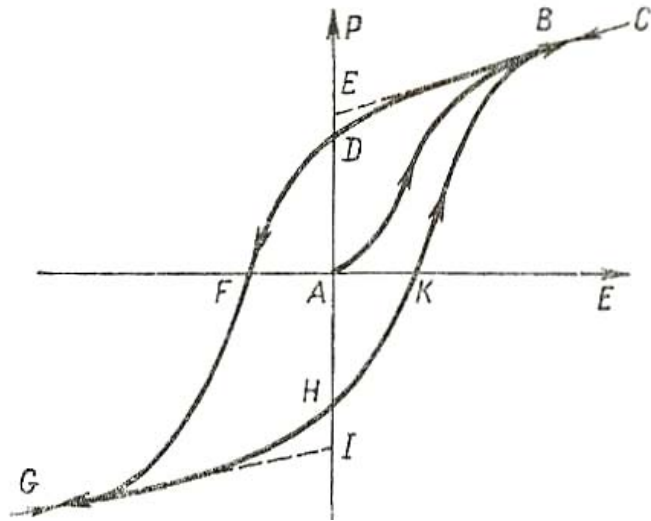


Рис.3.1.Зависимость поляризованности  $P$  от напряженности электрического поля для сегнетоэлектриков (петля гистерезиса).

2) Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков обычно измеряется в слабых электрических полях и соответствует производной  $\partial P/\partial E$  на начальном участке кривой  $ABC$ , рис. 3.1. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для сегнетоэлектрика характеризуется наличием острого максимума  $\epsilon$  при достижении температуры  $T_c$  - температуры Кюри (рис. 3.2, 3.3). Выше  $T_c$  спонтанная поляризация исчезает ( $P_s = 0$ , гистерезис отсутствует): диэлектрик находится в параэлектрическом состоянии (фазе). Ниже  $T_c$  возникает спонтанная поляризация  $P_s \neq 0$  и появляются гистерезисные явления: диэлектрик находится в сегнетоэлектрическом состоянии (рис. 3.2 - триглицинсульфат, рис. 3.3 - дигидрофосфат калия). Для сегнетовой соли и для изоморфных с нею кристаллов существуют две температуры Кюри (рис. 3.4), между которыми кристаллы находятся в сегнетоэлектрическом состоянии. Для титаната бария в сегнетоэлектрическом состоянии ниже  $T_c$  располагаются еще две температуры, где резко меняются  $\epsilon$  и  $P_s$  (рис.3.5). В параэлектрическом состоянии для сегнетоэлектриков выполняется закон Кюри – Вейсса

$$\varepsilon = \varepsilon_c + \frac{C}{T - T_0},$$

где  $C$  – константа Кюри;  $T_0$  – температура Кюри – Вейсса;  $\varepsilon_c$  – постоянный член, которым вблизи  $T_0$  можно пренебречь.

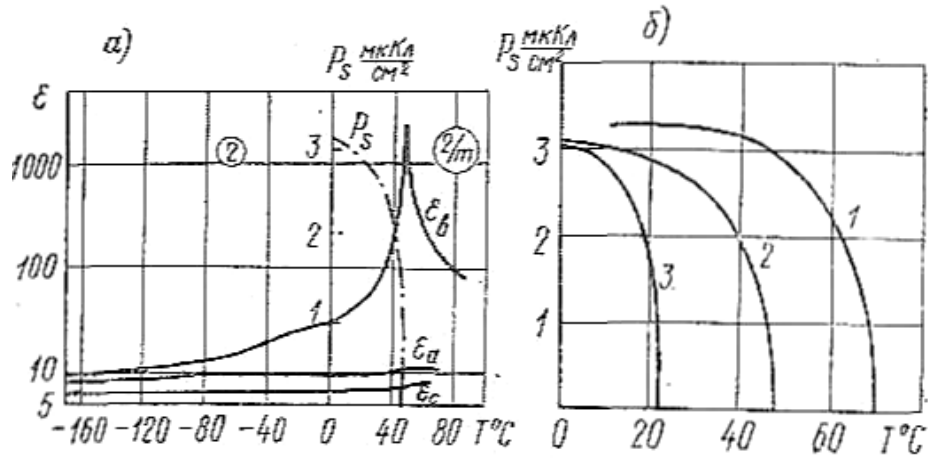


Рис. 3.2. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для сегнетоэлектрика (триглицинсульфат).

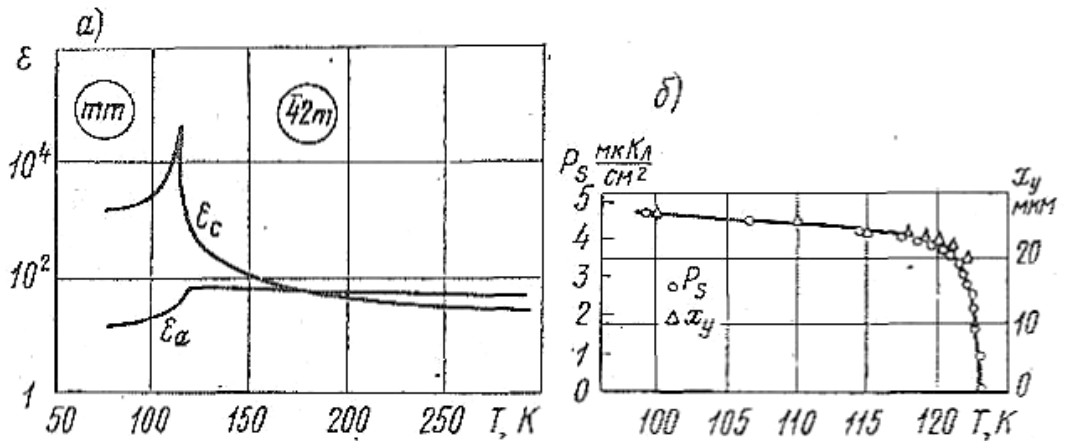


Рис. 3.3. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для сегнетоэлектрика (дигидрофосфат калия).

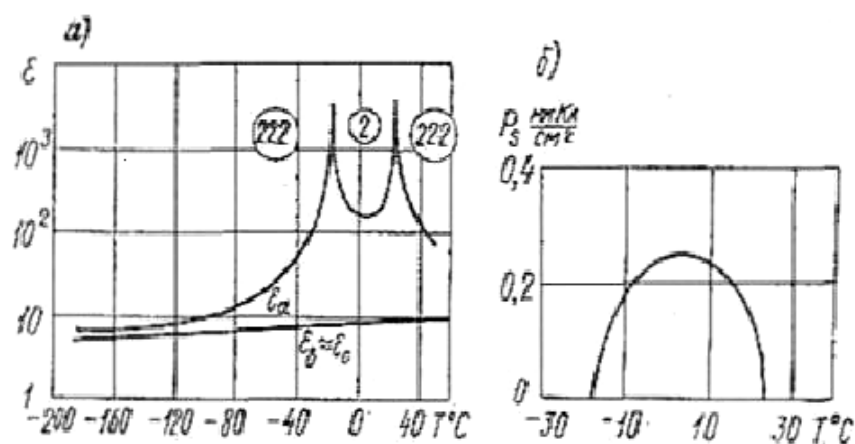


Рис. 3.4. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для сегнетовой соли.

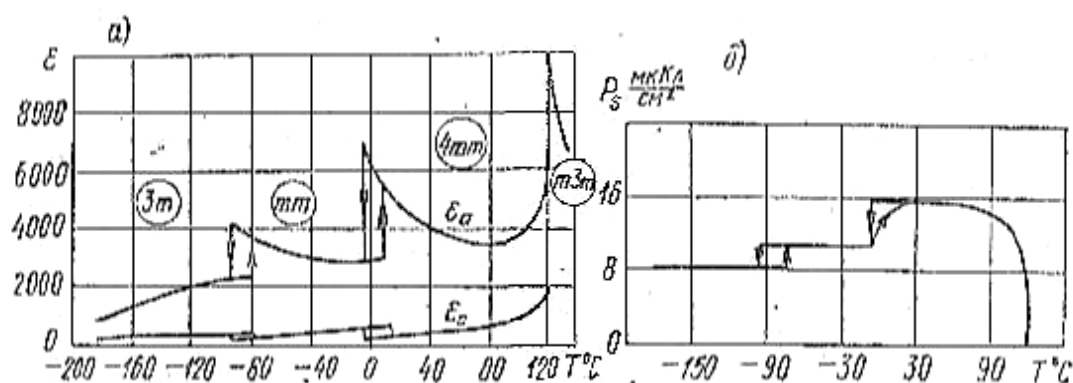


Рис. 3.5. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для титаната бария.

- 3) По мере приближения к температуре  $T_c$  из области сегнетоэлектрического состояния спонтанная поляризация  $P_s$  убывает: для одних кристаллов сравнительно плавно (сегнетоэлектрический переход II-го рода - трнглицинсульфат, дигидрофосфат калия, сегнетова соль), а для других кристаллов резко, скачком (сегнетоэлектрический переход I-го рода в моноклинном  $\text{BaTiO}_3$  - рис. 3.6).
- 4) Сегнетоэлектрический переход сопровождается изменением структуры - кристалл оказывается менее симметричным в сегнетоэлектрической фазе.

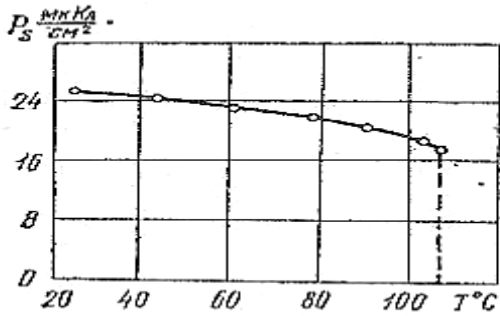


Рис. 3.6. Зависимость поляризации от температуры для титаната бария (сегнетоэлектрический переход 1-ого рода)

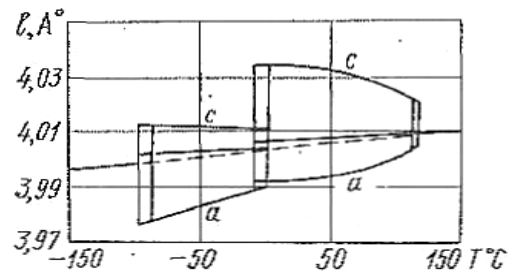


Рис. 3.7. Зависимость спонтанной деформации от температуры для титаната бария.

Соответствующая спонтанная деформация изменяется с температурой, как и  $P_s$  (рис. 3.7). Согласно рентгенографическим данным, в случае титаната бария, например, по мере снижения температуры происходит переход от кубической к тетрагональной (*в*), затем к ромбической (*б*) и ромбоэдрической (*а*) модификациям с соответствующим изменением направления спонтанной поляризации (рис. 3.8).

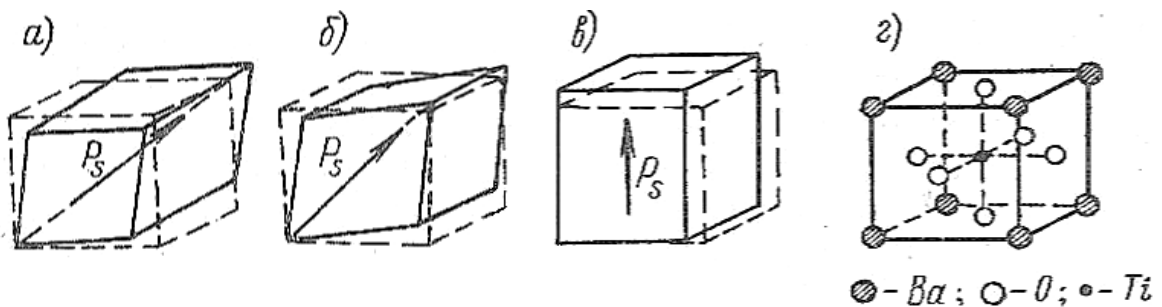


Рис. 3.8. Изменение структуры и направления вектора спонтанной поляризации в кристаллах титаната бария при понижении температуры.

5) Как правило, кристаллы сегнетоэлектриков состоят из ряда областей (доменов), поляризованных в различных направлениях (обычно попарно противоположных  $+ P_s$  и  $- P_s$ ). В процессе последовательной реполяризации доменов сегнетоэлектрика под действием внешнего поля возникают шумы Баркгаузена - импульсы тока. С доменной структурой связаны отражение и рассеяние видимых и ультразвуковых волн на неоднородностях - границах доменов, гашение некоторых рефлексов на рентгенограммах кристаллов.



Непосредственное наблюдение доменной структуры возможно: а) в поляризованном свете вследствие различия коэффициентов двулучепреломления доменов; б) путем травления поверхности монокристаллов кислотой ( $\text{BaTiO}_3$ ), водой (TGS) и другими растворителями (противоположно заряженные границы доменов обладают различной способностью к травлению); в) порошковым методом - как в электрофотографии (специальный порошок, наносимый на поверхность кристалла, концентрируется либо только на положительно, либо на отрицательно заряженных границах доменов).

б) Пьезоэлектрические модули  $d_{ij}$  (рис. 3.9 -  $\text{KNH}_2\text{PO}_4$ ) и электрооптические коэффициенты  $r_{ij}$  (рис. 3.1.10 -  $\text{KNH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ) сегнетоэлектрических кристаллов так же резко зависят от температуры, как и диэлектрическая проницаемость. Такой результат указывает на тесную связь между диэлектрическими, пьезоэлектрическими, электрооптическими свойствами кристаллов.

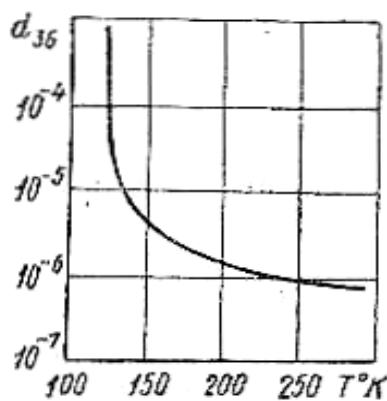


Рис. 3.9. Зависимость пьезоэлектрического модуля от температуры для кристаллов  $\text{KNH}_2\text{PO}_4$ .

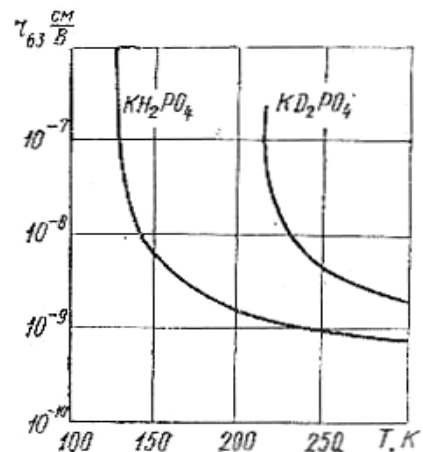


Рис. 3.10. Зависимость электрооптических коэффициентов от температуры.

### 3. 2. Классификация сегнетоэлектриков

Кристаллы сегнетоэлектриков могут относиться к тем же 10 классам, среди которых существуют и пирозлектрики.. Отличие от пирозлектриков заключается в том, что в случае сегнетоэлектриков при определенной температуре происходит переход из сегнетоэлектрического состояния в парозлектрическое, спонтанная поляризация исчезает и структура кристалла меняется. В парозлектрическом состоянии кристалл может и не относиться к перечисленным выше 10 классам. Кроме того, в отличие от пирозлектриков спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках может менять направление под действием электрического поля.

Среди сегнетоэлектрических кристаллов обычно различают две группы:

а) сегнетоэлектрические кристаллы с водородными связями -  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , триглицинсульфат, сегнетова соль и др.;

б) сегнетоэлектрические кристаллы кислородно -октаэдрического типа -  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KNbO}_3$  и др.

Важно отметить, что для этих групп кристаллов различны константы Кюри (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Группа «а»	$C$ , град	Группа «б»	$C$ , град
Сегнетова соль	$2,2 \cdot 10^3$	$\text{BaTiO}_3$	$1,5 \cdot 10^5$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$3,3 \cdot 10^3$	$\text{KNbO}_3$	$2,0 \cdot 10^5$
Триглицинсульфат	$3,2 \cdot 10^3$	$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$1,0 \cdot 10^5$
Алюминийметиламмониевые квасцы	$1,0 \cdot 10^3$	$\text{PbNb}_2\text{O}_6$	$3,0 \cdot 10^5$
$\text{NaNO}_3$	$5,0 \cdot 10^3$		

### 3.3. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков

Феноменологическая термодинамическая теория сегнетоэлектриков устанавливает связь между различными характеристиками сегнетоэлектрического кристалла на основе анализа весьма общей зависимости свободной энергии от деформации и поляризации.

Свободная энергия кристалла может быть представлена в виде ряда по степеням деформаций  $x$  и поляризации  $P$ :

$$F(x, P) = \frac{1}{2} \sum \chi_{ij}^{-1} P_i P_j + \frac{1}{3} \sum \omega_{ijk}^x P_i P_j P_k + \frac{1}{4} \sum g_{ijkl}^x P_i P_j P_k P_l + \frac{1}{5} \sum \varphi_{ijklm}^x P_i P_j P_k P_l P_m + \frac{1}{2} \sum c_{ijkl}^P x_{ij} x_{kl} + \sum a_{ijk} x_{ij} P_k + \frac{1}{2} \sum q_{ijkl} x_{ij} P_k P_l + \dots, \quad (3.1)$$

где коэффициенты зависят от температуры.

Коэффициенты в (3.1) имеют простой физический смысл. Так,  $\chi_{ij}^{-1}$  - обратная диэлектрическая восприимчивость;  $c_{ijk}$  - упругие постоянные;  $a_{ijk}$  - пьезоэлектрические коэффициенты;  $q_{ijkl}$  - электрострикционные постоянные.

Структура выражения (3.1) для свободной энергии не должна изменяться при переходе через точку Кюри. Ограничения, налагаемые условиями симметрии в параэлектрической фазе, должны сохраняться и в сегнетоэлектрической фазе, хотя последняя обладает более низкой симметрией. Поэтому для centrosymmetric в параэлектрической фазе кристаллов слагаемые с нечетными степенями  $P$  должны обращаться в нуль.

Существенные особенности сегнетоэлектрических явлений могут быть выявлены на основе анализа одномерной задачи - случая, когда поляризованность  $P$  направлена только вдоль одной оси и механические напряжения равны нулю. Тогда

$$F(P) = \frac{1}{2} \chi_{ij}^{-1} P^2 + \frac{1}{4} g_1 P^4 + \frac{1}{6} g_2 P^6. \quad (3.2)$$

Будем считать, что в соответствии с законом Кюри - Вейсса в параэлектрической области температур

$$\chi^{-1} = \frac{4\pi}{C}(T - T_0),$$

а коэффициенты  $g_1$  и  $g_2$  не зависят от  $T$ .

Если коэффициенты  $g_1 > 0$  и  $g_2 < 0$ , то имеет место сегнетоэлектрический переход II рода.

Действительно, учитывая  $\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = E$ , получим для  $P_s$  при  $T < T_0$ ,  $E = 0$ :

$$\chi^{-1} + g_1 P_s^2 + g_2 P_s^4 = 0.$$

Решая это квадратное уравнение, найдем

$$P_s^2 = \frac{1}{g_2} \left( -\frac{g_1}{2} + \sqrt{\left(\frac{g_1}{2}\right)^2 - g_2 \chi^{-1}} \right) \approx \quad (3.3)$$

$$\approx \frac{4\pi}{g_1} (T_0 - T) - \frac{16\pi^2}{C^2} \frac{g_2}{g_1^3} (T_0 - T)^2 + \dots$$

Сопоставляя (3.3) с

экспериментально определенной зависимостью  $P_s^2 = f(T_0 - T)$ , можем определить коэффициенты  $g_1$  и  $g_2$ . Например, для триглицинсульфата

$$g_1 = 7,2 \cdot 10^2 \text{ (Кл/м}^2\text{)}^{-2}; \quad g_2 = 4,1 \cdot 10^6 \text{ (Кл/м}^2\text{)}^{-4}.$$

На основании этих данных можно в первом приближении пренебречь третьим слагаемым в правой части (3.2):

$$F(P) \approx \frac{1}{2} \chi_{ij}^{-1} P^2 + \frac{1}{4} g_1 P^4. \quad (3.4)$$

Учтем, что  $E = \frac{\partial F}{\partial P} = 0$  (кристалл находится между электродами, замкнутыми накоротко), а  $\varepsilon^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2}$ . Тогда

$$P_s^2 = -\frac{\chi^{-1}}{g_1}; \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \Big|_{T>T_0} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right)_{P=0} = \chi^{-1}; \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \Big|_{T<T_0} = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} \right)_{P=P_s} = \chi^{-1} + 3g_1 P_s^2 = -2\chi^{-1}; \quad (3.7)$$

Согласно допущению  $\chi^{-1} = 4\pi/C (T - T_0)$ , коэффициент  $\chi^{-1}$  становится меньше нуля при  $T < T_0$ , тем не менее диэлектрическая проницаемость сохраняет положительное значение.

Соответствующие (3.4) — (3.7) зависимости  $F(P)$ ,  $P_s(\chi^{-1})$ ,  $1/\varepsilon=f(T)$  построены на рис. 3.11. Характер кривых  $P_s = f(\chi^{-1})$  и  $1/\varepsilon=f(T)$  отвечает экспериментальным данным для триглицинсульфата. В точке перехода величина  $P_s$  не возрастает скачком, а плавно изменяется с температурой, как это следует для перехода II рода.

Согласно (3.6), (3.7), при  $T = T_c = T_0$  величина  $1/\varepsilon = 4\pi/C (T - T_0) = 0$ , т. е.  $\varepsilon \rightarrow \infty$ . Наклон линии  $1/\varepsilon=f(T)$  при этом в области  $T < T_0$  должен быть вдвое больше, чем при  $T > T_0$ . Проверка показала (рис. 3.12), что для триглицинсульфата экспериментальное значение отношения наклонов равно 2,7, но не 2. Такое отклонение от теоретического значения объясняется частичным механическим зажатием доменов при поляризации триглицинсульфата, а также адиабатическими условиями опыта, тогда как термодинамические соотношения (3.6), (3.7) выведены для изотермических условий.

Из (3.4) может быть получена термодинамически равновесная зависи-

$$E = \frac{\partial F}{\partial P} = \chi^{-1} P + g_1 P^3.$$

мость между поляризованностью и напряжённостью поля.

Поскольку при  $T < T_0$  обратная восприимчивость  $\chi^{-1} < 0$ , то зависимость  $P=f(E)$  изображается  $S$  – образной кривой  $ABCD$  (рис. 3.13). Однако участок  $BC$  соответствует неустойчивому состоянию, и, следовательно, кристалл

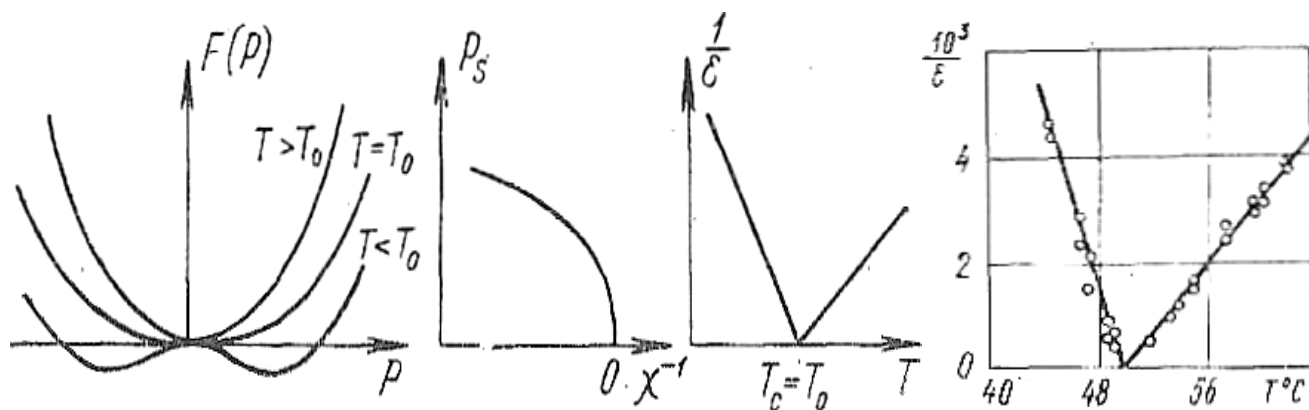


Рис. 3.11. Зависимости  $F=f(P)$ ,  $P_s=f(\chi^{-1})$  и  $1/\epsilon=f(T)$  для перехода II рода.

Рис. 3.12. Зависимость  $1/\epsilon=f(T)$  для триглицинсульфата

состояние  $B$ . В результате получается гистерезис  $AFBEDECFA$ .

Теоретическое значение коэрцитивного поля  $GH/2$  оказывается на 1–2 порядка выше экспериментального, так как при анализе не учитывалось влияние доменной структуры кристалла.

Если в выражении (3.2) коэффициент  $g_1 < 0$ , а  $g_2 > 0$ , то тогда феноменологическая теория предсказывает переход I рода. В отличие от предыдущего случая, зависимость  $F(P)$  изображается кривой, которая в точке сегнетоэлектрического перехода  $T_c$  имеет не один (см. рис. 3.11), а три минимума (рис. 3.14, один соответствует  $P = 0$ , а два -  $\pm P_0$ ). Поэтому при температуре  $T_c$  спонтанная поляризация  $P_s$  изменяется скачком от  $P_s = 0$  до  $P_s = P_0$ . Это и есть признак перехода I рода.

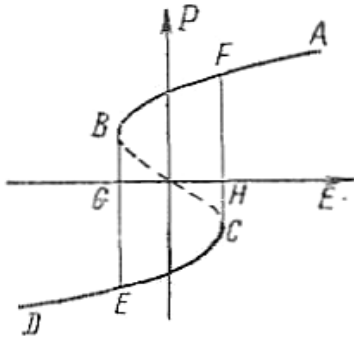


Рис. 3.13. Изображение зависимости  $P=f(E)$  в виде  $S$ -образной кривой  $ABCD$

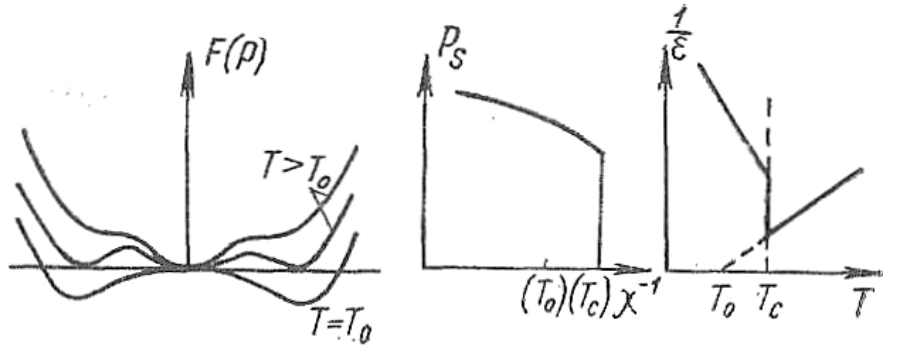


Рис. 3.14. Зависимости  $F=f(P)$ ,  $P_s=f(\chi^{-1})$  и  $1/\epsilon=f(T)$  для перехода I рода.

В точке перехода свободная энергия  $F$  и напряженность поля  $E$  равны нулю, поэтому

$$F = \frac{1}{2} \chi^{-1} P_0^2 + \frac{1}{4} g_1 P_0^4 + \frac{1}{6} g_2 P_0^6; \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \chi^{-1} P_0 + g_1 P_0^3 + g_2 P_0^5 = 0. \quad (3.9)$$

Из (3.8), (3.9) следует

$$P_0^2 = -\frac{3g_1}{4g_2}; \chi_0^{-1} = \frac{3}{16} \frac{g_1^2}{g_2},$$

т. е. в точке Кюри  $T_c$  спонтанная поляризация скачком возрастает до

$$P_s^2 = P_0^2 = -\frac{3g_1}{4g_2},$$

а коэффициент

$$\chi_0^{-1} = \frac{4\pi}{C} (T - T_0) = \frac{3}{16} \frac{g_1^2}{g_2}$$

сохраняет положительное значение — температура Кюри  $T_c$  оказывается выше температуры Кюри - Вейсса  $T_0$  (в случае перехода II рода  $T_c = T_0$ ).

Из условия  $E = 0$  можно получить зависимость  $P_s(T)$  при  $T < T_c$ :

$$P_s^2 = -\frac{g_1}{g_2} - \sqrt{\left(\frac{g_1}{g_2}\right)^2 - \frac{4\pi}{C}(T - T_0)}, \quad (3.10)$$

а величина, обратная диэлектрической проницаемости  $\frac{1}{\varepsilon} \approx \frac{\partial^2 F}{\partial P^2}$ , будет

определяться выражениями:

$$\frac{1}{\varepsilon} \Big|_{T > T_c} = \chi^{-1}; \quad (3.11)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \Big|_{T < T_c} = -2\chi^{-1} + 2g_2 P_s^4. \quad (3.12)$$

Зависимости  $F(P)$ ,  $P_s(T)$  и  $\varepsilon^{-1} = f(T)$  для случая перехода I рода, соответствующие формулам (3.2), (3.10) — (3.12), при  $g_1 < 0$ ,  $g_2 > 0$  представлены на рис. 3.14. Отметим еще раз, что кривые  $F(P)$  имеют минимумы при  $P = 0$  и при  $P \neq 0$ .

Сегнетоэлектрический переход I рода происходит при температуре  $T_c$ , когда  $F(P)$  имеет одно и то же значение при  $P = 0$  и при  $P = P_0$ . В точке перехода наблюдается следующее:

- 1) величина  $P_s$  изменяется скачком;
- 2) диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  испытывает скачок, оставаясь конечной;
- 3) температура Кюри  $T_c$  отличается от температуры Кюри - Вейсса  $T_0$  (например, для  $\text{BaTiO}_3$  это различие составляет  $10^\circ$ ).

Итак, термодинамический (феноменологический) анализ позволяет понять основные особенности сегнетоэлектрических переходов I и II рода,



исходя из выражения для  $F(P)$ , одинакового как для параэлектрической, так и для сегнетоэлектрической фаз. Более сложные и более точные выражения для  $F(P)$  дают возможность в рамках термодинамической теории объяснить влияние механических напряжений или электрических полей на сегнетоэлектрический переход, оптические и пьезоэлектрические аномалии, тепловые процессы и т. д. В частности, доказываем, что аномалии пьезоэлектрических, оптических, упругих и других свойств являются следствием диэлектрических аномалий (это справедливо для  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , триглицинсульфата, сегнетовой соли и других диэлектриков).

Однако термодинамическая теория, демонстрируя связь между различными явлениями в сегнетоэлектрических кристаллах, не может объяснить закон Кюри - Вейсса, т. е. выяснить причину возникновения спонтанной поляризации. Это задача микроскопической, молекулярной теории сегнетоэлектричества.

### **3.4. Элементы микроскопической теории сегнетоэлектричества.**

Следует отметить, что по величине показателя преломления в оптическом диапазоне длин волн сегнетоэлектрики не отличаются от обычных диэлектриков. Следовательно, диэлектрические аномалии в сегнетоэлектриках не могут быть объяснены учетом только электронной составляющей поляризации, обязательно нужно принимать во внимание ионную составляющую, смещение ионов при спонтанной поляризации. В некоторых случаях такое смещение может быть обнаружено рентгеноструктурным анализом (см. рис. 3.8).

Рассматривая причины, приводящие к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, надо принимать во внимание различные типы взаимодействий между частицами диэлектрика. «Ведущим взаимодействием», определяющим переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу, могут быть либо электростатические (диполь - дипольные) силы, либо ковалентные силы

взаимодействия между атомами кристалла. «Возвращающим взаимодействием», способствующим обратному переходу, могут быть силы отталкивания электронных оболочек атомов, либо разупорядочивание решетки в результате хаотического теплового движения. Температура сегнетоэлектрического перехода соответствует условию баланса «ведущего» и «возвращающего» взаимодействий.

В сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрической структуры сегнетоэлектрический переход связан со смещением ионов в новые положения равновесия, отвечающие структуре сегнетоэлектрической фазы. Условия этого перехода можно оценить, исходя из анализа выражений, характеризующих диэлектрическую проницаемость и частоты колебаний решетки в теории поляризации и динамики решетки ионных кристаллов. В рамках этой теории признаком сегнетоэлектрического перехода может быть выбрано условие  $\Delta = \text{Det}(F_{ij}X_j - \delta_{ij})=0$ , где  $F_{ij}$  - структурные коэффициенты;  $X_j$  - обобщенные поляризуемости;  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера. При таком условии расчетное значение  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , одна из частот поперечных оптических колебаний  $\omega_i \rightarrow 0$ , а действующие электрические поля  $E_i \rightarrow \infty$ . Исследование условия  $\Delta = \text{Det}(F_{ij}X_j - \delta_{ij})=0$  показало, что структуры перовскита ( $\text{BaTiO}_3$ ), пироклора ( $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ), сульфодида сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) благоприятны для сегнетоэлектрического перехода. В этих кристаллах расчетное значение  $\varepsilon \rightarrow \infty$  при меньших значениях обобщенных поляризуемостей  $X_i^*$ , чем в кристаллах простой кубической структуры, где все  $F_{ij} = 1/3\varepsilon_0$ . Такой результат соответ-

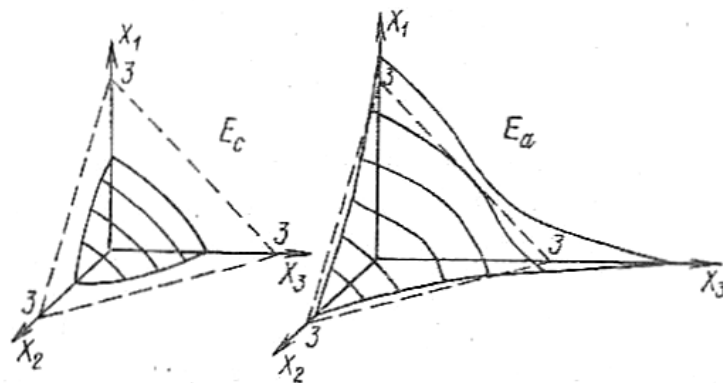


Рис. 3.15. Поверхности, соответствующие условию сегнетоэлектрического перехода.

ствуется опытным данным: среди кристаллов названных структур имеются сегнетоэлектрики. В случае SbSJ значения  $X^*$  при поляризации в направлении оси  $c$  (в поле  $E_c$ ) получаются меньше, чем в направлениях  $a$ ,  $b$  (рис. 3.15). Следовательно, в соответствии с экспериментальными данными (при комнатной температуре  $\varepsilon_c=50000$ ,  $\varepsilon_a \approx \varepsilon_b \approx 25$ ), теория предсказывает сегнетоэлектрический переход именно в направлении оси  $c$ .

Экспериментально подтверждается также вывод теории, согласно которому вблизи сегнетоэлектрического перехода одна из частот поперечных оптических колебаний  $\omega_i \rightarrow 0$ . Свойства этой, так называемой «мягкой», моды колебаний в последнее время изучаются методами ИК-спектроскопии и рассеяния медленных нейтронов. Закон Кюри - Вейсса для сегнетоэлектриков кислородно - октаэдрической структуры получается при допущении линейной зависимости эффективной поляризуемости от температуры

$$\alpha = \alpha^* [1 - \beta(T - T_0)] \approx \frac{\alpha}{1 + \beta(T - T_0)}. \quad (3.13)$$

Это соответствует учету ангармонизма колебаний ионов.

Предполагая для простоты применимость соотношения Клаузиуса—

Моссоти  $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\varepsilon_0}$  и вытекающее из него условие сегнетоэлектрического

перехода  $\frac{N\alpha^*}{3\varepsilon_0} = 1$ , получим, с учетом (3.13),

$$\varepsilon \approx \frac{3}{\beta(T - T_0)} = \frac{C}{T - T_0}.$$

Таким образом, константа Кюри  $C = \frac{3}{\beta}$  может достигать значений  $10^4$

□  $10^5$  К, если  $\beta = 10^{-4} \div 10^{-5}$  1/град. Это соответствует данным табл. 3.1.

В сегнетоэлектриках с водородными связями сегнетоэлектрический переход обусловлен упорядочением расположения диполей. Переходы типа порядок—беспорядок рассматриваются на основе конкретных моделей потенциальных барьеров и локальных минимумов энергии, на основе модели Изинга (решетка взаимодействующих диполей) и т. д. В данном случае эффективная поляризуемость будет зависеть от температуры, как и при ориентационной поляризации:  $\alpha = \alpha^* \frac{T_0}{T}$ .

Учитывая соотношение Клаузиуса — Моссооти и условие  $\frac{N\alpha^*}{3\varepsilon_0} = 1$ , получим

закон Кюри—Вейсса в виде  $\varepsilon \approx \frac{3T_0}{T - T_0} = \frac{C}{T - T_0}$ .

В этом случае, опять-таки в согласии с данными табл. 3.1, константа Кюри получается относительно небольшой ( $C = 3T_0 \approx 10^3$ ).

### 3.5. Применение сегнетоэлектриков

Высокая диэлектрическая проницаемость, нелинейная зависимость поляризованности от напряженности электрического поля, способность к переполяризации под действием внешнего поля, хорошие пьезоэлектрические, электрооптические и другие нелинейно-оптические свойства определяют широкое практическое применение сегнетоэлектрических кристаллов. Сегнетоэлектрики используются для производства конденсаторов большой удельной емкости, нелинейных конденсаторов - варикондов (они находят свою область применения в схемотехнике и приборостроении, включая термокомпенсированные конденсаторы электронных часов и многих устройств автоматики), пьезоэлементов - электромеханических преобразователей, нелинейно - оптических устройств для управления лазерным лучом, элементов запоминающих устройств - на основе петли гистерезиса, позисторов -

термосопротивлений с положительным температурным коэффициентом (в районе точки Кюри для некоторых сегнетоэлектрических материалов наблюдается резкое возрастание сопротивления с увеличением температуры).

Также сегнетоэлектрики находят свое применение в малогабаритных низкочастотных устройствах, таких как конденсаторы и позисторы с большой удельной емкостью, достигающей  $10 \text{ мкФ/см}^2$ , например на основе  $\text{BaTiO}_3$ . В них используется емкость обедненного носителями заряда слоя, образующегося в месте соприкосновения полупроводниковой керамики и металлического (серебряного, палладиевого, никелевого) электрода. Сегнетоэлектрики используются и в интегральных оптических модулях с большим электрооптическим коэффициентом ( $\text{LiNbO}_3$ ), в тонких пленках керамики ЦТСЛ в микроэлектронных запоминающих устройствах и в качестве логических элементов (принципиальные особенности устройств, основанных на переключении поляризации в сегнетоэлектриках, это достижимость высокой плотности интеграции (до  $10^{12} \text{ бит/см}^2$ ), потенциальное управление, малое энергопотребление и некоторые др.), в сегнетокерамике и полимерах для изготовления преобразователей – гидрофонов и преобразователей давления в сверхминиатюрных керамических конденсаторах, используемых в мобильном телефоне.

Качественный скачок в исследовании и применении сегнетоэлектриков произошёл в последние годы с развитием, так называемой, доменной инженерии, которая предполагает создание на основе современной технологии сегнетоэлектрических материалов со стабильной регулярной доменной структурой. Такие материалы обладают параметрами, существенно улучшающими характеристики устройств с пространственной модуляцией фоторефрактивных, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических свойств сегнетоэлектриков.

Наибольшие успехи достигнуты в новейшем направлении, связанном с получением прецизионных микро- и нано-доменных структур и с

ядерными методами их контроля, визуализацией доменной структуры и особенностями её эволюции, основанными на рассеянии рентгеновского излучения, нейтронов и тормозного излучения. Показана возможность создания на базе этих структур нового поколения оптоэлектронных устройств.

Ещё одним перспективным направлением в области сегнетоэлектричества является использование анизотропии свойств материалов на основе гомогенных микро- и нано-структурированных стёкол. Такие структуры образуются при анизотропном воздействии на стекло посредством создания градиента температуры или давления. Данные материалы обладают сегнето-, пьезо-, пиро-электрическими, электретными, нелинейно-оптическими и ионно-проводящими свойствами и характеризуются высоким электрическим или оптическим откликом при нагреве или облучении. Они могут быть использованы в системах автоматизации и обработки информации и в датчиках пожарной безопасности.

Перспективными материалами для создания активных диэлектриков являются стеклообразные системы на основе композитов, например, тетраборат лития –  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . На базе этих материалов при воздействии электрическим, магнитным полями или нагревом создаются элементы функциональной диэлектроники, используемые в информатике и радиоэлектронике, а также для радиационного контроля, в качестве датчиков тепла и в оптических устройствах.

#### **Раздел 4. Нелинейно – оптические свойства диэлектриков**

В связи с развитием лазерной техники в последнее время усилился интерес к исследованию нелинейно - оптических явлений в кристаллических диэлектриках: электрооптического эффекта, генерации гармоник, оптического детектирования. Нелинейно - оптические кристаллы широко

применяются для создания модуляторов, девиаторов, умножителей частоты излучения лазеров. Все указанные явления обусловлены тем, что поляризация диэлектриков в общем случае нелинейно изменяется с возрастанием напряженности электрического поля. Эта зависимость особенно отчетливо проявляется при взаимодействии с лазерным излучением, поскольку напряженности электрического поля достигают весьма больших значений.

Поскольку отклонения от линейности обычно не велики, то зависимость  $P = f(E)$  можно разложить в ряд по степеням  $E$ :

$$P_\alpha = \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta} E_\beta + \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma} E_\beta E_\gamma + \varepsilon_0 \chi_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\beta E_\gamma E_\delta,$$

где  $\chi_{\alpha\beta}$  – тензор (второго ранга) линейной восприимчивости;

$\chi_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  и т. д. – тензоры (третьего, четвертого и т. д. рангов) нелинейной восприимчивости.

Для нелинейной оптики прежде всего представляет интерес случай, когда на диэлектрик одновременно воздействуют несколько синусоидальных полей, частоты которых могут различаться.

#### 4.1 Классификация нелинейно-оптических явлений в кристаллах.

Напишем выражение поляризованности при воздействии на диэлектрик трех полей с частотами  $\omega_q = 0$  (постоянное электрическое поле),  $\omega_r$ ,  $\omega_s$  (либо две оптические частоты, либо одна из частот относится к радиодиапазону):

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\varepsilon_0} P_\alpha [E(0), E(\omega_r), E(\omega_s)] = & \chi_{\alpha\beta}(0) E_\beta^0 + \chi_{\alpha\beta\gamma}(0+0) E_\beta^0 E_\gamma^0 + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(0+0+0) E_\beta^0 E_\gamma^0 E_\delta^0 + \chi_{\alpha\beta}(\omega) E_\beta^0 \cos \omega t + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega+\omega) E_\beta^\omega E_\gamma^\omega \cos 2\omega t + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega+\omega+\omega) E_\beta^\omega E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos 3\omega t + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega+0) E_\beta^0 E_\gamma^\omega \cos \omega t + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega+0+0) E_\beta^\omega E_\gamma^0 E_\delta^0 \cos \omega t + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega+\omega+0) E_\beta^0 E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos 2\omega t + \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega-\omega) E_\beta^\omega E_\gamma^\omega + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega-\omega+\omega) E_\beta^\omega E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos \omega t + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega_s + \omega_r) E_\beta^{\omega_s} E_\gamma^{\omega_r} \cos(\omega_r + \omega_s)t + \\
& + \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega_s - \omega_r) E_\beta^{\omega_s} E_\gamma^{\omega_r} \cos(\omega_s - \omega_r)t + \dots
\end{aligned}$$

Число слагаемых в этом выражении может быть увеличено путем учета следующих членов разложения в ряд. Приведенные здесь слагаемые отражают экспериментально наблюдавшиеся эффекты:

а) обычную линейную поляризацию диэлектрика в постоянном  $\chi_{\alpha\beta}(0)E_\beta^0$  и в переменном  $\chi_{\alpha\beta}(\omega)E_\beta^\omega \cos \omega t$  электрическом поле;

б) квадратичную и кубическую поправки к поляризации в постоянном поле;

в) генерацию второй гармоники  $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + \omega)E_\beta^\omega E_\gamma^\omega \cos 2\omega t$  и третьей

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega + \omega + \omega)E_\beta^\omega E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos 3\omega t;$$

г) линейный  $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + 0)E_\beta^0 E_\gamma^\omega \cos \omega t$  и квадратичный  $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega + 0 + 0)E_\beta^0 E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos \omega t$  и электрооптический эффект;

д) эффект оптического детектирования  $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega - \omega)E_\beta^\omega E_\gamma^\omega$ ;

е) поляризацию третьего порядка, но с частотой  $\omega$ , обеспечивающей эффект «просветления» непрозрачной среды при больших потоках мощности излучения

$$\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega - \omega + \omega)E_\beta^\omega E_\gamma^\omega E_\delta^\omega \cos \omega t;$$



ж) сложение и вычитание частот  $\omega_s, \omega_r$  электромагнитного излучения, падающего на диэлектрик

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega_s \pm \omega_r) E_\beta^{\omega_s} E_\gamma^{\omega_r} \cos(\omega_r \pm \omega_s)t$$

## 4.2 Краткая характеристика основных нелинейно-оптических эффектов.

Генерацию второй гармоники рубинового лазера впервые наблюдали в

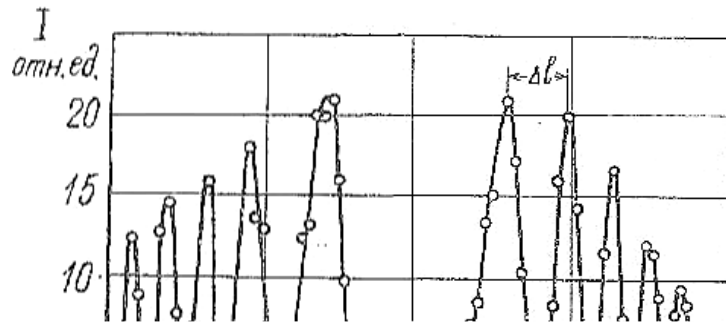


Рис. 4.1. График периодической зависимости величины эффекта генерации второй гармоники от толщины (угла поворота  $\phi$ ) нелинейного кристалла.

10 20 30 40 50 60 70 80 90 L, см.

1961 г. Франкен с сотрудниками, а генерацию третьей гармоники в 1962 г. - Терхьюн и др. В опыте Франкена красный луч рубинового лазера с длиной волны  $6943 \text{ \AA}$ , проходя через кристалл кварца и кварцевый спектрограф, давал на регистрирующей фотопленке линию, соответствующую ультрафиолетовому излучению с длиной волны  $3471 \text{ \AA}$ . Точные эксперименты подтвердили, что генерируемая частота равна удвоенной частоте излучения рубинового лазера с относительной ошибкой, не превосходящей  $10^{-5}$ .

Величина эффекта генерации второй гармоники периодически изменяется с изменением толщины (угла поворота  $\phi$ ) нелинейного кристалла (рис. 4.1), что объясняется интерференционными явлениями за счет несовпадения фазовых скоростей распространения волн с частотами  $\omega$  и  $2\omega$ . Расстояние между двумя смежными максимумами на рис. 4.1 соответствует

изменению оптического пути  $2l_{\text{ког}}$ , когда фазы обычной электромагнитной волны и нелинейной «разойдутся» на  $2\pi$ .

Мощность выходного сигнала второй гармоники можно резко увеличить, если выбрать такое направление хода луча относительно оптической оси кристалла, при котором рассогласование фазовых скоростей компенсируется в результате взаимодействия обыкновенной и необыкновенной волн в оптически одноосных кристаллах (рис. 4.2).

Электрооптическим эффектом называется изменение показателя преломления диэлектрика под действием низкочастотного (постоянного) электрического поля. Изучая двойное лучепреломление кристаллов, находящихся в электрическом поле, или применяя оптическую интерферометрию, можно оценить изменение диэлектрической проницаемости с точностью до  $2 \cdot 10^{-6}$ , что позволяет с успехом исследовать и применять электрооптический эффект.

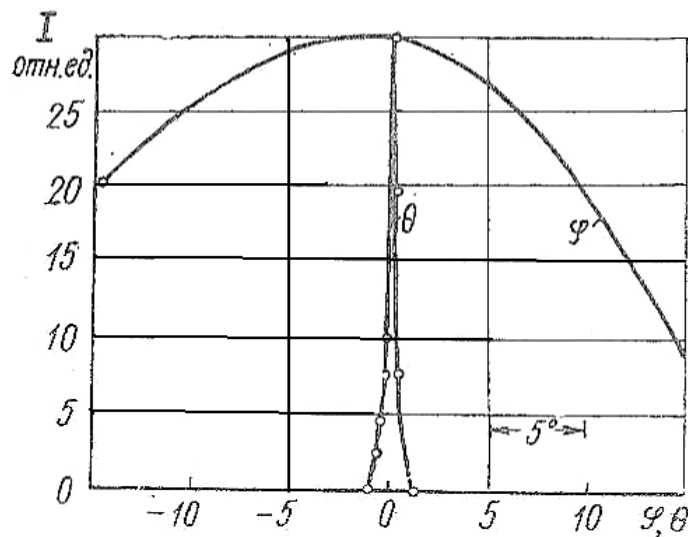


Рис.4.2. График зависимости величины эффекта генерации второй гармоники от толщины (угла поворота  $\varphi$ ).

Тензор квадрата показателя преломления  $v^2 = \epsilon_\infty$  изображается графически в виде характеристического эллипсоида — оптической индикатрисы

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1} x_\alpha x_\beta = 1.$$

Если  $x_1, x_2, x_3$  являются главными осями тензора, то

$$\frac{x_1^2}{v_1^2} + \frac{x_2^2}{v_2^2} + \frac{x_3^2}{v_3^2} = 1,$$

где  $v_1^2, v_2^2, v_3^2$  – главные значения тензора  $v^2 = \varepsilon_\infty$ .

Оптическая индикатриса может быть записана также в виде

$$B_{\alpha\beta} x_\alpha x_\beta = 1,$$

где коэффициенты  $B_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}$  называются относительными диэлектрическими непроницаемостями.

Изменение формы и размеров индикатрисы под действием электрического поля оценивается по изменению коэффициентов

$$\Delta B_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta\gamma} E_\gamma + \pi_{\alpha\beta\gamma\delta} \sigma_{\gamma\delta},$$

где  $r_{\alpha\beta\gamma}$  – электрооптический коэффициент;  $\pi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  – пьезооптический коэффициент;  $\sigma_{\gamma\delta}$  – тензор деформации диэлектрика, обусловленной действием поля  $E$ . Таким образом, помимо первичного (или «истинного») электрооптического эффекта, характеризуемого слагаемыми  $r_{\alpha\beta\gamma} E_\gamma$  наблюдается также вторичный (или «ложный») электрооптический эффект, связанный с деформацией кристалла под действием поля  $E$ . Этот вторичный эффект может быть исключен, если проводить испытания на частотах, при которых деформации кристалла не будут проявляться (кристалл будет зажат). Линейный электрооптический эффект называется часто эффектом Поккельса, к квадратичному относится эффект Керра.

Оптическим детектированием называется появление статической поляризации диэлектрика под действием электрического поля  $E^\omega \exp i\omega t$  лазерного луча. Этот эффект был обнаружен в кристаллах дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) в 1964 году. Оптическое детектирование обратно линейному электрооптическому эффекту, а поэтому составляющие тензоров  $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + 0)$

и  $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega - \omega)$  должны соответствовать друг другу. В пределах точности эксперимента для кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  было установлено, что

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega+0) = \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega-0) = 13 \cdot 10^{-8} \text{ ед. CGSE}$$

Кроме того, отношение коэффициентов, характеризующих оптическое детектирование в изоморфных кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , согласуется с соответствующим отношением электрооптических коэффициентов.

Эффекты образования суммарных и разностных частот в нелинейном кристалле находят широкое применение. Если  $\omega_s$  относится к оптическому диапазону, а  $\omega_r$  - к диапазону СВЧ, то наблюдается СВЧ модуляция света, имеющая большое значение для устройств связи, использующих лазерный луч. В результате биений двух световых лучей с частотами  $\omega_s$  и  $\omega_r$  генерируются СВЧ колебания на частоте  $\omega_s - \omega_r$ . Можно, наконец, получить суммарную  $\omega_s + \omega_r$  или разностную  $\omega_s - \omega_r$  частоты света при смешении двух лучей света с разными частотами. Например, направляя на нелинейный кристалл лучи двух рубиновых лазеров, длины волн которых различались на  $10 \text{ \AA}$  (лазеры находились при разных температурах), удалось получить ультрафиолетовое излучение с частотами  $2\omega_r$ ,  $2\omega_s$ ,  $\omega_s + \omega_r$ , а также суммарную и разностную частоты излучения рубинового и неодимового лазера.

Нелинейно - оптические эффекты находят широкое практическое применение. Созданы мощные генераторы гармоник и комбинационных частот, перекрывающие набором дискретных линий диапазон от 0,2 до 1 мкм. Разработаны устройства, позволяющие модулировать добротность лазеров с помощью насыщающихся фильтров.

Для создания вышеперечисленных устройств необходимы диэлектрические кристаллы с определенными нелинейными свойствами, характеризующимися различными нелинейными восприимчивостями. Зная

структуру кристалла, можно из соотношений симметрии установить определенные соотношения между отдельными компонентами тензоров  $\chi_{\alpha\beta\gamma}$ ,  $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ . Например, можно показать, что все компоненты тензора  $\chi_{\alpha\beta\gamma}$  равны нулю в кристаллах, обладающих центром инверсии. Далее, в соответствии с равенством  $\chi_{\alpha\beta\gamma} = \chi_{\alpha\gamma\beta}$  число независимых компонент тензора  $\chi_{\alpha\beta\gamma}$  сокращается, как и в случае пьезоэлектрического тензора  $d_{\alpha\beta\gamma}$ , с 27 до 18. Отличные от нуля компоненты тензора  $\chi_{\alpha\beta\gamma}$  и связь между ними находятся из таких же таблиц, которые имеются для компонентов пьезоэлектрического тензора  $d_{\alpha\beta\gamma}$ .

Для практических целей важно предсказать пути поиска новых материалов, обладающих наилучшими нелинейными свойствами. В связи с этим предпринимаются попытки развития микроскопической теории нелинейно - оптических свойств. При расчете нелинейно - оптических коэффициентов могут применяться классические модели кристаллической решетки, обобщенные на нелинейный случай. Другое направление теоретического анализа связано с оценкой нелинейных характеристик диэлектрика на основе решения квантово-механической задачи о реакции молекулярной системы на воздействие электрического поля. В применении к кристаллам разрабатываются также методы анализа нелинейно-оптических свойств на основе зонной теории - приближенного квантово-механического анализа энергетических уровней электронов в твердом теле.

## Раздел 5. Электретный эффект в полимерных диэлектриках

### 5.1 Общие положения

Электретами называются диэлектрики, в которых создано и длительно сохраняется неравновесное распределение зарядов, обеспечивающее существование электрического поля. Очевидно, что электретное состояние в той или иной степени должно быть присуще всем диэлектрикам. Времена релаксации заряда в диэлектриках с ярко выраженными электретными свойствами при нормальных условиях составляют несколько лет. Такие

электреты находят широкое применение в технике и используются в устройствах, где требуется создание электрического поля при ничтожно малой величине тока. Основными устройствами, использующими электретный эффект, являются: электретные микрофоны, телефоны, датчики сигналов, дозиметры, приборы для записи звука и изображения.

Существуют различные способы создания электретного состояния в диэлектрике, в зависимости от которых принята следующая классификация электретов:

- термоэлектреты, получаемые при выдержке диэлектрика в электрическом поле в процессе нагревания и охлаждения;
- электроэлектреты — при выдержке диэлектрика в сильном электрическом поле;
- короноэлектреты — при воздействии коронного разряда;
- фотоэлектреты — при выдержке в постоянном электрическом поле и одновременном действии света;
- трибоэлектреты — при трении о металлическую или диэлектрическую поверхность;
- магнетоэлектреты — в результате действия магнитного поля;
- механоэлектреты — в результате действия механических нагрузок.

При различных способах воздействия в диэлектрике могут образовываться поверхностный и объемный заряды плотностью  $\sigma$  и  $\rho$  и

устанавливается остаточная «замороженная» поляризация  $P_S$ . Схематическое изображение электрета в одномерном случае представлено на рис. 5.1.

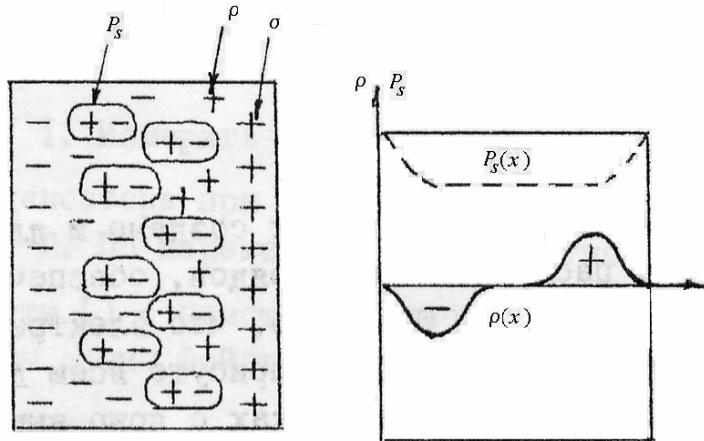


Рис. 5.1. Схематическое изображение одномерной модели плоского электрета

Соотношение между  $\sigma$ ,  $\rho$ ,  $P_S$  определяется структурой диэлектрика и способом создания в нем электретного состояния.

По знаку эффективной плотности заряда различают электреты с гомо- и гетерозарядом. Если эффективная плотность заряда имеет тот же знак, что и знак заряда на соответствующем электроде (термо- и электроэлектреты)

или знак бомбардирующих по-верхность диэлектрика частиц при изготовлении электрета (радио- и коронно-электрета), то говорят о преобладании гомозаряда. Если знак противоположен знаку заряда на соответствующем электроде (термо-, фотоэлектреты), то говорят о преобладании гетерозаряда.

Гомозаряд возникает за счет внедрения в диэлектрик заряженных частиц извне и закрепления их в приповерхностных слоях диэлектрика за счет инжекции носителей из электродов, под действием пучков заряженных частиц или из газового разряда (рис. 5.2, а).

Образование гетерозаряда может быть обусловлено различными видами поляризации — дипольно-ориентационной, межслоевой, приэлектродной (рис.5.2, б).

## 5.2 Основные параметры электрета и их связь с распределением заряда по толщине диэлектрика

Если заряды  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  расположены на поверхности электрета толщиной  $h$ , то в одномерном случае в отсутствие краевых эффектов для электрета,

расположенного вдали от других тел и зарядов, распределение электрического поля и потенциала представлено на рис. 5.3. При  $\sigma_1 = \sigma_2$  поле внутри электрета  $E = \sigma/\epsilon_0\epsilon$ , где  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая постоянная, а поле вне электрета  $E=0$ .

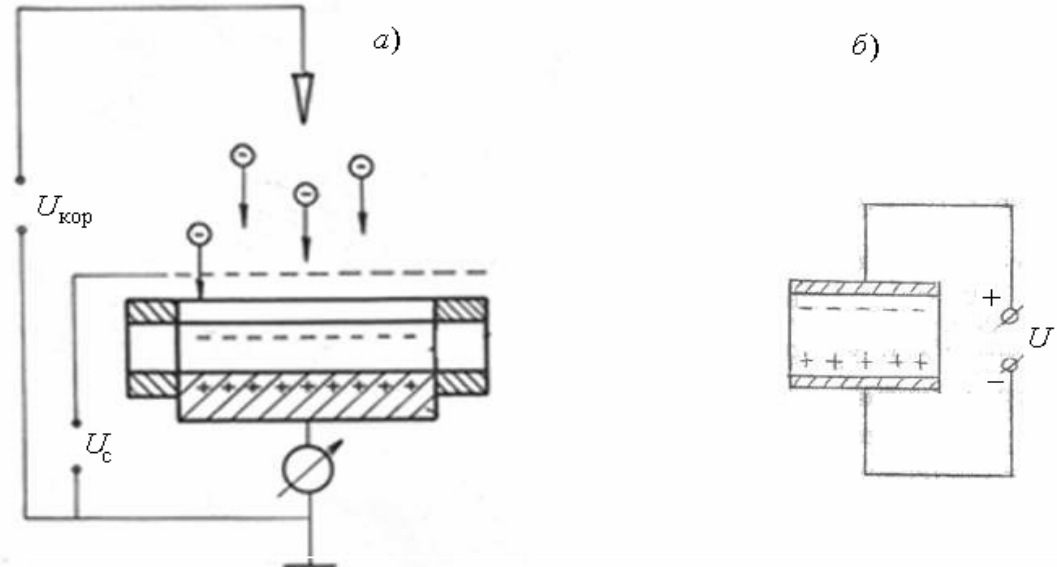


Рис. 5.2. Схематическое изображение способов получения электретов с гомо- (а) и гетеро-зарядом (б)

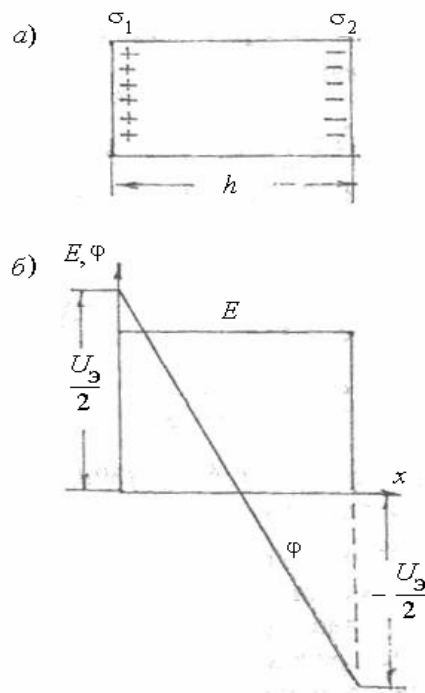


Рис. 5.3. Распределение потенциала  $\phi$  и электрического поля  $E$  (б) плоского электрета в свободном состоянии (а)



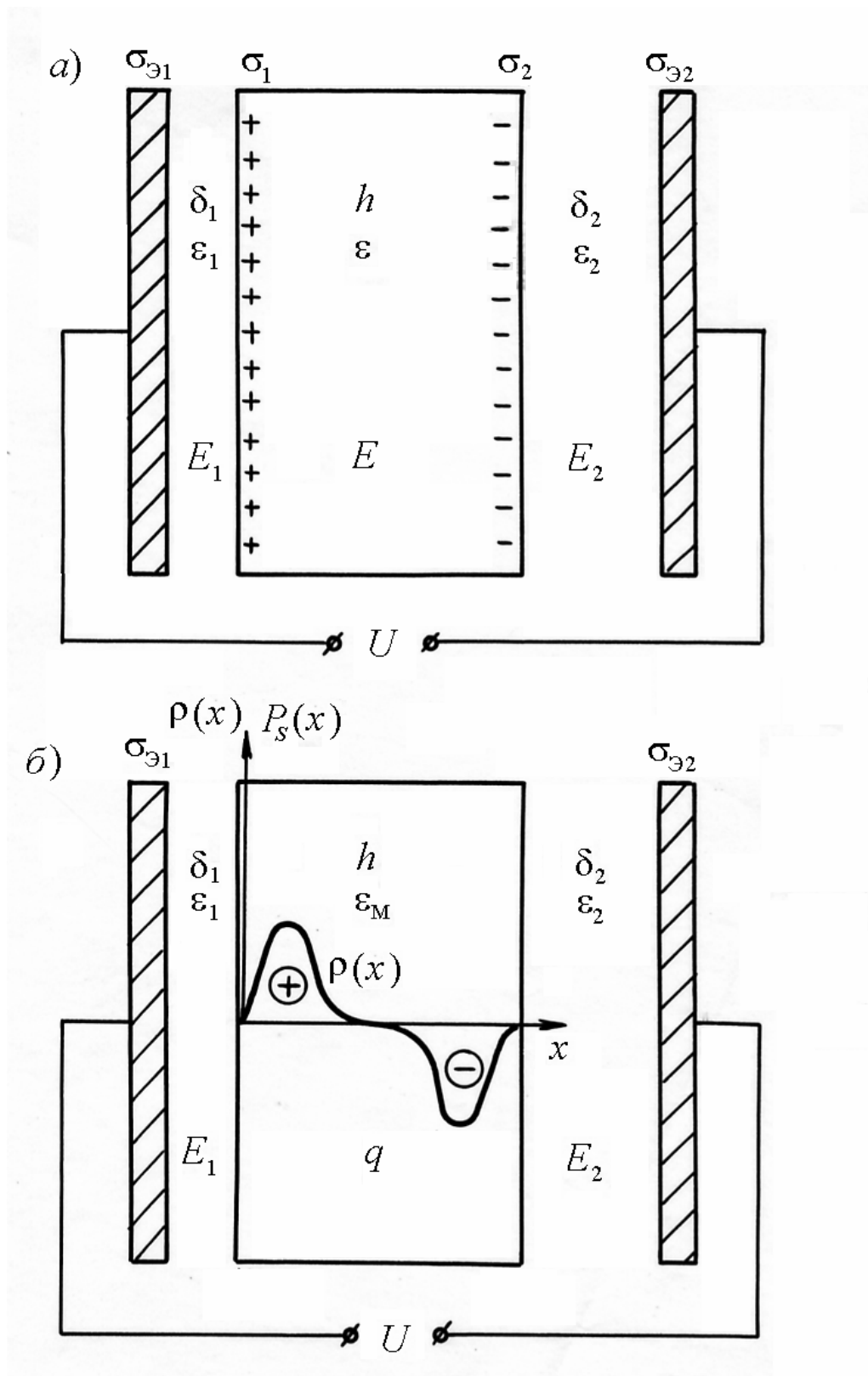


Рис. 5.4. Схематическое изображение электретов, закороченных между двумя металлическими электродами:

*a* — электрет с поверхностной плотностью зарядов  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ ; *б* — электрет со сложным распределением зарядов.

Если электрет расположен между двумя металлическими электродами (рис. 5.4, а), то при напряжении  $U$  на электродах значения напряженностей электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  в зазорах  $\delta_1$  и  $\delta_2$  и в диэлектрике  $E$  определяются выражениями :

$$\begin{aligned} CE_1 &= -\frac{U}{\varepsilon_1} - \frac{h\sigma_1}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon} - \frac{\delta_2(\sigma_1 + \sigma_2)}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2}, \\ CE &= -\frac{U}{\varepsilon} + \frac{\delta_1\sigma_1}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon} - \frac{\delta_2\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon\varepsilon_2}, \\ CE_2 &= -\frac{U}{\varepsilon_2} + \frac{h\sigma_2}{\varepsilon_0\varepsilon\varepsilon_2} + \frac{\delta_1(\sigma_1 + \sigma_2)}{\varepsilon_0\varepsilon_1\varepsilon_2}, \end{aligned} \quad (5.1)$$

где  $C = \delta_1/\varepsilon_1 + h/\varepsilon + \delta_2/\varepsilon_2$ ;  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — толщины зазоров;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость среды в зазорах.

Из выражений (5.1) следует, что электрическое поле в электрете и в зазорах определяется как поверхностной плотностью зарядов электрета, так и напряжением на электродах. Эти выражения могут быть рассчитаны по теореме Гаусса для границ раздела слоев диэлектрика с учетом уравнений баланса напряжений:

$$\begin{aligned} \varepsilon_0\varepsilon_1E_1 - \varepsilon_0\varepsilon E &= \sigma_1; \\ \varepsilon_0\varepsilon E - \varepsilon_0\varepsilon_2E_2 &= -\sigma_2; \\ E_1\delta_1 + E h + E_2\delta_2 &= -U. \end{aligned} \quad (5.2)$$

При  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$  и  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_\delta$  плотность зарядов на электродах  $\pm\sigma$ , определяется выражениями

$$\sigma_{1э} = -\sigma_{2э} = \frac{U}{\frac{\delta_1 + \delta_2}{\varepsilon_0\varepsilon_\delta} + \frac{h}{\varepsilon_0\varepsilon}} + \frac{\sigma}{1 + \frac{(\delta_1 + \delta_2)}{h\varepsilon_\delta}}. \quad (5.3)$$

Значения напряженностей электрического поля в зазорах и в диэлектрике при таких упрощенных представлениях о поверхностной зарядке выражается соотношениями

$$E_1 = E_2 = \frac{\sigma_{1э}}{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta} = \frac{\sigma h + \varepsilon_0 \varepsilon U}{\varepsilon_0 [\varepsilon_\delta h + \varepsilon (\delta_1 + \delta_2)]};$$

$$E = \frac{\sigma_{1э} + \sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon} = \frac{\sigma (\delta_1 + \delta_2) - \varepsilon_0 \varepsilon_\delta U}{\varepsilon_0 [\varepsilon_\delta h + \varepsilon (\delta_1 + \delta_2)]}.$$
(5.4)

Однако в действительности в электрете имеет место сложное распределение как «связанных» зарядов, обусловленных остаточной «замороженной» поляризацией  $P_s(x)$ , так и объемных зарядов  $\rho(x)$ , захваченных на ловушки носителей. В этом случае анализ характеристик электретов может быть выполнен на основе уравнений электростатики и уравнения Пуассона:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{dP_s}{dx},$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_n = P_n/\varepsilon E_0 + 1$  определяется безынерционной составляющей поляризации.

В общем одномерном случае свойства свободных электретов с учетом особенностей распределения заряда по поверхности и по толщине (рис.5.4, б) можно характеризовать двумя параметрами: суммарным зарядом  $q$  на единицу поверхности электрета и электретной разностью потенциалов  $U_3$ :

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho dx;$$

$$U_3 = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left[ \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} h + \int_0^h (x - h/2) \rho dx + \int_0^h P_s(x) dx \right] = \frac{M}{\varepsilon_0 \varepsilon}.$$
(5.5)

Здесь  $M_3$  — электрический момент электрета относительно центральной плоскости  $h/2$ , а  $U_3$  — разность потенциалов между поверхностями электрета, находящегося в свободном состоянии без металлических электродов.

Напряженность электрического поля вне электрета ( без электродов) определяется только суммарным зарядом  $q$ . При  $x \leq 0$   $E_1 = -q/2\varepsilon_0\varepsilon_1$ ; при  $x \geq h$   $E_2 = q/2\varepsilon_0\varepsilon_1$ .

Решив уравнение Пуассона для электрета, находящегося между металлическими электродами (рис.5.4, б), получим выражения для напряженности поля в зазорах  $E_1$  и  $E_2$  :

$$\begin{aligned} CE_1 &= \frac{U_3 - U}{\varepsilon_1} - \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \left( \frac{h}{2\varepsilon} - \frac{\delta_2}{\varepsilon_2} \right); \\ CE_2 &= \frac{U_3 - U}{\varepsilon_2} + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \left( \frac{h}{2\varepsilon} - \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} \right). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Из выражений (5.6) следует, что напряженности электрического поля  $E_1$  и  $E_2$  определяются как суммарным зарядом  $q$ , так и электретной разностью потенциалов  $U_3$  .

### 5.3 Измерение параметров электретов методом компенсации с вибрирующим электродом

Величины  $U_3$  (или  $M_3$ ) и  $q$  определяют способность электретов индуцировать заряды на близлежащих электродах и создавать электрическое поле в зазоре между электретом и электродом, что и является основой практического использования электретов и способа измерения их параметров.

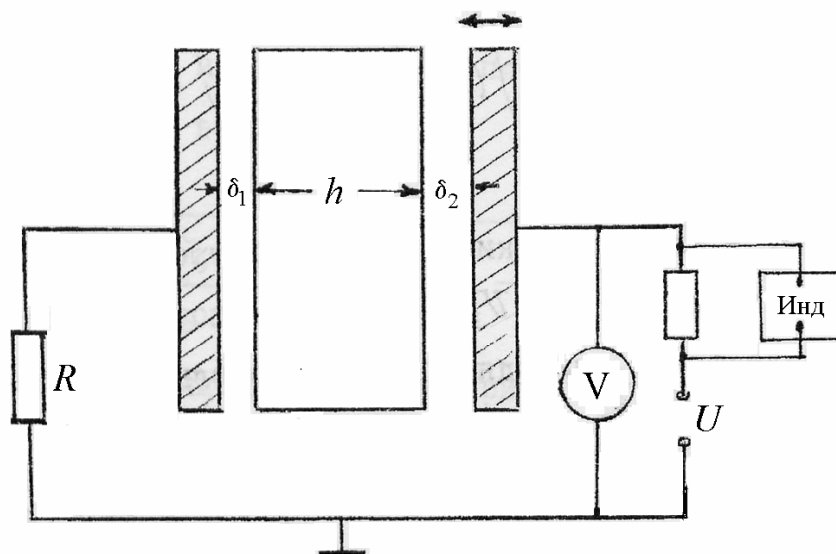


Рис. 5.5. Принципиальная схема установки для определения параметров электрета методом компенсации с вибрирующим электродом

Среди имеющихся методов измерения  $U_3$  и  $q$  наибольшее распространение получил метод электростатической индукции с вибрирующим электродом (рис. 5.5). В этом случае электрет помещается между неподвижным и вибрирующим электродами, подключенными к источнику компенсирующего напряжения  $U$ . При вибрации электрода на экране осциллографа наблюдается переменный сигнал, обусловленный изменением индуцированного на подвижном электроде заряда. Величина компенсирующего напряжения  $U_k$  подбирается такой, чтобы ток во внешней цепи был равен нулю. Этому соответствует равенство нулю индуцированного на вибрирующем электроде заряда, а также напряженности электрического поля  $E_2$  в зазоре между вибрирующим электродом и обращенной к нему поверхностью электрета. В момент компенсации плотность заряда на неподвижном электроде  $\sigma_{\text{инд}} = -q$ .

Для определения параметров электрета  $q$  и  $U_3$  необходимо измерить два значения компенсирующего напряжения:  $U_0$ , когда вибрирующий электрод расположен со стороны поверхности диэлектрика  $x = 0$  и  $U_h$ , когда вибрирующий электрод расположен со стороны поверхности  $x = h$ , т. е. образец расположен другой стороной к вибрирующему электроду (рис. 5.6). С учетом этого из второго выражения (5.6) при  $E_2 = 0$  получим

$$\begin{aligned} \frac{U_3 - U_h}{\varepsilon_2} + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \left( \frac{h}{2\varepsilon} + \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} \right) &= 0; \\ \frac{-U_3 - U_0}{\varepsilon_2} - \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \left( \frac{h}{2\varepsilon} + \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} \right) &= 0. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Преобразуя (5.7), получим

$$U_h = U_3 + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{h}{2} + \frac{q \delta_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1}; \quad U_0 = -U_3 + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{h}{2} + \frac{q \delta_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1}. \quad (5.8)$$

Из соотношений (5.8) следует, что значения  $U_k$  определяются разностью потенциалов между неподвижным электродом и поверхностью

электрета, обращенной в сторону вибрирующего электрода( см. рис.5.6). Независимо от распределения заряда и потенциала по толщине электрета параметры  $q$  и  $U_3$  связаны с экспериментально измеряемыми величинами  $U_0$  и  $U_h$  соотношениями

$$U_3 = \frac{U_h - U_0}{2} = \frac{M}{\epsilon\epsilon_0}; \quad q = \frac{\epsilon_0\epsilon\epsilon_1(U_0 + U_h)}{\epsilon_1 h + 2\epsilon\delta_1}, \quad (5.9)$$

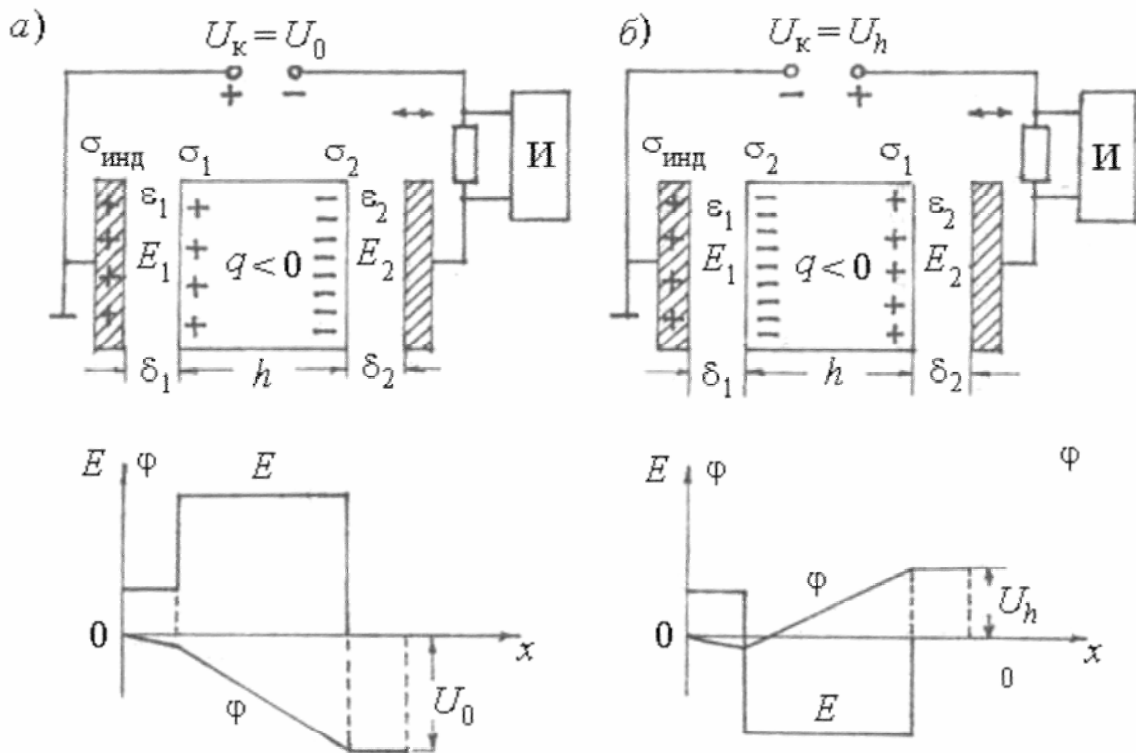


Рис. 5.6. Распределение потенциала и напряжённости электрического поля в момент компенсации при различном расположении вибрирующего электрода относительно поверхностей электрета: а)  $x = 0$ , б)  $x = h$ .

где  $\epsilon_1$  и  $\delta_1$  — диэлектрическая проницаемость и ширина зазора между неподвижным электродом и электретом.

Итак, получены соотношения, позволяющие по измеренным значениям  $U_0$  и  $U_h$  определять основные характеристики электрета  $q$  и  $U_3$ .

Если  $q = 0$ , то условно полагают, что весь заряд сосредоточен на поверхности электрета. В таком случае считаем

$$\sigma_{\text{эф}} = \epsilon_0\epsilon U_k/h, \quad (5.10)$$

где  $U_k = -U_0 = U_h = U_3$ .

Из соотношений (5.5), (5.8) видно, что распределение зарядов может быть однозначно определено по значениям  $U_0$  и  $U_h$  только в простейших случаях, когда электретное состояние обусловлено поверхностными зарядами :

$$a) \sigma_1 = -\sigma_2, q = 0, M = \varepsilon_0 \varepsilon U_3 = \sigma_1 h, U_h = -U_0, \sigma_1 = \varepsilon_0 \varepsilon U_3 / h ;$$

$$б) \sigma_1 = -\sigma_2, q = \sigma_1 + \sigma_2, M_3 = (\sigma_1 - \sigma_2) h / 2 ;$$

$$в) P_S = \text{const}(x), q = 0, U_h = -U_0 = U_3, P_S = \varepsilon_0 \varepsilon U_3 / h, M_3 = P_S h .$$

Во всех остальных более сложных случаях распределения заряда по толщине электретов получить информацию о зависимостях  $P_S(x)$ ,  $\rho(x)$  либо об относительной роли  $P_S(x)$ ,  $\rho(x)$  и  $\sigma$  по результатам измерения компенсирующих разностей потенциалов не представляется возможным.

Электростатические характеристики электрета можно определить и без компенсации индуцированного заряда на подвижном электроде — по величине переменного сигнала во внешней цепи. Величина тока во внешней цепи определяется выражениями

$$\begin{aligned} I &= S \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = S \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt} = S \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{C} \left[ \varepsilon_0 (U_3 - U) - q \left( \frac{h}{2\varepsilon} + \frac{\delta_2}{\varepsilon_2} \right) \right] \right\} = \\ &= S \frac{d}{dt} \left\{ \frac{1}{C} \left[ \varepsilon_0 (U_3 - U) + q \left( \frac{h}{2\varepsilon} + \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

где  $S$  — площадь электрода.

При вибрации электрода 2 ширина зазора

$$\delta_2 = \delta_{20} + \Delta\delta \sin \omega t. \quad (5.12)$$

Тогда из (5.11) видно, что независимо от распределения зарядов и потенциала по толщине электрета параметры  $q$  и  $U_3$  связаны с экспериментально измеренными компенсирующими разностями потенциалов  $U_0$  и  $U_h$ .

## 5.4 Влияние различных факторов на стабильность электретов

Кинетика релаксации заряда в электретах характеризуется временными зависимостями электретной разности потенциалов  $U_3 = f(t)$ , суммарного заряда в расчете на единицу площади  $q(t)$ , плотности тока разрядки  $j(t)$ . На основе этих зависимостей оценивают стабильность электретов и прогнозируют их срок службы, анализируя природу электретного состояния и механизм его разрушения.

Величина  $U_3$  (либо  $q$ ) обычно уменьшается с течением времени, а зависимость  $U_3 = f(t)$  описывается спадающей кривой (рис. 5.7). Стабильность электретов определяется природой диэлектрика, его электрическими характеристиками (прежде всего — величиной удельной проводимости  $\gamma$ ), способом зарядки и условиями хранения электретов. Чем меньше  $\gamma$ , тем более высокой стабильностью обладают электреты. Так, стабильность пленочных полимерных электретов с гомозарядом увеличивается при переходе от ПЭ к ПЭТФ, затем к ПМ, ПК, ПП, Ф4-МБ и ПТФЭ (см. рис. 5.7).

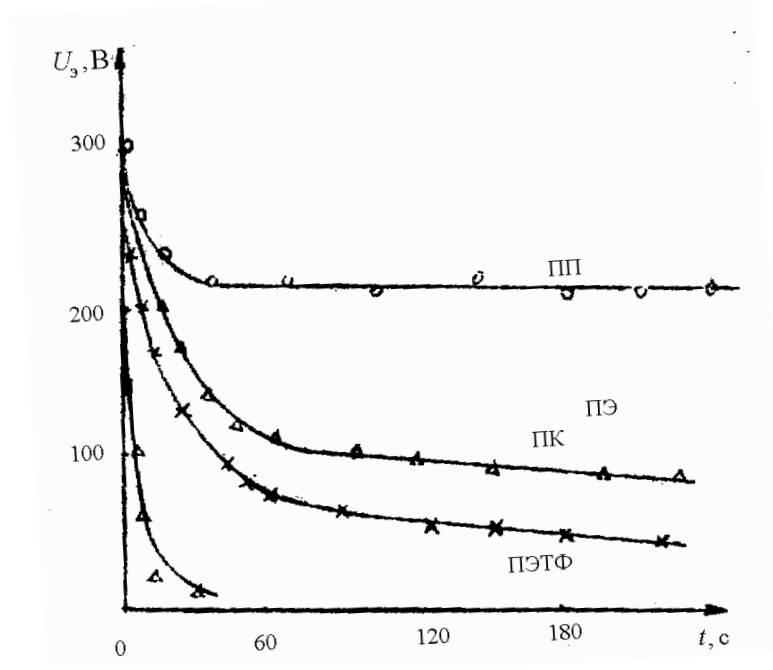


Рис.5.7. Зависимость электретной разности потенциалов от времени хранения электретов, изготовленных из различных полимерных пленок



Стабильность пленочных полимерных электретов зависит от влажности окружающей среды. Так, в условиях повышенной влажности (96 – 98 %) поверхностная проводимость полимерных пленок возрастает от  $10^{-18}$  до  $10^{-14}$  Ом<sup>-1</sup>, и резко уменьшается время релаксации гомозаряда  $\sigma_r$  в изготовленных из этих пленок электретах. Наиболее стабильны электреты из гидрофобных материалов Ф4 и Ф4–МБ-2, но и в них в условиях повышенной влажности скорость спада электретной разности потенциалов возрастает.

Скорость релаксации заряда на начальном участке зависимости  $U_s(t)$  увеличивается с увеличением начального значения электретной разности потенциалов, т. е. с увеличением напряженности электрического поля в электрете. На скорость релаксации заряда оказывают влияние и условия контакта электрета с электродами. Если электроды из мягкой свинцовой фольги плотно прижаты к электрету (с давлением  $P = 1,5$  кг/см<sup>2</sup>), то полная разрядка электретов с гомозарядом из пленки ПЭТФ при замыкании электродов накоротко завершается даже при комнатной температуре за 2-3 суток. При этом направление тока разрядки соответствует движению носителей заряда в приэлектродных слоях. Если между электретом и электродом поместить изолирующие прокладки, то разрядка электретов происходит за гораздо более длительное время (сотни суток), а направление тока разрядки соответствует движению носителей через толщу образца.

Анализ этих данных на основе модели неоднородного по величине проводимости диэлектрика (см. далее) свидетельствует о повышенной проводимости приповерхностного слоя пленки по сравнению с толщиной образца.

### **5.5 Основные гипотезы о природе электретного состояния в полимерных диэлектриках**

Основная проблема теории электретного состояния заключается в объяснении длительного существования электретов. Гипотезы о природе электретного состояния различаются прежде всего разной оценкой роли остаточной поляризации и собственной проводимости в процессе

релаксации электретного заряда. Модели электретного состояния описывают разные механизмы разрядки электретов.

### 5.5.1 Феноменологическая модель электретного состояния

В работах Е. Адамса, А. Н. Губкина и У. Ф. Свенна развита феноменологическая модель электретного состояния, учитывающая однородную остаточную поляризацию  $P_S$ , релаксирующую со временем релаксации  $\tau_S$  в соответствие с уравнением

$$\frac{dP_S}{dt} = -\frac{P_S}{\tau_S}, \quad (5.13)$$

и изменение поверхностного гомозаряда  $\sigma_r$  за счет проводимости электрета  $\gamma$  и  $\gamma_\delta$  между электретом и электродами:

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = -\gamma E + \gamma_\delta E_\delta \quad (5.14)$$

Решение уравнений (5.13), (5.14), проведенное А. Н. Губкиным для случая, когда электрет находится между двумя короткозамкнутыми электродами, а  $\gamma_\delta = 0$ , позволяет получить зависимость  $\sigma_{\text{эф}} = f(t)$  при постоянной температуре:

$$\sigma_{\text{эф}}(t) = \frac{\beta P_{S0}}{1-\beta} \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) - \left[ \frac{\beta P_{S0}}{1-\beta} - \sigma_{\text{эф}} \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right); \quad (5.15)$$

где  $\beta = \tau_r/\tau_S$ ,  $\sigma_{\text{эф}} = \sigma_{S0} - \sigma_{r0} = P_{S0} - \sigma_{r0}$ ,  $\tau_r$  — время релаксации гомозаряда, которое в общем случае должно учитывать ток утечки через объем диэлектрика, по его поверхности и через зазор между электретом и электродом.

В зависимости от соотношения между величинами  $P_{S0}$ ,  $\sigma_{r0}$ ,  $\tau_r$  и  $\tau_S$  имеет место тот или иной вид зависимости  $\sigma_{\text{эф}}(t)$ . Выражение (5.15) может описать обращение от гетеро- к гомозаряду в процессе хранения электретов (рис. 5.8 ,

б,г). Такой характер зависимости  $\sigma_{\text{эф}} = f(t)$  наблюдается у термоэлектретов с большим значением проводимости  $\beta < 1$ , т.е.  $\tau_r \ll \tau_s$ .

Длительное существование электретов и инверсию знака заряда А. Н. Губкин объяснял большим значением времени релаксации  $\tau_s$  по сравнению с  $\tau_r$ . Но при этом следует иметь в виду, что после инверсии знака заряда расчетная величина гомозаряда составляет лишь небольшую долю исходного гетерозаряда:

$$\sigma_{\text{эф}} \approx \frac{\beta P_{S0}}{1 - \frac{\tau_r}{\tau_s}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad \text{при } t \gg \tau_r, \quad (5.16)$$

так как  $\tau_r / \tau_s \ll 1$ .

Однако поляризованность  $P_S$  с течением времени зависит от внутреннего поля в диэлектрике  $E$ , и выражение (5.13) должно иметь вид

$$\frac{dP_S}{dt} = -\frac{P_S - P_S^{\text{ст}}}{\tau_s}, \quad (5.17)$$

С учетом  $P_S^{\text{ст}}$  релаксация заряда в электрете происходит еще быстрее, чем это следует из классической феноменологической теории. В рамках этой теории нельзя объяснить и влияние условий контакта электрета с электродом на скорость релаксации заряда.

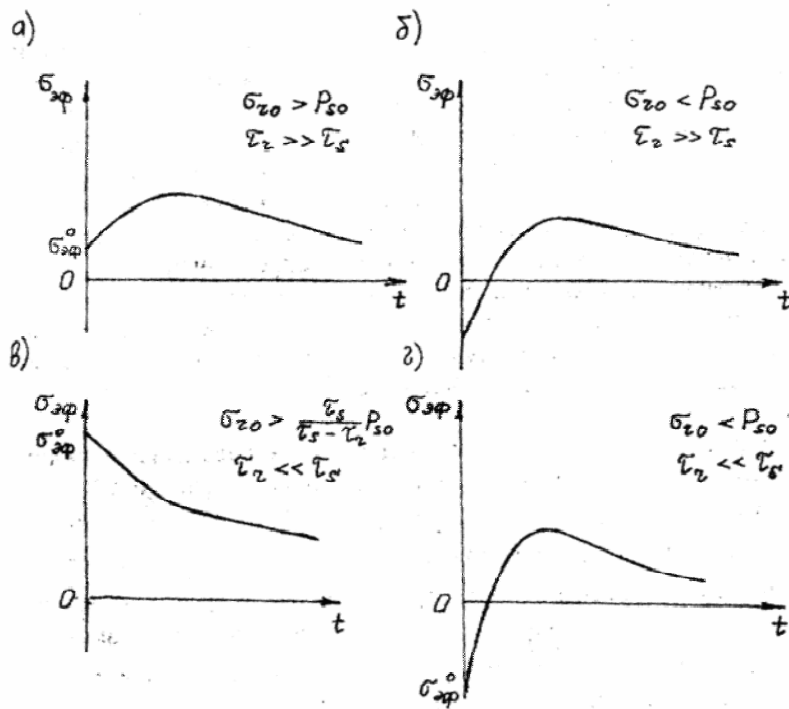


Рис. 5.8. Зависимость  $\sigma_{эф}(t)$  при различных значениях параметров  $\sigma_{S0}, P_{S0}, \tau_r, \tau_S$

### 5.5.2 Захват носителей на ловушки

Длительное сохранение гомозаряда в неполярных диэлектриках нашло объяснение в рамках другой модели, согласно которой в электрете имеются облака объемных зарядов, образовавшихся путем захвата на ловушки носителей, инжектированных в диэлектрик извне (из газового разряда, из электрода либо при облучении заряженными частицами). Выдвинуто много гипотез о природе ловушек в полимерных диэлектриках, но в каждом конкретном случае необходимо возвращаться к этому вопросу. Структурными ловушками могут быть свободный объём, граница раздела областей с разной упорядоченностью структуры, границы аморфных и кристаллических фаз. Кроме того, ловушки могут иметь химическую природу: химические связи, макрорадикалы, атомы и группы с положительным сродством к электрону (дырке). Энергетический спектр этих ловушек, по-видимому, носит дискретный характер.

Теоретически показано, что для диэлектрика с носителями заряда одного знака при равномерном распределении заряда по толщине облака получены аналитические выражения, характеризующие движение фронта облака, величину заряда, протекающего во внешней цепи. Показано, что в этом случае через внешнюю цепь при полной разрядке образца протекает не более 10% от всего захваченного заряда.

Решена задача о релаксации заряда в предположении о наличии в

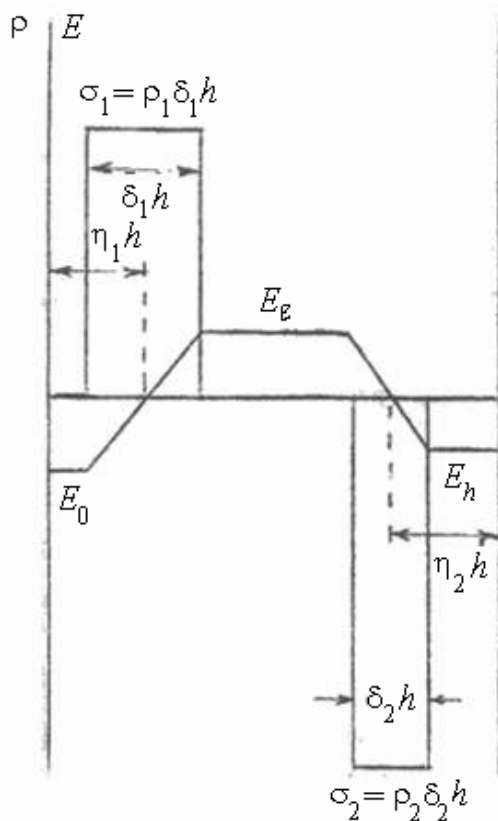


Рис. 5.9. Распределение объемных зарядов  $\rho$

и напряженности электрического поля  $E$  по толщине электрета (модель электрета с двумя облаками зарядов)

электрете двух облаков зарядов разных знаков (рис. 5.9) с относительной шириной

$$\delta_1 = h_1/h, \quad \delta_2 = h_2/h.$$

Относительное расстояние центров облаков от электродов составляло  $\eta_1, \eta_2$ , а объемная плотность заряда, равномерно распределённого в пределах облаков,  $\rho_1 =$

$$= \sigma_1/\delta_1 h, \quad \rho_2 = \sigma_2/\delta_2 h.$$

Были рассмотрены все возможные варианты расположения облаков относительно электродов и друг друга. Предпо-

мерно распределенного в лагалось, что контакт между электродами и диэлектриком

нейтральный, что

собственная проводимость диэлектрика пренебрежимо мала, а носители, освобождаясь из ловушек, движутся с многократным перехватом, т. е. с эффективными подвижностями  $\mu_1$  и  $\mu_2$  и при большой вероятности

рекомбинации, так что облака зарядов не успевают перекрыться. Зависимость плотности зарядов от времени определяется из решения уравнения Пуассона и непрерывности заряда :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho_i}{\varepsilon_0 \varepsilon}; \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\mu_i \rho_i \frac{\partial E_i}{\partial x}, \quad (5.18)$$

отсюда

$$\rho_i = \rho_{oi}(1 + t/\tau_i)^{-1}, \quad (5.19)$$

где время релаксации

$$\tau_i = \varepsilon_0 \varepsilon / \mu_i \rho_{oi}.$$

В случаях, если облака зарядов контактируют с электродами, уход носителей на электроды описывается уравнениями

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = \mu_1 \rho_1 E_0; \quad \frac{d\sigma_2}{dt} = \mu_2 \rho_2 E_h, \quad (5.20)$$

где  $E_0$ ,  $E_h$  — напряженности поля при  $x = 0$  и  $x = h$ .

Если облака соприкасаются друг с другом и практически не перекрываются, то скорость перемещения границы раздела облаков

$$\frac{d\ell}{dt} = \frac{\rho_1 \mu_1 - \rho_2 \mu_2}{\rho_1 - \rho_2} E_\ell, \quad (5.21)$$

где  $E_\ell$  — напряженность поля между облаками ( или на границе раздела).

При условии короткого замыкания напряженности поля определяются из выражения

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{\sigma_1(\eta_1 - 1)}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{\sigma_2 \eta_2}{\varepsilon_0 \varepsilon}; & E_\ell &= \frac{\sigma_1 \eta_1}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{\sigma_2 \eta_2}{\varepsilon_0 \varepsilon}; \\ E_h &= \frac{\sigma_1 \eta_1}{\varepsilon_0 \varepsilon} - \frac{\sigma_2(\eta_2 - 1)}{\varepsilon_0 \varepsilon}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Величина плотности тока разрядки при замкнутых накоротко электродах

$$\begin{aligned}
j &= \frac{1}{h} \int_0^h \gamma_i E_i dx = \frac{\mu_1 \sigma_1}{h} \frac{E_0 + E_\ell}{2} + \frac{\mu_2 \sigma_2}{h} \frac{E_\ell + E_h}{2} = \\
&= \frac{\mu_1 \sigma_1}{h} \left[ \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left( \eta_1 - \frac{1}{2} \right) - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \eta_1 \right] + \frac{\mu_2 \sigma_2}{h} \left[ \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \eta_1 - \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \varepsilon} \left( \eta_2 - \frac{1}{2} \right) \right].
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Для электретов в свободном состоянии

$$E_0 = -\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\varepsilon_0 \varepsilon}; \quad E_\ell = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2\varepsilon_0 \varepsilon}; \quad E_h = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2\varepsilon_0 \varepsilon}, \tag{5.24}$$

а значения компенсирующих разностей потенциалов

$$\begin{aligned}
U_0 &= \frac{\sigma_1}{\varepsilon \varepsilon_0} (1 - \eta_1) h + \frac{\sigma_2}{\varepsilon \varepsilon_0} \eta_2 h; \\
U_h &= \frac{\sigma_1}{\varepsilon \varepsilon_0} \eta_1 h + \frac{\sigma_2}{\varepsilon \varepsilon_0} (1 - \eta_2) h.
\end{aligned} \tag{5.25}$$

Направление тока разрядки зависит от положения центроидов облаков и от соотношения величин  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Решение задачи на ЭВМ дает зависимость  $\sigma_1, \sigma_2, \eta_1, \eta_2$  от времени, т. е. определяет изменение  $j = f(t)$  и  $U_s = f(t)$ . Если  $\eta_1, \eta_2 > 1/4$ , то облака движутся к центру диэлектрика и направление тока во внешней цепи совпадает с током зарядки, если  $\eta_1, \eta_2 < 1/4$ , то облака движутся к электродам и направление тока соответствует току разрядки. В результате проведенных расчетов установлено, что в случае, если облака соприкасаются друг с другом и с электродами, а суммарный заряд электрета  $q$  отличен от нуля ( $\sigma_1 \neq \sigma_2$ ), наблюдается инверсия тока разрядки от времени (рис. 5.10) при сохранении постоянного знака электретной разности потенциалов. Следовательно, наблюдаемое в эксперименте изменение направления тока разрядки при деполяризации может быть объяснено на основе модели движения облаков объемных зарядов без использования представлений об остаточной поляризации. Это, в частности, относится к гомоэлектретам из неполярных пленок полипропилена и полиэтилена.

Однако имеются данные, как было отмечено ранее, свидетельствующие об определяющей роли собственной электропроводности в процессе нейтрализации заряда в полимерных электретах.

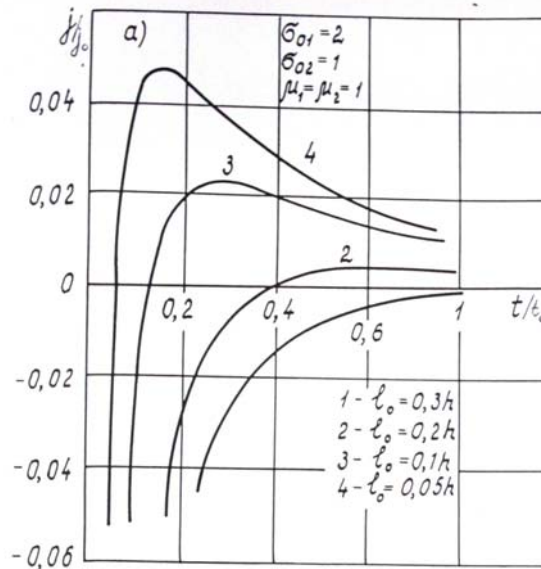


рис. 5.10 Зависимости тока разрядки от времени при различных расстояниях между облаками

### 5.5.3 Релаксация заряда за счёт проводимости

Если  $\gamma = \text{const}(x)$ , то плотность тока в цепи замкнуттого электрета в процессе нейтрализации заряда равна нулю:

$$j - \frac{1}{h} \int_0^h \gamma E dx - \frac{\gamma}{h} \int_0^h E dx - \frac{\gamma}{h} U = 0$$

Процесс релаксации накопленного заряда в диэлектрике  $\rho(x)$  определяется системой уравнений непрерывности и Пуассона.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(\gamma E)}{\partial x} = -\gamma \frac{\partial E}{\partial x}, \quad \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon}$$

Решая эту систему, получаем, что плотность заряда экспоненциально уменьшается со временем.



$$\rho(x) = \rho_0(x) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad \tau_M = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\gamma}$$

$\tau_M$  – максвелловское время релаксации,

$$U_y = U_{yi} \exp\left(-\int_0^1 \frac{1}{\tau} dt\right) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \Rightarrow \tau = \tau_i \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_i}\right), \quad (5.26)$$

где  $T_M$  – температура в максимуме.

Соответственно изменяется и электретная разность потенциалов.

Ток разрядки отличен от нуля при условии  $\gamma \neq \text{const}(x)$ . Поэтому для описания релаксации заряда за счет собственной проводимости диэлектрика предложена модель электретного состояния, в основе которой лежит предположение о неоднородности диэлектрика по величине проводимости  $\gamma = f(x)$ . В простейшем случае модель сводится к анализу трехслойного диэлектрика, состоящего из двух внешних слоев толщиной  $h_1/2$  со значением удельной проводимости  $\gamma_1$ , диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1$  и внутреннего слоя толщиной  $h_2$  со значениями  $\gamma_2$  и  $\varepsilon_2$  соответственно. На границе раздела слоев сосредоточен заряд  $\pm\sigma$ . Процесс релаксации заряда анализируется на основе уравнений:

$$j = \gamma_1 E_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = \gamma_2 E_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt} \quad (5.27)$$

$$\sigma = \varepsilon_0 (\varepsilon_2 E_2 - \varepsilon_1 E_1); \quad E_1 h_1 + E_2 h_2 = -U; \quad U_2 = -\frac{\sigma h_2}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \quad (5.28)$$

Решая эту систему уравнений при  $U=0$ , получим выражение для тока:

$$j(t) = \frac{(\varepsilon_1 \gamma_2 - \varepsilon_2 \gamma_1) h_1 h_2}{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1)^2} \sigma_0 \exp\left(-\frac{dt}{\tau}\right) \quad (5.29)$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}, \quad \tau = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1)}{\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1},$$

где  $\tau$  – время релаксации заряда,  $\sigma_0$  – начальное значение поверхностной плотности заряда.

Как видно из выражения (5.29), направление тока разрядки электрета определяется соотношением проводимостей  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  и диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  наружного и внутреннего слоя диэлектрика.

Анализ процесса разрядки пленочных полимерных электретов при различных контактных условиях, проведенный на основе рассмотренной модели, свидетельствует о том, что удельная проводимость поверхностных слоев выше, чем внутренних.

#### 5.5.4 Теория Дебая

Зависимость  $U_3=f(t)$  при длительном хранении электретов в свободном состоянии (без одного из электродов) описывается, как правило, спадающей со временем кривой. Простейший теоретический анализ спада  $U_3$  основан на предположении, что электретная разность потенциалов изменяется с течением времени в соответствии с дифференциальным уравнением:

$$\frac{dU_3}{dt} = -\frac{U_3}{\tau_3} \quad (5.30)$$

При  $\tau_3=\text{const}(t)$  интегрирование (5.30) приводит к зависимости

$$U_3(t) = U_3(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (5.31)$$

Из (5.30) может быть получена формула для расчета  $\tau_3$  по экспериментальной кривой  $U_3(t)$

$$\tau_3 = -\frac{U_3(t)}{\frac{dU_3(t)}{dt}} = -\left[\frac{d(\ln U_3)}{dt}\right]^{-1} \approx \frac{\Delta t}{\Delta(\ln U_3)} \quad (5.32)$$

Релаксация заряда у электретов, хранящихся в свободном состоянии, может осуществляться только за счет движения носителей через среднюю часть пленки толщиной  $h_2=h-h_1$ , то есть через объем пленки. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что релаксация гомозаряда  $\sigma$  обусловлена собственной проводимостью диэлектрика  $\gamma=\gamma_2$ . Например, в ряду полимеров ПП, ПК, ПЭТФ, ПЭ стабильность электретного состояния убывает в соответствии с возрастанием проводимости  $\gamma_{пп} < \gamma_{пк} < \gamma_{пэтф} < \gamma_{пэ}$ . С повышением температуры скорость спадания  $U_3$  возрастает, то есть уменьшается значение  $\tau$  по мере увеличения  $\gamma(t)$ .

Таким образом, есть основание полагать, что релаксация гомозаряда обусловлена собственной проводимостью диэлектрика в соответствии с выражением (5.32),  $\tau_3=\tau_m=\varepsilon_0\varepsilon/\gamma$ , где  $\tau_m$  –максвелловское время релаксации. При этом величина  $\gamma=\gamma_2$  может быть рассчитана из зависимости  $U_3(t)$  с помощью соотношения

$$\gamma = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon dU_3}{U_3 dt} = -\varepsilon_0 \varepsilon \frac{d(\ln U_3)}{dt} \quad (5.33)$$

Однако при длительном хранении электрета в разомкнутом состоянии зависимость  $\ln U_3=f(t)$  отличается от прямолинейной, то есть зависимость  $U_3(t)$  не является экспоненциальной и может быть представлена в виде

$$U_3(t) = U_3(0) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_3}\right) \quad (5.34)$$

Причиной неэкспоненциальной зависимости  $U_3(t)$  может быть увеличение проводимости с ростом напряженности электрического поля (неомическая проводимость в сильных электрических полях) или уменьшение значения  $\gamma$  с течением времени (вследствие электроочистки). При этом величины  $\tau_3$  и  $\gamma$  могут быть рассчитаны по формулам (5.32) и (5.33) соответственно исходя из наклона  $\ln U_3=f(t)$  на относительно стабильном участке при больших значениях  $t$ .

Действительно, для ряда полимеров установлено соответствие между температурной зависимостью  $\tau_m=\varepsilon\varepsilon_0/\gamma$  (рассчитана по экспериментальным значениям  $\gamma=\gamma_2$ ) и временем релаксации  $\tau_2$ , рассчитанным по формуле (5.32) исходя из наклона прямой  $\ln U_3=f(t)$  на относительно стабильном участке.

## 5.6 Термостимулированный разряд электрета.

При повышенной температуре, в изотермических условиях, процесс релаксации заряда существенно ускоряется и может завершаться за несколько минут или часов. При этом изучаются временные зависимости  $U_3(t), q(t)$  или  $I(t)$ .

В качестве ускоренного метода изучения процессов релаксации заряда широко применяется метод термостимулированной деполяризации, или термостимулированного разряда электрета (ТСР). При этом разрядка электрета проводится в неизотермических условиях при нагреве электрета обычно с постоянной скоростью  $\beta=\frac{dT}{dt}$ ,  $T=T_0+\beta t$ . В процессе нагрева закороченного поляризованного образца с замкнутым на измерительный прибор электродами ( $U=0$ ) измеряется ток  $I_{тсд}$ , а при разомкнутых электродах  $i=0$  - напряжение термостимулированной деполяризации  $U_{тсд}$ , характеризующее спадание электретной разности потенциала  $U_3$  в процессе нагрева. При этом напряжение обратной полярности, поданное на электроды,

между которыми расположен электрет, полностью компенсирует внешнее поле и электрет находится в свободном состоянии.

### 5.6.1 Токи термостимулированной деполяризации

Исследование токов и напряжения ТСД дает дополнительную информацию о природе электретного состояния, позволяет анализировать механизм релаксации заряда и в ряде случаев может быть использовано для оценки стабильности электрета.

В спектрах токов ТСД можно наблюдать один или несколько максимумов, положение которых обусловлено химической природой полимера, способом зарядки и характером контакта электрета с электродом. Способы обработки кривых токов ТСД зависят от предположений о механизме релаксации зарядов. Однако формальный и теоретический анализ максимумов токов может быть выполнен с учетом предположений:

- электретная разность потенциалов экспоненциально уменьшается со временем:

$$U_s(t) = U_{s0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right); \quad (5.35)$$

- время релаксации  $\tau$  экспоненциально зависит от температуры:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right); \quad (5.36)$$

- носители на электроды не переходят, то есть имеет место блокирующий контакт электрета с электродом. В этом случае при линейном нагреве со скоростью  $\beta$  значение  $U_s$  меняется со временем в соответствии с выражением

$$U_s(t) = U_{s0} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right); \quad (5.37)$$

Плотность тока во внешней цепи определяется изменением индуцированного на электродах заряда:

$$j_{тсд} = \frac{d\sigma_{инд}}{dt} \frac{\epsilon\epsilon_0 U_{s0}}{h\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right); \quad (5.38)$$

Учитывая температурную зависимость  $\tau$ , получим

$$j_{ТСД} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 U_{з0}}{h\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right); \quad (5.39)$$

Из соотношения (5.42) следует, что

$$\tau(t) = \frac{Q(t)}{j(t)} = \frac{\int_0^\infty j(t') dt'}{j(t)} \quad \text{или} \quad \tau(T) = \frac{\frac{1}{\beta} \int_T^\infty j(T') dT'}{j(T)} \quad (5.40)$$

где  $Q(t)$ -заряд, оставшийся в электрете к моменту времени  $t$ ;  $j(t)$ -плотность тока, протекающего в цепи в момент времени  $t$  (рис.5.11).

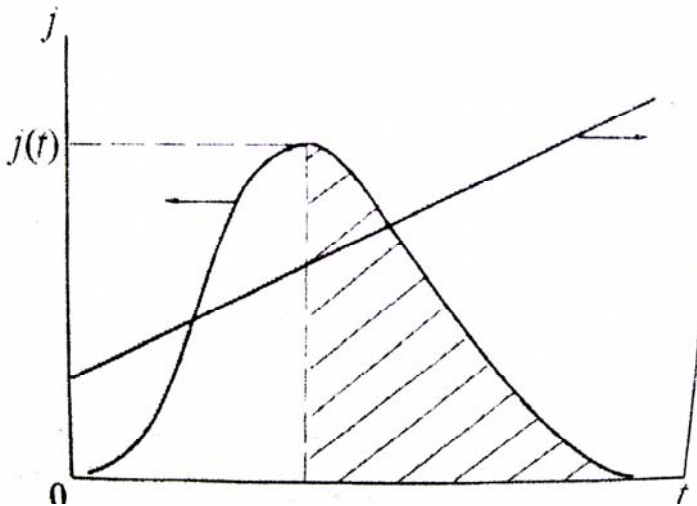


Рис. 5.11

Таким образом, в простейшем случае, анализируя максимум тока ТСД, можно определить значение  $\tau$  в разных температурных точках кривой тока ТСД. Это дает возможность количественно оценить стабильность заряда по величине  $\tau$ . Из наклона прямой  $\lg \tau = f(1/T)$  в соответствии с соотношением (5.36) можно рассчитать энергию активации  $W$ , характеризующую релаксационный процесс в электрете.

В общем случае природа максимумов тока ТСД может быть обусловлена различными релаксационными процессами. Однако следует иметь в виду, что интерпретация спектров токов ТСД представляет собой сложную, неоднозначную задачу, решение которой зависит от предположений о природе процессов зарядки и требует проведения дополнительных экспериментов. У электретов из полярных полимерных пленок некоторые максимумы могут быть обусловлены релаксацией

Выражения (5.40) справедливы только в том случае, когда разрядка происходит через объем диэлектрика (нет передачи носителей заряда на электроды – либо блокирующий контакт электродов с диэлектриком, либо поляризационный механизм релаксации).

остаточной поляризации. Изучение пиков, связанных с релаксацией гетерозаряда, является основой электротно-термического анализа.

В спектре ТСД могут быть пики, связанные с освобождением носителей, захваченных на ловушки в полимере, и с дрейфом этих носителей в поле электрета. При этом по кривым токов ТСД рассчитывают энергию ловушек или функцию распределения ловушек по энергии.

Наконец, существенную роль в процессе релаксации заряда может играть собственная проводимость диэлектрика. Экспериментально установлено, что температура максимумов тока ТСД у электретов с гомозарядом уменьшается с увеличением проводимости полимерной пленки (рис.5.12).

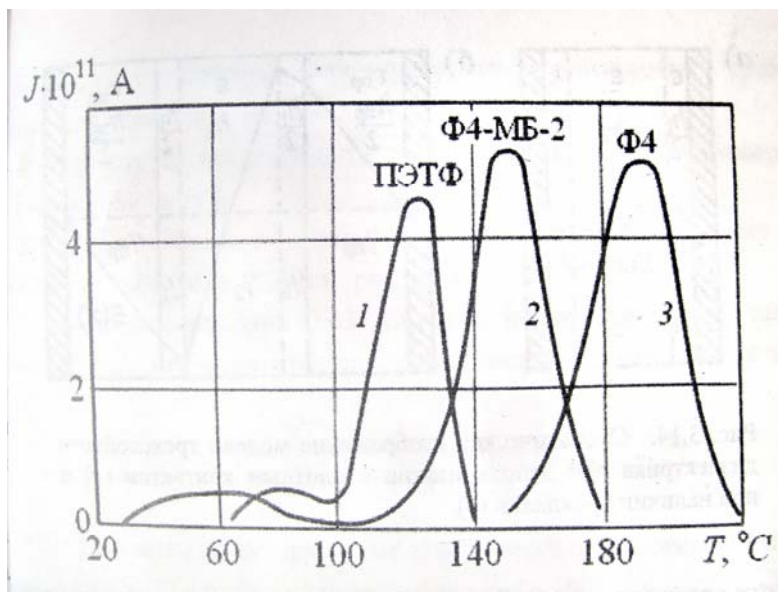
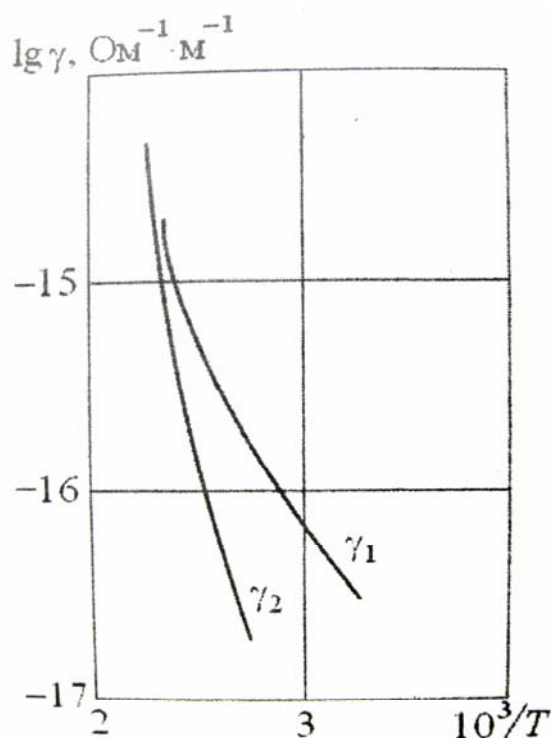


Рис.5.12

Скорость процессов деполяризации и направление тока зависят от характера контакта электрета с электродами (рис.5.13). При плотном контакте с электродом направление тока ТСД соответствует движению носителей заряда в приэлектродных слоях пленки.



При наличии изолирующих прокладок из политетрафторэтилена между электретом и электродами скорость разрядки снижается. Направление тока разрядки в этом случае соответствует движению носителей через внутренние слои пленки. Таким образом, токи ТСД при плотном контакте электрета с электродами и при наличии изолирующих прокладок между ними имеют противоположное направление. Максимум тока при плотном контакте наблюдается при более низкой



температуре, чем при наличии Рис.5.13

прокладок. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что удельная проводимость поверхностных слоев выше внутренних слоев пленки.

Итак, анализ токов ТСД электретов с гомозарядом, изготовленных из полимерных пленок, может быть проведен на основе модели трехслойного двухкомпонентного диэлектрика с повышенной проводимостью приповерхностных слоев (рис.5.14).

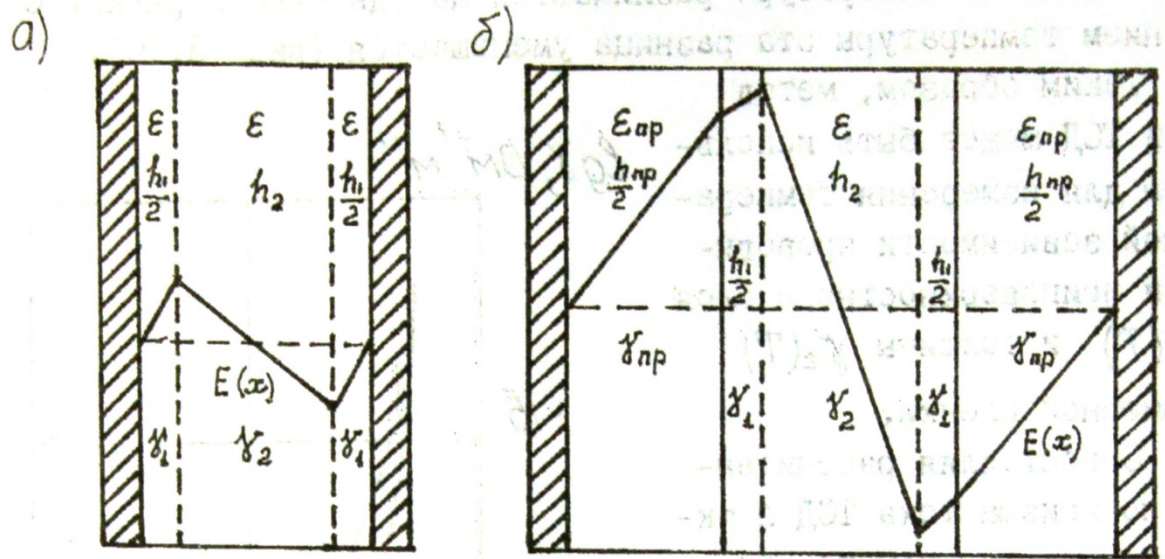


Рис. 5.14. Схематическое изображение модели трехслойного диэлектрика при деполаризации с плотным контактом (а) и при наличии прокладок (б)

Задача сводится к решению системы уравнений (5.27)-(5.28). Выражение для плотности тока ТСД, полученное на основе решения этой системы уравнений, имеет вид:

$$j_{тсд} = \left( \frac{\varepsilon_1 h_2}{\tau_2} - \frac{\varepsilon_2 h_1}{\tau_1} \right) \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_1}\right) \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_2}\right), \quad (5.41)$$

где  $\sigma(0)$ -начальная плотность заряда на границе раздела слоев.

Времена релаксации  $\tau_1, \tau_2$  определяются выражениями:

$$\tau_1 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1)}{\gamma_1 h_2}; \quad \tau_2 = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1)}{\gamma_2 h_1}. \quad (5.42)$$

При плотном контакте электродов с диэлектриком  $\tau_1 \ll \tau_2$ , и тогда из (5.41) следует:

$$j_{\text{ТСД}}^{(1)}(t) = \left( -\frac{\varepsilon_2 h_1}{\tau_1} \right) \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_1 h_2 + \varepsilon_2 h_1} \exp\left( -\int_0^t \frac{dt}{\tau_1} \right). \quad (5.43)$$

При неплотном контакте электродов с диэлектриком, то есть при наличии изолирующих прокладок,  $\tau_1 = \tau_{\text{пр}} > \tau_2$ , и тогда из (5.41) следует:

$$j_{\text{ТСД}}^{(2)}(t) = \left( \frac{\varepsilon_{\text{пр}} h_2}{\tau_2} \right) \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_{\text{пр}} h_2 + \varepsilon_2 h_{\text{пр}}} \exp\left( -\int_0^t \frac{dt}{\tau_2} \right). \quad (5.44)$$

где  $h_{\text{пр}}, \varepsilon_{\text{пр}}, \gamma_{\text{пр}}$  — толщина, диэлектрическая проницаемость и проводимость изолирующей прокладки,  $\gamma_{\text{пр}} \ll \gamma_2$ .

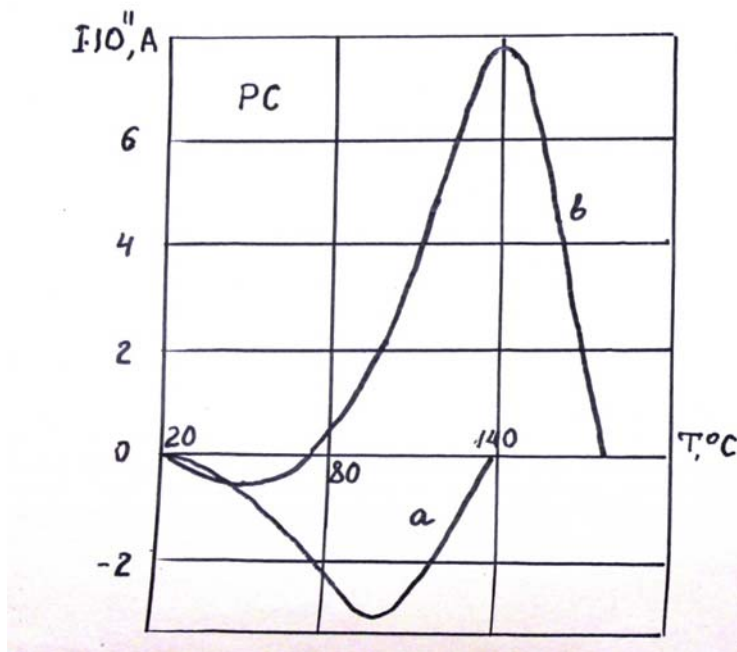


Рис.5.15 Спектры тока ТСД пленок ПК, измеренные при плотном контакте(а) и при наличии прокладок между ними (б)

В этом случае исключаем из рассмотрения тонкий приповерхностный слой пленки толщиной  $h_1$ .

Итак, при переходе от плотного контакта к неплотному имеет место инверсия направления тока ТСД (рис. 5.15). С помощью выражений (5.43),(5.44) по экспериментальным кривым тока ТСД можно рассчитать температурные зависимости времен релаксации



$$\tau_1 = \frac{Q(T)}{I(T)} = \frac{1}{\beta j_{\text{ТСД}}^{(0)}} \int_{T_0}^{\infty} j_{\text{ТСД}}^{(0)} dT, \quad (5.45)$$

где  $T=T_0+\beta t$ , а затем и температурные зависимости проводимостей приповерхностного слоя  $\gamma_1(T)$  и толщи полимерной пленки  $\gamma_2(T)$ :

$$\gamma_1 \approx \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\varepsilon_1} ; \gamma_2 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\varepsilon_2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{\text{пр}} h}{\varepsilon h_{\text{пр}}} \right); \quad (5.46)$$

Установлено, что значения  $\gamma_1, \gamma_2$  при комнатной или несколько более высокой температуре различаются на один - два порядка. С повышением температуры эта разница уменьшается (рис.5.15). Таким образом, метод токов ТСД может быть использован для измерения температурной зависимости проводимости приповерхностного слоя  $\gamma_1(T)$  и толщины  $\gamma_2(T)$  полимерной пленки.

Сопоставляя рассчитанные по кривым токов ТСД и экспериментально измеренные при линейном нагреве пленки зависимости  $\gamma_2(T)$ , можно получить количественную оценку роли проводимости в процессе разрядки электрета.

С другой стороны, может быть решена и обратная задача. С помощью (5.47) можно рассчитать кривую тока ТСД исходя из экспериментально измеренной зависимости проводимости от температуры  $\gamma_2(T)$  при изменении температуры по линейному закону. Зная зависимость  $\gamma_2(T)$ , с учетом (5.49) рассчитывают зависимость  $\tau_2(T)$ , а затем численными методами вычисляют интеграл  $\int_{T_0}^{\infty} dT/\beta\tau$  и кривую тока ТСД в соответствии с (5.44).

Свойства электретов с гомозарядом обычно можно характеризовать распределением объемного заряда  $\rho(x)$ . В таком случае суммарное значение средней глубины проникновения заряда в пленку  $h_1$ , то есть центроид заряда  $\bar{x}$  определяется по формуле

$$h_1 = \bar{x} = h \left[ 1 + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 U_2 S}{Q h} \right]^{-1}, \quad (5.47)$$

где  $U_2$ -значение электретной разности потенциалов;  $Q$ - значение суммарного заряда, переносимого во внешней цепи и определяемого по площади под кривой тока ТСД, измеренной при плотном контакте электродов с электретом.

Значения  $Q$ ,  $U_3$  и  $\bar{x}$  связаны с эффективной плотностью заряда соотношениями:

$$U_3 = \frac{\sigma(h - \bar{x})}{\epsilon_0 \epsilon}; \quad Q = \frac{\sigma S x}{h}; \quad \sigma = \int_0^{h/2} \rho dx . \quad (5.48)$$

Итак, по кривой тока ТСД при известном значении  $U_3$  можно рассчитать эффективную глубину локализации заряда  $\bar{x}$ . Согласно многочисленным экспериментальным данным, значение  $\bar{x}$  для коронозлектретов составляет 1-3 мкм.

Результаты определения центра заряда  $\bar{x}$  приблизительно согласуются с данными о глубине проникновения электронов, полученными другими методами. Глубина локализации заряда в полимерных плёнках ПП, ПЭТФ, ПК, ПМ толщиной 10 мкм, заряженных в коронном разряде при комнатной температуре и отрицательной полярности коронирующего электрода, приведены в таблице 5.1

Таблица 5.1

Полимерная пленка	$Q, \text{Кл} \cdot 10^9$	$U_3, \text{В}$	$x, \text{мкм}$
ПК-1,2 мкм	8	88	0,1
ПК-10 мкм	20	360	0,5
ПП-10 мкм	14	120	0,1
ПЭТФ-10 мкм	43	220	1,2
ПМ-10 мкм	51	520	2,9

С увеличением толщины плёнки значения  $x$  возрастают. У плёнок, заряженных в электрическом поле, глубина проникновения заряда растёт с повышением температуры. Так, для плёнок ПЭТФ толщиной 12 мкм значения  $x$  составили 0,5 мкм и 1,5 мкм при температуре поляризации 20 и 80°C, соответственно. Результаты этих исследований подтверждаются данными, полученными другими методами: разъемного цилиндра Фарадея, сканированием по толщине непроникающим электронным или ионным зондирующим пучком, теплового импульса, акустического импульса.

Факт расположения гомозаряда в тонком приповерхностном слое при зарядке в коронном разряде или постоянном электрическом поле

подтверждает заключение о повышенной проводимости приповерхностных слоёв плёнки  $\gamma_1$  по сравнению с её объёмом  $\gamma_2$ .

Однако для ряда полимерных плёнок (ПП, ПЭ), поляризованных в сильном электрическом поле ( $E=1-2$  МВ/см), направление тока ТСД даже при плотном контакте электрета с электродом соответствует движению носителей заряда через внутренние слои плёнки, то есть направление тока ТСД совпадает с током зарядки. Такое anomальное направление тока можно объяснить на основе модели двух облаков зарядов, центроиды которых отстоят от электродов на расстоянии больше четверти толщины полимерной плёнки. При этом предполагается, что облака зарядов образуются в результате инжекции носителей зарядов из электродов при поляризации полимерной плёнки в сильном электрическом поле, а токи ТСД обусловлены освобождением носителей из ловушек и их движением в поле объёмного заряда. Величина собственной проводимости полимерной плёнки не учитывается.

Спектры токов ТСД могут иметь сложный характер. Зависимость тока ТСД может содержать несколько перекрывающихся максимумов. Такие спектры могут быть проанализированы на основе представлений о суперпозиции дискретных максимумов, описываемых кинетикой 1-ого порядка. Величина  $U_3$  и  $\tau$  изменяются в соответствии с выражениями:

$$U_3 = U_{y0} \exp\left(-\int_0^t \frac{1}{\tau} dt\right), \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \Rightarrow \tau = \tau_M \exp\left(\frac{W}{kT} - \frac{W}{kT_M}\right), \quad (5.49)$$

где  $T_M$  и  $\tau_M$  температура и время релаксации в максимуме, соответственно.

Индукцированный на электродах заряд  $\sigma_{\text{инд}}$  при деполяризации с прокладкой связан с  $U_3$  соотношением:

$$U_3 = \frac{\sigma_{\text{инд}} (\epsilon h_i \delta + \epsilon_i \delta h)}{\epsilon_0 \epsilon_i \delta \epsilon} \Rightarrow \sigma_{\text{инд}} = \frac{U_3 \epsilon_0 \epsilon_i \delta \epsilon}{(\epsilon h_i \delta + \epsilon_i \delta h)} \quad (5.50)$$

С учётом (5.49) и (5.50), выражение для тока ТСД при неплотном контакте электрета с электродом может быть записано как

$$j_{\text{ТСД}} = \frac{d\sigma_{\text{инд}}}{dt} = j_M \exp\left(\frac{W}{kT_M} - \frac{W}{kT}\right) \exp\left[-\frac{W}{kT_M^2} \int_{T_M}^T \exp\left(\frac{W}{kT_M} - \frac{W}{kT'}\right) dT'\right], \quad (5.51)$$

где  $j_M$ - плотность тока в максимуме:

$$j_M = - \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i \delta \varepsilon U_{y0}}{(\varepsilon h_i \delta + \varepsilon_i \delta h) \tau_M} \exp \left[ - \frac{W}{kO_M^2} \int_0^{T_M} \exp \left( \frac{W}{kT_M} - \frac{W}{kT'} \right) dT' \right] \quad (5.52)$$

Формулы (5.51) и (5.52) содержат 3 параметра:  $j_M$ ,  $T_M$  и  $W$ , варьируя которые можно подобрать расчётную кривую, соответствующую экспериментальной. Разложение экспериментальной кривой на отдельные максимумы проводится методом подгонки с помощью компьютерного моделирования.

В ряде случаев ток ТСД может описываться более сложной зависимостью. Так, если релаксация заряда описывается кинетикой 1-ого порядка, а энергия активации может быть представлена непрерывной функцией, то зависимость плотности тока от температуры может быть записана следующим образом:

$$j(T) \approx \frac{1}{\beta \tau} \int_0^{W_M} F(W) \exp \left[ - \frac{W}{kT} - \int_{T_0}^T \frac{1}{\beta \tau} \exp \left( - \frac{W}{kT'} \right) dT' \right] dW \quad (5.53)$$

где значение  $\tau_0$  приближенно считаем постоянной величиной в пределах данного релаксационного процесса,  $F(W)$ - функция распределения по энергии активации активных кинетических единиц – ловушек или диполей (гомо- или гетерозаряд, соответственно). В общем случае функция  $F(W, \tau)$  является двумерной, т.е. в диэлектрике может иметь место распределение по энергии активации и времени релаксации.

Непосредственной задачей термоактивационного анализа является нахождение функции  $F(W, \tau)$  по экспериментально полученным зависимостям  $j(T)$ . Нахождение искомого распределения  $F(W)$  требует решения интегрального уравнения. Для численного решения подобных задач Гороховатский Ю.А. и Темнов Д.Э. применяют метод слабой регуляризации Тихонова. Этот метод решения некорректных задач обладает определённой устойчивостью к случайным ошибкам. Погрешность измерения токов не должна превышать 5%. Из формулы (5.53) видно, что функцию  $F(W)$  можно определить, если известно значение  $\tau_0$ . Чтобы обойти эту трудность, измерения  $j(T)$  проводят при двух скоростях нагрева. Значение  $\tau_0 = \omega^{-1}$  ( $\omega$  –

частотный фактор). Величина  $\omega$  подбирается так, чтобы распределения  $F(W)$ , полученные для разных скоростей нагрева  $\beta$ , совпадали (рис.5.16).

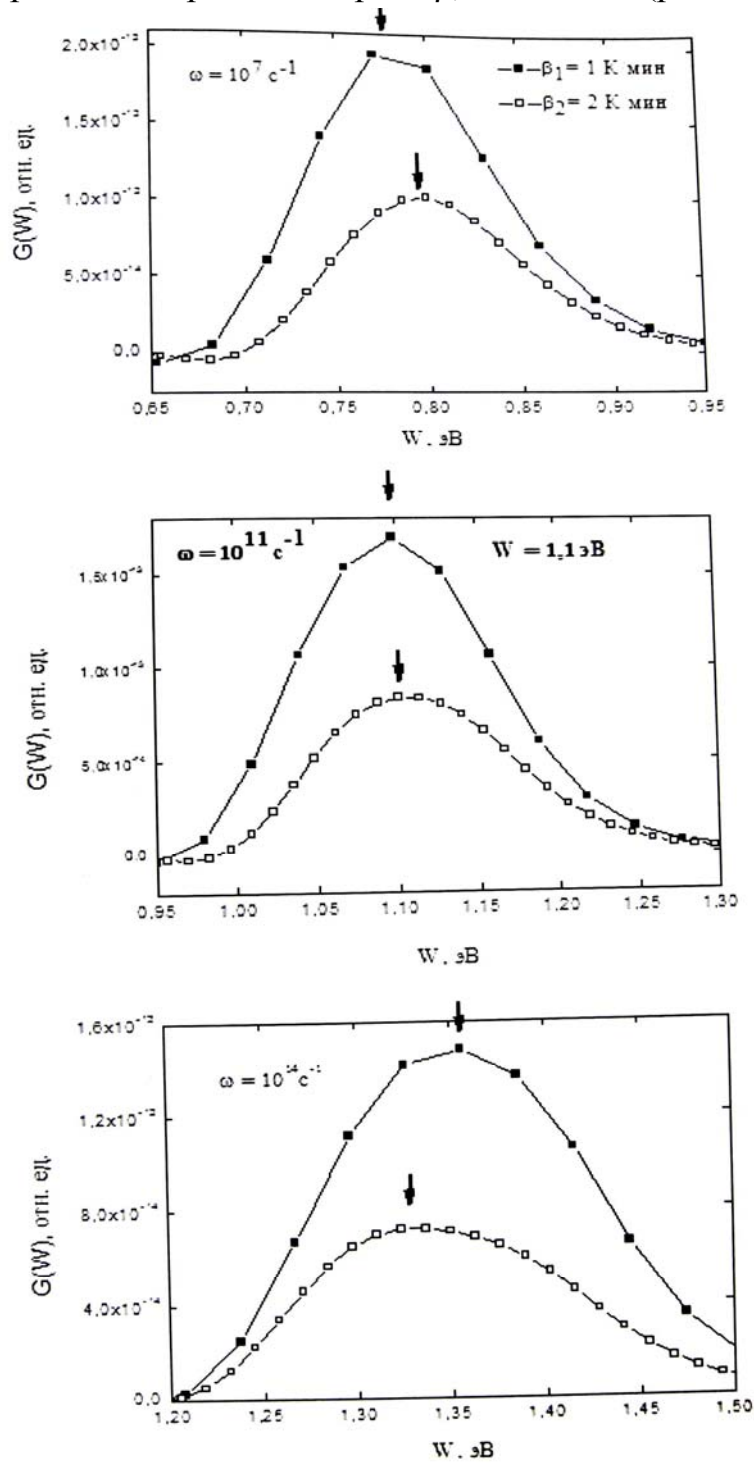


Рис 5.16 Версии распределения релаксационных процессов по энергиям активации при различных значениях частотного фактора

### 5.6.2 Термостимулированное напряжение

Кривые термостимулированного напряжения  $U_s(t)$  дают наглядную информацию о температурной стабильности электретов. Чем выше температура резкого спада термостимулированного напряжения  $U_s$ , тем стабильнее заряд (рис 5.17)

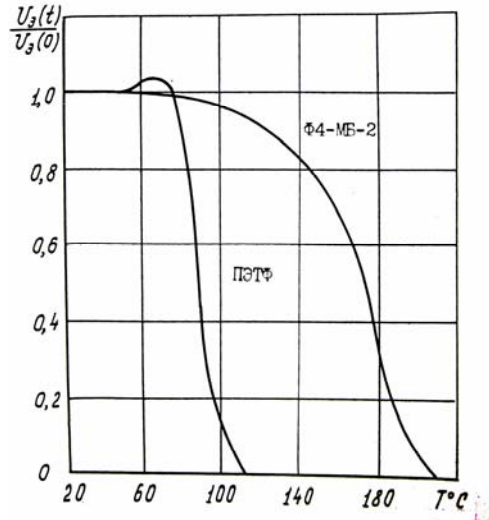


Рис.5.17

По кривым термостимулированного напряжения можно рассчитать ряд параметров, характеризующих релаксацию заряда. Релаксация поверхностного гомозаряда может быть обусловлена собственной проводимостью диэлектрика:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\gamma(T)E \quad (5.54)$$

где E-поле свободного электрета,

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0}; \quad U_{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma h}{\epsilon\epsilon_0} \quad (5.55)$$

С учетом (5.49) и (5.50) имеем

$$\frac{dU_{\dot{\gamma}}(T)}{dt} = -\frac{\gamma(T)U_{\dot{\gamma}}(T)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (5.56)$$

Используя (5.54), с учетом изменения со временем температуры  $T=T_0+\beta t$  получим соотношение, позволяющее рассчитать температурную зависимость проводимости по кривой термостимулированного напряжения,

$$\gamma(T) = -\varepsilon\varepsilon_0\beta \frac{dU_{\dot{\gamma}}}{dT} \frac{1}{U_{\dot{\gamma}}(T)} \quad (5.57)$$

Построив зависимость  $\ln \gamma = f(1/T)$ , по наклону прямой в соответствии с выражением  $\gamma = \gamma_0 \exp(-W/kT)$  можно рассчитать энергию активации проводимости  $W$ .

В случае, если имеет место распределение по энергии активации активных кинетических единиц (ловушек или составляющих поляризованности  $P$ ), то зависимость  $U_3(t)$  описывается выражением

$$U_{\dot{\gamma}}(T) \approx \frac{1}{\tau_0} \int_0^{W_m} F(W) \exp\left[-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_0^T \exp\left(-\frac{W}{kT'}\right) dT'\right] dW. \quad (5.58)$$

Зависимости  $U_3(t)$  измеряются при двух скоростях нагрева. Функция распределения  $F(W)$  определяется методом регуляризации Тихонова.

Методы термостимулированной релаксации напряжения и термостимулированных токов короткого замыкания в общем случае не сводятся друг к другу. В некоторых случаях они дополняют друг друга. Надо иметь в виду, что эти методы реализуются при различных контактных условиях, что влияет на кинетику релаксации заряда. В случае, когда ток ТСД измеряется при блокирующем контакте, то зависимости  $U_3(T)$  и  $j(T)$  адекватны и из кривой  $U_3(T)$  можно рассчитать кривую тока ТСД.

## 5.7 Применение электретов

Электреты являются источником электрического поля. При закорачивании электрета поле сосредоточено в воздушном зазоре между поверхностью электрета и металлическими электродами. Во всех технических устройствах используется постоянное поле электрета или индуцированный переменный сигнал. Остановимся на наиболее значимых технических приборах.

1. *Электретные микрофоны* преобразуют механическую энергию в электрический сигнал. Их чувствительность достигает 0,1 мВ/мкбар, а рабочий частотный диапазон составляет  $10^{-3}$ - $10^8$  Гц. Существенная особенность этих приборов состоит в том, что они не нуждаются в источнике питания.

2. *Миниатюрные телефоны*, в том числе мобильные.

3. *Электромеханические преобразователи: звукоосцилляторы, гидрофоны и электретные датчики колебаний или давления*, способные работать в

широком диапазоне, сенсорные переключатели, чувствительные к слабым воздействиям, устройства записи сигналов и изображений.

Большинство микрофонов в аудиотехнике и телефонных аппаратах изготовлено из фторсодержащих полимерных плёнок.

Обнаружено влияние постоянных электрических полей, создаваемых электретами, на биологические структуры, поэтому электреты нашли применение в биологии и медицине. Они обеспечивают:

- ускорение срастания мягких тканей с костью,
- стимуляцию регенерации тканей и свежих переломов,
- восстановление утраченных участков костей,

Из фторопласта изготавливают искусственные сосуды, сердечные клапаны, мембраны и т.д. Электретирование сосудов предотвращает образование тромбов.

В последние годы электреты из полимерных композиционных плёнок полиэтилена, полипропилена и полистирола находят применение в качестве «активных» упаковок. Простая и дешёвая технология их изготовления, нетоксичность этих материалов делает их применение целесообразным и перспективным.



## Литература

1. Бломберген Н. Нелинейная оптика.-М.:1966.-424с.
2. Хиппель А. Диэлектрики и волны.-М.: 1960.-438с.
3. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. –Л.:1979.-240с.
4. Рычков А.А., Бойцов В.Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл.-СПб.:2000.-250с.
5. Электреты/Под ред. Сесслера Г. –М. Мир.-1983.-487с.
6. Луццейкин Г.А. Полимерные электреты.-М. Химия.-1984.-184с.
7. Луццейкин Г.А. Полимерные пьезоэлектрики.-М. Химия.-1990.-176с.
8. Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия полупроводников и диэлектриков.-М.: Наука.-1991.-248с.
9. Гороховатский Ю.А. Электретный эффект и его применение// Соросовский образовательный журнал.-1997.-№8 С.92-98.
10. Губкин А.Н. Электреты.-М. Наука.-1978.-192с.
11. Сесслер Г. Основы физики электретов//Электреты.-М.Мир-1983.-С.25-104.
12. Сесслер Г., Вест Дж. Применения//Электреты. М. Мир.-1983.-С.431-473.
13. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. Ростов-на-Дону.-2009.-478с.
14. Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электретные материалы в машиностроении.-
15. Борисова М.Э., Койков С.Н. Электретный эффект в диэлектриках// Изв. вузов. Физика.-1979.-№1.-С.74-89.
16. Борисова М.Э., Тихомиров А.Ф. Эффективная глубина залегания заряда в электретах из плёнок поликарбоната//Изв. вузов. Физика.-1981.-№4.-С.101
17. Борисова М.Э., Койков С.Н., Морозов С.Ф. Анализ процесса деполяризации электретов на основе различных моделей// Изв. вузов. Физика.-1974.-№6.-С. 105-110.

## Обозначения физических величин:

- $P$  - вектор поляризованности;  
 $X_{jk}$  - тензор механического напряжения;  
 $d_{ijk}$  - тензор пьезоэлектрического модуля;  
 $x_{jk}$  - тензор деформаций;  
 $P_S$  - остаточная поляризация;  
 $s$  - пьезоэлектрический коэффициент;  
 $g$  - электрокалорический коэффициент;  
 $T_c$  - температура Кюри;  
 $T_0$  - температура Кюри – Вейса;  
 $\chi$  - диэлектрическая восприимчивость;  
 $\chi_{\alpha\beta}$  - тензор (второго ранга) линейной восприимчивости;  
 $r_{\alpha\beta\gamma}$  - электрооптический коэффициент;  
 $\Pi_{\alpha\beta\gamma\delta}$  - пьезооптический коэффициент;  
 $\sigma_{\gamma\delta}$  - тензор деформации диэлектрика, обусловленной действием поля  
 $\omega_s$  - угловая частота, относящаяся к оптическому диапазону;  
 $\omega_r$  - угловая частота, относящаяся к диапазону СВЧ;  
 $\rho$  - объёмная плотность заряда;  
 $\sigma$  - поверхностная плотность заряда;  
 $\mu$  - подвижность носителей заряда;  
 $\varphi$  - потенциал электрического поля;  
 $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость;  
 $\varepsilon_0$  - диэлектрическая постоянная;  
 $\gamma$  - удельная проводимость;  
 $\tau$  - время релаксации заряда;  
 $U_э$  - электретная разность потенциалов;  
 $U_k$  - компенсирующая разность потенциалов;  
 $T$  - абсолютная температура;  
 $h$  - толщина диэлектрика;  
 $j$  - плотность тока;  
 $E$  - напряжённость электрического поля;