

И.С. РЕЗ
Ю.М. ПОПЛАВКО

ДИЭЛЕКТРИКИ

Основные
свойства
и применения
в электронике



Москва
«Радио и связь»
1989

УДК 537.226:548.54

Рецензенты: профессора В. К. НОВИК, А. С. СИГОВ

Редакция литературы по информатике

Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. — М.: Радио и связь, 1989. — 288 с.: ил. ISBN 5-256-00235-X.

Монография представляет первую в мировой литературе попытку аналитического рассмотрения современного состояния разработок и применений (включая перспективные) диэлектрических материалов в электронной технике. В ней описаны особые свойства диэлектриков: линейные и нелинейные диэлектрические, пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, сегнетоэластические, электро-, акусто-, нелинейно-оптические, лазерно-генерационные. Рассмотрены корреляции между мерой выраженности конкретных свойств и обуславливающими их особенностями структуры. Приведены характеристики основных типов используемых и предложенных устройств, включая интегральные и полифункциональные. Предложена система критериев качества рассматриваемых материалов применительно к видам их применений. Подробно протабулированы характеристики используемых и вновь предлагаемых материалов, а также типовых ИЭТ и ИФЭ с функциональными элементами из диэлектрических материалов с особыми свойствами. Проведен анализ перспектив развития отдельных направлений, сформулированы прогнозные перечни новых материалов. Книга может быть использована как современное справочное руководство при выборе материала для решения ряда прикладных задач.

Предназначена для научных работников и инженеров электронной, радио- и вычислительной техники и приборостроения, а также студентов старших курсов соответствующих специальностей.

Табл. 58. Ил. 84. Библиогр. 159 назв.

Р $\frac{2302030100-112}{046(01)-89}$ 25-89

ISBN 5-256-00235-X

© Издательство «Радио и связь», 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная научно-техническая революция с особенной силой поставила вопрос о необходимости своевременного выявления и оценки критических этапов в эволюции такого важного направления, как электроника.

Электроника создает элементную базу и обеспечивает си-мотехнические решения в основных направлениях перевода народного хозяйства на новый качественный уровень — от агропромышленного комплекса до робототехники и космической технологии. Имеются основания утверждать, что и в своем собственном развитии электроника подошла к новым рубежам, характеризующимся, в частности, созданием электронных устройств, в которых используется совокупность определенных физических явлений происходящих в ряде конденсированных диэлектрических средах преимущественно в ацентрических твердых телах. За период своего развития электроника прошла и проходит через стадии в умной электроники, твердотельной полупроводниковой электроники и микроэлектроники с различной степенью интеграции электронных компонентов. При этом электроника продолжает развиваться как некое обобщение, на новых этапах включая все предыдущие результаты, часто — в новых взаимодействиях. Сейчас назревает очередной качественный скачок, обусловленный очевидной необходимостью дальнейшего повышения плотности интеграции электронных устройств. Одним из путей является расширение полифункциональности электронных устройств и применение новых научно-технических решений в области информационной преобразовательной техники, в частности с использованием устройств на активных диэлектриках.

Применение диэлектрических преобразователей в радиотехнике начинается с изобретения П. Ланжевеном сонара (гилокатора) в 1916 г. и У. Кэди пьезоэлектрического кварцевого зонатора в 1920 г. За ними последовали изучение И. В. Курчым (1928—1932 гг.) первых сегнетоэлектриков, открытие Б. М. Вулом (1945 г.) сегнетоэлектрических свойств титаната рия, а также бурное развитие с 60-х годов твердотельных лазеров и нелинейной оптики после пионерских работ А. М. Прохорова, Н. Г. Басова, Т. Меймана, Р. В. Хохлова и Н. Бломбергена.

В настоящее время из электроники в целом все чаще выделяется как самостоятельное направление диэлектроника. Под диэлектроникой понимается совокупность электронных устройств систем, функционирование которых основано на физических явлениях, происходящих в диэлектриках (преимущественно не-

росимметричных) при действии одного или нескольких управляющих полей.

Темпы развития диэлектрического направления в электронике за последние 20 лет характеризуются удвоением объема продукции за каждые следующие 5 лет с непрерывным расширением областей применения. Для оценки меры проникновения электроники в целом в экономику укажем, что по имеющимся данным в 1986 г. в США, Японии и странах ЕЭС производство средств информационной технологии превысило 200 млрд. долларов. Тем самым индустрия электроники и информатики по своей экспоненциально возрастающей доле в валовом национальном продукте превзошла вклад энергетики и машиностроения в целом.

Несмотря на изобилие литературы по различным разделам физики активных диэлектриков, в настоящее время не достаточно книг, в которых бы с единой точки зрения рассматривались физико-технические основы работы устройств на активных диэлектриках с оценкой их перспективности в различных областях электроники.

Настоящая монография по характеру изложения предполагает предварительное знакомство читателя с курсами общей физики и физики полупроводников в объеме программы высших учебных заведений. Главы 1—4 подготавливают читателя к пониманию основных физических явлений, которые происходят в активных и других диэлектриках, представляющих интерес для электронной техники. Главы 5—8 посвящены более детальному рассмотрению особенностей диэлектрических устройств и их использованию в пьезотехнике, оптоэлектронике, акустоэлектронике и т. п. Магнитные диэлектрики исключены из рассмотрения в связи с наличием обширной литературы по их свойствам и применениям. В списке литературы выделены главным образом монографии и основные обзорные работы, в которых читатель может найти полную информацию об использованных первоисточниках, а также работы приоритетного характера. Ссылки на оригинальные статьи приводятся в случае отсутствия обобщающих источников информации.

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике важное место занимают устройства, функционирование которых обусловлено использованием отдельных или некоторой совокупности свойств, присущих диэлектрическим материалам. Для диэлектриков характерны минимальная проводимость и низкие диэлектрические потери в сочетании с максимальной электрической прочностью. Кроме того, современные диэлектрики любого назначения призваны обладать высокой механической прочностью, долговременной стабильностью свойств, высокой радиационной стойкостью и минимальной зависимостью свойств от изменения параметров окружающей среды.

В то же время для современной техники приобрели важное значение и другие свойства диэлектриков, позволяющие использовать их для преобразования энергии и в информационной технике. Пьезоэлектрики, преобразующие механическую энергию в электрическую и обратно, находят применение в пьезотрансформаторах, пьезодвигателях, пьезофильтрах, пьезогенераторах, излучателях ультразвука и в других устройствах. Пироэлектрики, преобразующие тепловую энергию в электрическую и обратно, перспективны как источники электрической энергии и находят применение в чувствительных приемниках излучения (от СВЧ- до УФ-диапазона), включая различные тепловизоры, датчики систем контроля, в том числе медицинской диагностики, и т. п. Необычно малые энергозатраты на управление оптическими свойствами жидких кристаллов обеспечивают их массовое применение в плоских экранах и табло для отображения информации, в тепловизорах и в ряде устройств управления световыми пучками. Сильные постоянные электрические поля, создаваемые электретами, нелинейные диэлектрические свойства ряда кристаллов и текстур позволяют широко использовать активные диэлектрики этого типа для модуляции, детектирования, сканирования, усиления, регистрации, запоминания, отображения и других видов преобразования электрических и оптических сигналов, несущих информацию. Поэтому современная физика и техника диэлектриков должна описывать и оценивать свойства диэлектриков не только с точки зрения их электроизоляционных характеристик, но и учитывать возможности преобразования ими электрических, оптических, механических и тепловых воздействий.

Диэлектрик как преобразователь наиболее эффективен в окрестности структурных превращений (фазовых переходов). Кристаллы, поликристаллы, жидкие кристаллы в окрестности фазовых переходов представляют собой вещества, чрезвычайно чувствительные к внешним воздействиям, потому что вблизи таких переходов устойчивое (равновесное) положение частиц, образующих

диэлектрик, может быть легко нарушено полями (электрическим, магнитным, механическим, тепловым) или излучениями. Эти особенности широко используются при конструировании различных диэлектрических приборов для современной электроники и автоматики практически во всех разнообразных областях их специализации. Разработка новых типов диэлектриков, а также внедрение и производство современных устройств функциональной электроники требуют всестороннего ознакомления со свойствами этих материалов.

В ряде случаев степень миниатюризации и интеграции полифункциональных диэлектрических приборов и устройств превышает таковую в полупроводниковой технике. Поэтому можно согласиться с утверждением, что современная прикладная физика и химия конденсированных сред может рассматриваться как электроника ангстремных масштабов, поскольку все изучаемые и используемые процессы формирования конкретных структур и меры их отклика на внешние, в общем случае задаваемые управляющие воздействия разыгрываются в электронных оболочках атомных ядер — по существу, в дискретизуемом континууме волновых функций валентных электронов. В самом деле, многие описываемые в книге устройства отличаются более высокой объемной плотностью размещения элементов, чем современные полупроводниковые, надежностью соединений и высокой помехоустойчивостью практически ко всем видам воздействующих полей. Сказанное иллюстрируется рис. В.1, на котором, по зарубежным оценкам, показан ход микроминиатюризации элементов электронной техники от вакуумной электроники с «желудевыми» и «пальчиковыми» лампами 40-х годов через микронные элементы СБИС 80-х годов к нанометровым биочипам — перспективным элементам молекулярной электроники.

Бурное развитие электронной техники, прежде всего твердотельной, характеризуется непрерывным расширением функциональных возможностей создаваемых новых типов элементов, приборов и систем, включая системы обработки сверхбольших потоков информации в реальном масштабе времени. Прогресс электроники во все возрастающей степени определяется особыми свойствами используемых материалов, в том числе (не в последнюю очередь) диэлектрических.

Отсюда однозначно следует высокая актуальность более тщательной и строгой оценки современного состояния и возможных перспектив разработки и использования диэлектрических материалов, прежде всего с различными видами дипольного упорядочения. Это упорядочение предопределено симметрией ацентрических структур, обладающих большой совокупностью особых свойств. Важнейшей задачей современного прогностического материаловедения является предсказание особых свойств кристаллов и поликристаллов с учетом технологичности, экономичности и эксплуатационной пригодности материалов и устройств. Разработка материалов с заданными свойствами в кратчайшие сроки и при

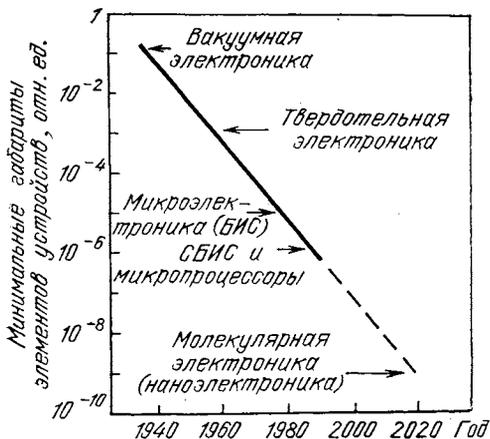
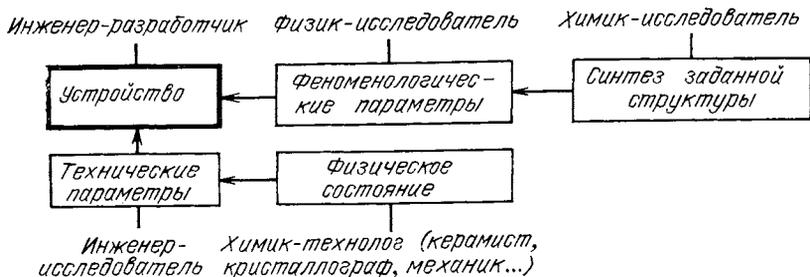


Рис. В.1. Перспективы развития электроники с учетом диэлектрических устройств

Рис. В.2. Схема взаимодействия инженеров различного профиля при разработке электронных устройств на диэлектриках



наименьших затратах приобретает особую актуальность в эпоху НТР, когда весьма круто возрастает использование новых свойств материалов для достижения новых технических целей или чаще — для существенного повышения эффективности и экономичности использования модифицируемых материалов. Поэтому особую значимость получает изыскание рабочих тел — носителей предельно выраженных свойств для реализации новых, лучших приборов, устройств и систем.

Данная работа является одной из возможных попыток приближения к решению этой задачи и некоторым обобщением ряда предшествующих публикаций. Можно выразить надежду, что изложенные соображения методически облегчат проведение целенаправленного поиска новых, лучших полифункциональных материалов электроники. Кроме того, публикуемые сводки-предложения новых материалов обобщают многолетний опыт по отбору веществ-прототипов, перспективных по сочетанию свойств, предопределяющему целесообразность отработки технологии их получения, поэтому окажутся полезными для достаточно широкого круга специалистов.

Определим основные этапы поисковой работы в области материалов электронной техники. Первоначально необходимо сформулировать основные критерии (соотношение параметров), которым

должен удовлетворять разрабатываемый материал. Затем подбирается вещество-прототип, в котором оптимально выражены желаемый комплекс свойств. Далее исследуется возможность улучшения рабочих параметров прототипа в результате улучшения технологии (повышения чистоты реактивов, легирования, образования твердых растворов и т. п.), а также изучения изоморфных рядов изоструктурных материалов. Все этапы поисковой работы контролируются измерениями основных электрофизических характеристик материала (компонент тензоров диэлектрической проницаемости, нелинейной и электрооптической восприимчивости, упругой жесткости, пьезо-, пиро- и других коэффициентов).

В процессе разработки современных и перспективных диэлектрических устройств электронной техники необходима тесная кооперация специалистов различного профиля, что обусловлено все возрастающей сложностью проведения разработок, нацеленных на создание прогрессивных диэлектрических и полифункциональных элементов и компонентов электронной техники. На рис. В.2 показаны сложившиеся взаимоотношения между отдельными группами разработчиков. Из него следует, что при возникновении потребности в некоем устройстве с присущим ему ранее неизвестным (не использовавшимся) сочетанием или не достигавшимся уровнем технических характеристик для успешной разработки необходимо четко скоординированное взаимодействие следующих специалистов или их групп:

инженера-разработчика (системотехника), формулирующего специальные требования к новому устройству, выполнение которых обеспечит расширение его функциональных возможностей до желаемых пределов;

химика-исследователя, который основываясь на известных или ожидаемых связях между требуемыми свойствами и особенностями структуры диэлектрического материала, в том числе задаваемыми технологией получения, проводит поиск оптимальных структур, их твердых растворов и, возможно, сочетаний — от многослойных до композитных;

физика-исследователя, проводящего изучение феноменологических и микроскопических параметров (характеристик) предложенных материалов в целях выбора оптимального;

инженера-исследователя, который оценивает эксплуатационное поведение многообразия создаваемых видов пробных компонентов устройств в целях отбора оптимальных, сочетающих наилучшие характеристики с эксплуатационной надежностью;

химика-технолога, обеспечивающего жесткую воспроизводимость заданных технических характеристик при наивысшем достижимом выходе годных изделий — элементов, устройств, компонентов систем.

Данная книга по замыслу авторов призвана служить «связующим звеном» между специалистами различного профиля, обеспечивающими современную электронику диэлектрическими материалами и приборами различного назначения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1.1. ОТЛИЧИЕ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ ОТ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В рамках макроскопической теории, рассматривающей диэлектрик как сплошную среду, электрические свойства диэлектриков (высокое электросопротивление и способность к поляризации) объясняются тем, что в металлах концентрация свободных электронов практически такая же, как и атомов ($n_e \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$), а в диэлектриках свободных электронов чрезвычайно мало (при комнатной температуре $n_e \approx 10^8 - 10^{15} \text{ см}^{-3}$).

С точки зрения микроскопической теории диэлектриков различная концентрация свободных электронов в диэлектриках и металлах обусловлена разной природой их химических связей (рис. 1.1). Любая связь атомов, молекул или ионов представляет собой электрическое взаимодействие. Отталкивание сближающихся частиц обусловлено перекрытием электронных оболочек. Энергия отталкивания быстро убывает с расстоянием $U_{от} \approx r^{-8} - r^{-11}$. Энергия притяжения — более дальнедействующая: в ионных кристаллах она пропорциональна r^{-1} , в ковалентных — убывает с расстоянием быстрее ($r^{-2} - r^{-4}$), а в молекулярных кристаллах она изменяется в пределах $r^{-4} - r^{-6}$.

В то время как для проводников характерна металлическая связь, основанная на общности всех электронов, в диэлектриках встречается ионная, ковалентная, молекулярная и вторичная (дисперсионная) связь, которая обусловлена связанными состояниями электронов. В результате электрическое поле, приложенное к диэлектрику, практически не приводит к переносу свободных электронов — электропроводности, но вызывает смещение связанных электронов — электрическую поляризацию. При этом в индуцированной внешним электрическим полем поляризации участвуют практически все составляющие диэлектрик частицы, изменяющие свое взаимное расположение, в то время как только очень немногие из заряженных частиц, оказавшись сравнительно свободными, переносят через диэлектрик электрические заряды и обуславливают электропроводность.

При воздействии на диэлектрик различных полей: электрического, магнитного или механического, а также при изменении температуры или освещенности диэлектриков в них происходят

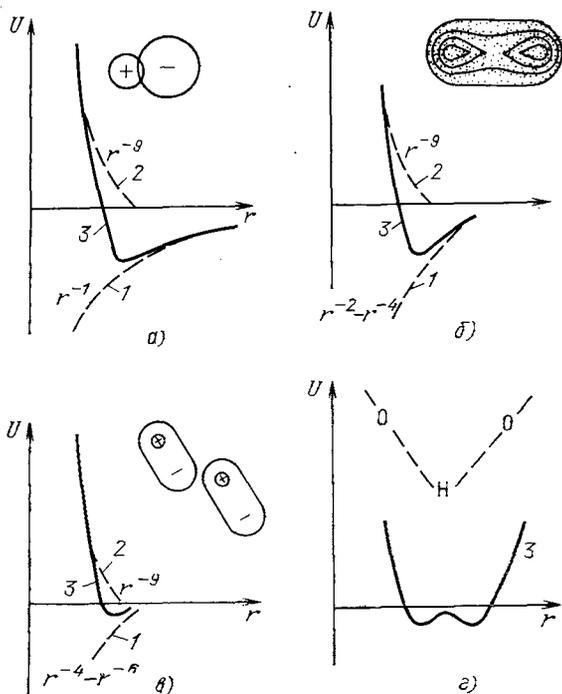


Рис. 1.1. Зависимость от r энергии притяжения (1), отталкивания (2) и результирующей энергии взаимодействия (3) частиц диэлектрических кристаллов различного типа (r — расстояние между частицами):

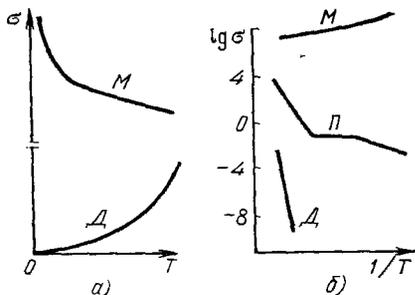
а — ионная связь; б — ковалентная связь атомов; в — молекулярная (квадрупольная) связь; г — водородная связь

разнообразные физические явления, большинство из которых обусловлены поляризацией и поэтому характерны только для диэлектриков (см. § 1.2). В то же время некоторые из физических явлений, например электропроводность, наблюдаются также в полупроводниках и в металлах. В связи с этим следует рассмотреть принципиальные различия между этими классами веществ.

Диэлектрики и металлы существенно отличаются друг от друга как по электрическим и оптическим, так и по тепловым и механическим свойствам.

Остановимся сначала на электрических свойствах. На рис. 1.2 сравнивается температурный ход проводимости σ диэлектриков и металлов. Эти зависимости противоположны: в то время как в диэлектриках величина σ растет с температурой по экспоненциальному закону (поскольку тепловое движение генерирует новые носители заряда) в металлах σ изменяется примерно как T^{-1} ввиду рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки. При низких температурах проводимость металлов резко возрастает, обращаясь в случае сверхпроводимости в бесконечность. В диэлектриках, напротив, при низких температу-

Рис. 1.2. Температурный ход проводимости диэлектриков (Д), металлов (М) и полупроводников (П): а — обычный масштаб; б — полулогарифмический масштаб (σ — в См/м)



рах σ стремится к нулю, так как в отсутствие теплового движения и радиационных воздействий свободные носители заряда не генерируются.

Электрическая поляризация, представляющая собой важнейшее явление для диэлектриков, в металлах не возникает из-за высокой концентрации свободных электронов, которые образуют почти свободный электронный газ, окружающий положительно заряженные ионы. Наличие такого газа приводит к экранированию электрического поля. Лишь при очень высоких частотах, значительно превышающих частоту видимого глазом света (около 10^{16} Гц), электронный газ в металлах не успевает взаимодействовать с электромагнитным полем, в результате чего становится возможной поляризация смещения глубинных электронных оболочек ионов относительно ядер. Эти процессы поляризации металлов, происходящие на частотах, больших, чем оптические, и определяют диэлектрическую проницаемость металлов.

В полупроводниках, а также в диэлектриках при повышенной температуре поляризация и электропроводность во внешних полях проявляются одновременно. Однако их различить нетрудно: электрический ток, обусловленный электропроводностью, изменяется синфазно с приложенным напряжением и существует все время, пока приложено электрическое поле. В то же время поляризация вызывает ток смещения, сдвинутый по фазе на $\pi/2$ относительно синусоидального электрического поля.

Сравнивая оптические свойства диэлектриков и металлов, следует отметить, что свободные электроны в металлах приводят к практически полному отражению электромагнитных волн от поверхности металлов, чем и объясняется их характерный блеск. Напротив, электромагнитные волны оптической частоты легко проникают в диэлектрики, причем большинство диэлектриков оптически прозрачны (окраска и непрозрачность некоторых из них объясняются наличием поглощающих свет ионов и примесей или рассеянием света на неоднородностях структуры).

Тепловые свойства диэлектриков и металлов отличаются главным образом величиной теплопроводности. Высокая теплопроводность металлов объясняется участием в переносе теплоты газа свободных электронов, в то время как в твердых диэлектриках теплота распространяется в основном за счет колебаний кристаллической решетки. По величине теплового расширения, а также по величине теплоемкости металлы и диэлектрики качественно не различаются (теплоемкость электронного газа металлов благода-

ря квантовым эффектам очень невелика по сравнению с вкладом в величину теплоемкости от колебаний кристаллической решетки).

По своим механическим свойствам кристаллические диэлектрики отличаются большей хрупкостью и твердостью, в то время как металлы более пластичны и упруги. В этом также сказывается влияние свободных электронов на свойства металлов, которые кристаллизуются в простые, плотно упакованные решетки, где преобладающей силой взаимодействия является металлическая связь (другие виды электрической связи между атомами экранируются свободными электронами). В диэлектриках, напротив, часто образуются сложные многоатомные структуры с весьма различными по физической природе взаимодействиями структурных элементов [1—6].

Изучение многих свойств диэлектриков и металлов показывает, что их основные различия в рамках классической физики обусловлены наличием в металлах свободных электронов, а в диэлектриках — связанных; в квантовом представлении эти различия объясняются зонной теорией [5, 8].

Структура энергетических зон электронов в кристаллических диэлектриках и металлах качественно различна. При сближении атомов и образовании кристалла электронные уровни энергии атомов за счет их взаимодействия расщепляются, образуя зоны (рис. 1.3). Особенно сильное расщепление происходит для энергетических уровней внешних (валентных) электронов, так как они силь-

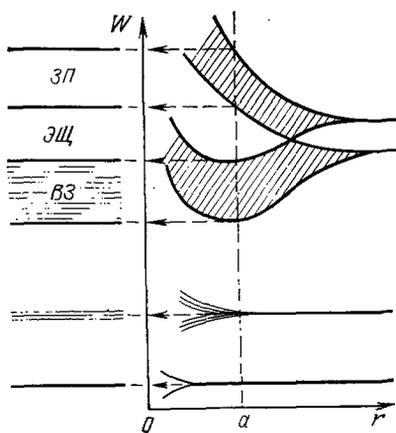


Рис. 1.3

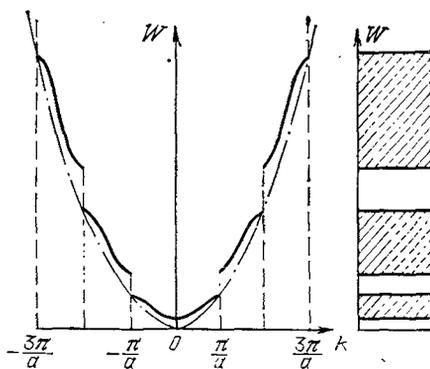


Рис. 1.4

Рис. 1.3. Расщепление энергетических уровней электронов изолированных атомов при сближении атомов и образование энергетических зон:

ЗП — зона проводимости; ЭЩ — энергетическая щель; ВЗ — валентная зона; a — постоянная кристаллической решетки; W — энергия электрона; r — расстояние между атомами

Рис. 1.4. Образование энергетического спектра электронов в кристаллическом диэлектрике

нее взаимодействуют друг с другом, чем электроны глубинных оболочек атома. Вид электронных спектров кристаллов зависит от особенностей атомных волновых функций частиц и от степени перекрытия их при сближении атомов в процессе образования кристалла.

Для расчета энергетических спектров электронов обычно используется одноэлектронное приближение, т. е. предполагается, что каждый электрон движется в силовом поле ионов и всех электронов (кроме рассматриваемого), а индивидуальные парные взаимодействия не учитываются даже между ближайшими соседями. Эти взаимодействия включены в среднее поле. В таком случае решением уравнения Шредингера в кристалле с периодическим потенциалом кристаллической решетки являются функции Блоха, а собственные значения энергии электронов образуют энергетические полосы (рис. 1.4). Число уровней в каждой полосе определяется числом атомов в решетке, вследствие чего образуются практически непрерывные энергетические зоны. Согласно принципу Паули на каждом уровне зоны находится только два электрона (с противоположным значением спина), при этом при температуре $T=0$ К электроны в зонах занимают состояния с минимальной энергией.

Электронный спектр кристаллов, т. е. распределение электронов по энергиям в разрешенных зонах, принято описывать в пространстве квазиимпульсов — в обратной решетке. Закон дисперсии $W(p)$, т. е. зависимость энергии электронов от их квазиимпульса $p = \hbar k$, где k — волновое число, различается для свободных электронов и электронов в кристаллической решетке. Для свободных электронов $W(p)$ представляет собой простую параболическую функцию:

$$W = \hbar^2 k^2 / 2m = p^2 / 2m,$$

где m — масса электрона. Учет периодического потенциала кристаллической решетки (метод Блоха) усложняет эту зависимость, приводя к разрывам параболической зависимости $W(p)$ в областях запрещенных энергий (см. рис. 1.4). Функция $W(p)$ непрерывна в различных интервалах пространства импульсов, называемых зонами Бриллюэна (например, при $-\pi/a \leq k \leq \pi/a$ и др.), а при переходе от одной зоны Бриллюэна к другой терпит разрывы. Применение одноэлектронной зонной теории с блоховскими волновыми функциями хорошо оправдывается для кристаллов с s - и p -электронами, орбитали которых имеют большую пространственную протяженность и значительное взаимное перекрытие (в случае кристаллов с d - и f -орбиталями применять зонную теорию нужно с осторожностью (см. § 4.4)).

Зонная теория позволяет построить модели различных вариантов электронных спектров кристаллов. Выделяются три основных случая.

1. Зоны электронного спектра не перекрываются (рис. 1.5,а и б). Кристаллы с четным числом электронов на узел кристаллической ячейки имеют верхнюю энергетическую полосу, заполненную ровно наполовину (см. рис. 1.5,а),

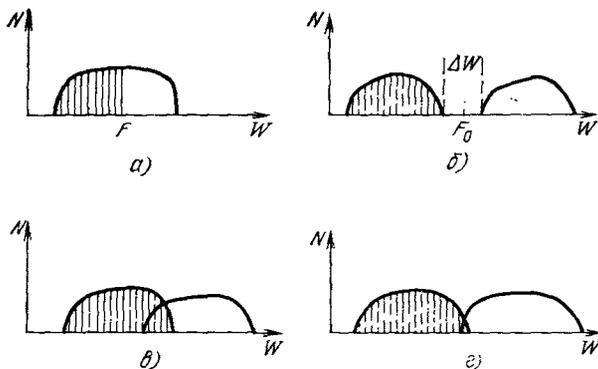


Рис. 1.5. Распределение плотности электронных уровней в спектрах (заполненные уровни заштрихованы):

a — металл с четным числом электронов в элементарной ячейке; *б* — диэлектрик (полупроводник) со щелью ΔW между заполненной зоной (валентной) и пустой (зоной проводимости); *в* — металл с четным числом электронов в ячейке и перекрытием пустой и заполненной зон; *г* — полуметалл

и являются металлами: в них на каждом из уровней в зоне может располагаться по 2 электрона (согласно принципу Паули), т. е. всего имеется $2N$ мест, половина из которых занята электронами. Электроны занимают уровни с наименьшей энергией. В основном состоянии ($T=0$ К) граница этого заполнения, отделяющая в пространстве импульсов заполненную область от свободной части зоны, называется поверхностью Ферми F . При $T>0$ К граница этой поверхности размывается, так как за счет тепловых возбуждений часть электронов уходит выше F , а ниже F часть уровней освобождается. Поскольку расстояние между уровнями в зоне чрезвычайно мало ($\sim 10^{-22}$ эВ), то уже сколь угодно малое внешнее электрическое поле повышает энергию электронов и приводит к электропроводности металлов, ограниченной только рассеянием электронов на колебаниях решетки. При понижении температуры проводимость металлов растет: при $T \rightarrow 0$, $\sigma \rightarrow \infty$.

Кристаллы с четным числом электронов на узел кристаллической решетки являются диэлектриками или полупроводниками (см. рис. 1.5,б): в них зоны в основном состоянии ($T=0$ К) либо полностью заполнены, либо пусты. В этом случае электрическое поле не может изменить энергии электронов в заполненной зоне (все уровни заняты), а в пустой зоне нет носителей заряда. Вследствие этого при $T \rightarrow 0$ К в диэлектриках и полупроводниках $\sigma \rightarrow 0$. Верхнюю заполненную зону (валентную) и ближайшую пустую зону (зону проводимости) разделяет энергетическая щель (запрещенная зона) ΔW (см. рис. 1.4 и 1.5,б). Поверхность Ферми в кристаллах с энергетической щелью в электронном спектре отсутствует, по середине этой щели (при отсутствии примесей и локальных уровней) называется уровнем Ферми F_0 (см. рис. 1.5,б). Для возбуждения электропроводности в этих кристаллах необходимо, чтобы за счет тепловых колебаний или других энергетических факторов частично освободилась валентная зона (дырочный механизм электропроводности) или частично заселилась электронами зона проводимости (электронный механизм).

2. Зоны энергетического спектра электронов перекрываются (см. рис. 1.5,в и г). Такие кристаллы при любом количестве электронов на узел решетки (чет-

ном или нечетном) относятся к металлам. Большое перекрытие двух зон (см. рис. 1.5, в) приводит к случаю, практически не отличающемуся от случая, рассмотренного на рис. 1.5, и. При малом перекрытии зон вещество принято относить к полуметаллам (см. рис. 1.5, г). Поверхность Ферми полуметаллов имеет разрывы, а их проводимость на несколько порядков ниже, чем у металлов. Например, в полуметалле висмуте число заполненных состояний в зоне проводимости в 10^4 — 10^5 раз меньше, чем в обычных металлах, и соответственно ниже проводимость.

3. Зоны энергетического спектра соприкасаются без перекрытия. Кристаллы этого редкого класса называются бесщелевыми полупроводниками и занимают промежуточное положение между полуметаллами и полупроводниками. «Поверхность Ферми» таких полупроводников представляет собой линию или точку в пространстве импульсов (в то время как в полупроводниках такой поверхности вовсе нет, а в полуметаллах она имеет разрывы). Под действием электрического поля электроны в полуметалле движутся в пределах своей зоны, а в бесщелевых полупроводниках переходят в зону проводимости, что приводит к существенным различиям в динамических свойствах носителей заряда в этих веществах.

Таким образом, вещества, у которых в основном состоянии нет частично заполненных зон, относятся к диэлектрикам и полупроводникам: полуметаллы и металлы, напротив, характеризуются электронным спектром с частично заполненными зонами.

Электронные спектры металлов, полуметаллов, полупроводников и диэлектриков сравниваются на рис. 1.6. В металлах различие между валентной зоной и зоной проводимости несущественно, вследствие чего электроны легко меняют энергию, переходя с уровня на уровень, и поэтому практически свободны. Электроны в металлах не локализованы — принадлежат всему кристаллу и не образуют пространственно направленных связей между ионами. Во всех остальных кристаллах большинство электронов в той или иной мере локализовано. В полуметаллах, правда, энергия возбуждения практически равна нулю, так что даже при $T=0$ К существуют подвижные электроны, обеспечивающие бесконечную проводимость. Тем не менее уже в полуметаллах большая часть электронов локализована между атомами и образует в кристалле пространственно направленные связи.

В полупроводниках (главным образом — ковалентных кристаллах) валентные электроны образуют четко направленные орбитали, связывающие атомы, а энергия возбуждения (ширина энергетической щели ΔW) превышает тепловую энергию ($\Delta W > kT$), но ниже энергии видимого света ($\Delta W < 3$ эВ). В диэлектриках (главным образом — ионных и молекулярных кристаллах) валентные электроны локализованы в еще большей степени: не на связях между атомами, а вблизи отдельных анионов или молекул. Энергия связи электронов в диэлектриках намного превышает не только тепловую ($\Delta W \gg kT$), но и энергию видимого света ($\Delta W > \hbar\nu$). Поэтому вероятность возбуждения электронов мала. Кроме того, малая кривизна зон в диэлектрике в окрестности экстремумов (см. рис.

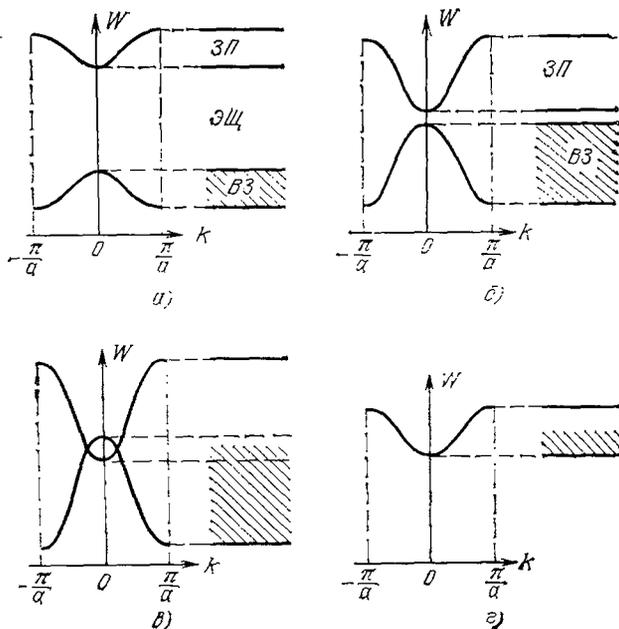


Рис. 1.6. Сравнение энергетических зон диэлектрика (а), полупроводника (б), полуметалла (в) и металла (г):

ЗП — зона проводимости; ВЗ — валентная зона; ЭЦ — энергетическая щель

1.6,а) означает большие эффективные массы носителей заряда, т. е. приводит к их низкой подвижности (см. § 2.1).

Диэлектрики и полупроводники качественно подобны: и те и другие имеют энергетическую щель в спектре электронных состояний. Однако в полупроводниках эта щель (запрещенная зона) гораздо меньше. Поэтому проводимость полупроводников заключена в широком интервале, разделяющем проводимость металлов и диэлектриков. Например, для кремния при 300 К $\sigma = 5 \cdot 10^{-4}$ См/м, а для германия $\sigma = 2,5$ См/м, что в 10^6 — 10^{10} раз превышает проводимость диэлектриков и в то же время в 10^6 — 10^{10} раз уступает проводимости металлов. Зависимость $\sigma(T)$ полупроводников лишь в исключительных случаях и в небольшом температурном интервале может носить металлический характер: как правило, и в полупроводниках, и в диэлектриках температурные зависимости проводимости подобны. Ширина энергетической щели в германии равна 0,72 эВ, а в кремнии 1,12 эВ, в то время как в алмазе — диэлектрике с такой же кристаллической структурой — запрещенная зона равна 7 эВ. Таким образом, с точки зрения зонной теории полупроводники принципиально отличаются от металлов наличием энергетической щели, в то время как между полупроводниками и диэлектриками есть только количественное отличие. Считается, что при $\Delta W < 2$ —3 эВ кристалл можно отнести к полупроводникам, а при больших ΔW — к диэлектрикам.

Количественное различие в ширине запрещенной зоны и величине проводимости приводит к существенной разнице в оптических, магнитных и электрических свойствах диэлектриков и полупроводников. В оптическом диапазоне волн диэлектрики прозрачны, а полупроводники отражают свет и характеризуются почти металлическим блеском. Причина в том, что узкая энергетическая щель полупроводников позволяет световым квантам с энергией около 3 эВ возбуждать свободные электроны, которые и приводят (как в металлах) к отражению света. В диэлектриках такое отражение происходит в невидимой для глаза ультрафиолетовой части спектра.

Ковалентные кристаллы полупроводников (типа кремния) в отличие от ионных кристаллов — диэлектриков — прозрачны в инфракрасной области спектра, так как энергия квантов этой частоты недостаточна для возбуждения свободных электронов. Поэтому кремний и германий на частотах 10^{11} — 10^{13} Гц используются как весьма совершенные и прозрачные материалы оптических элементов инфракрасной техники. Следовательно, эти типичные полупроводники в определенном частотном диапазоне играют роль весьма совершенных диэлектриков, в то время как обычно применяемые в оптике стекла и ионные кристаллы в инфракрасной области сильно отражают и поглощают электромагнитные волны (в этом диапазоне находятся собственные частоты колебаний кристаллической решетки).

Таким образом, следует не разделять вещества на диэлектрики и полупроводники, а различать полупроводниковые и диэлектрические свойства кристаллов, обладающих энергетической щелью в спектре электронных состояний.

1.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Для краткого описания основных физических явлений в диэлектриках проследим, как изменяются их свойства при различных внешних воздействиях. Свойства любого вещества можно разделить на четыре условных класса: механические, тепловые, электрические и магнитные. К механическим свойствам, отражающим внутренние связи между молекулами и атомами вещества, относятся упругость, прочность, твердость и вязкость. Тепловые свойства, обусловленные внутренней энергией движения молекул, атомов и валентных электронов, характеризуются тепловым расширением, теплоемкостью и теплопроводностью. К электрическим свойствам, обусловленным переносом и смещением электрических зарядов в веществе, относятся электропроводность, поляризация, поглощение энергии (потери) и электрическая прочность. Магнитные свойства, обусловленные упорядочением магнитных моментов электронов в веществе, в большинстве диэлектриков (неферромаг-

нитных) не играют особой роли. Однако в диэлектриках следует особо отметить их оптические свойства, которые по сути дела являются частным случаем электромагнитных свойств в оптическом диапазоне частот.

В табл. 1.1 описываются свойства диэлектриков методом «воздействие — отклик». В первую очередь выделяется изменение свойств диэлектриков под действием электрического поля. При воздействии на диэлектрик других полей (механического, теплового, магнитного), а также при действии излучений (свет, радиоактивность, быстрые частицы и др.) прежде всего рассматриваются изменения электрических свойств под влиянием этих факторов. Многие явления, представляющие интерес для физики и технического применения диэлектриков (особенно в электронике), возникают при совместном воздействии на диэлектрик нескольких факторов, например света и электрического поля, света и механических напряжений и т. п.

Диэлектрические кристаллы и текстуры, применяемые в устройствах электронной техники, как правило, обладают анизотропией свойств (в ряде случаев эта анизотропия специально создается технологически или индуцируется полями). Поэтому, описывая воздействия различных факторов на свойства этих диэлектриков, необходимо использовать тензорные параметры [6]. Из приведенных в табл. 1.1 физических величин скалярами (тензорами нулевого ранга) являются только температура T , энергия Q , теплоемкость C . Скалярная величина полностью характеризуется одним числом и записывается без индексов.

Напряженность электрического поля E , поляризованность P , плотность тока j являются векторами, или тензорами первого ранга. Векторная величина характеризуется модулем и направлением.

Таблица 1.1. Электрические, механические и тепловые «отклики» диэлектрика на воздействия внешних полей и теплоты

Воздействие	Отклик		
	электрический	механический	тепловой
Электрическое поле E_m	Поляризация $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$ Электропроводность $j_n = \sigma_{nm} E_m$ Электрический пробой	Электрострикция $x_{ki} = R_{kilmn} E_m E_n$ Обратный пьезоэффект $x_{ki} = d_{kilm} E_m$	Диэлектрические потери $\Delta Q = \eta_{mn} E_m E_n$ Электротепловой эффект $\Delta Q = \xi_m E_m$
Механическое напряжение X_{ki}	Прямой пьезоэффект $P_i = d_{ihl} X_{kl}$	Упругая деформация $x_{mn} = s_{mnhl} X_{kl}$ Механическое разрушение $X \rightarrow X_{кр}, x \rightarrow \infty$	Упруготепловой эффект $\Delta Q = g_{hl} X_{hl}$
Изменение температуры ΔT	Пироэлектрический эффект $E_i = q_i \Delta T$	Термическое расширение $x_{mn} = \beta_{mnl} \Delta T$	Теплопоглощение $\Delta Q = C \Delta T$ Плавление $T \rightarrow T_{кр}, s_{mnhl} \rightarrow \infty$

ностью, компоненты векторов задаются обычно в виде трех проекций на координатные оси и условно записываются с одним индексом: E_i , P_j и j_l , где $i, j, l = 1, 2, 3$.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_{ij} , проводимость σ_{nm} и другие физические величины, связывающие в линейном соотношении два вектора, являются тензорами второго ранга, и их компоненты принято обозначать с двумя индексами [6]. К тензорам второго ранга относятся также механическое напряжение X_{kl} и механическая деформация χ_{mn} . Тензоры второго ранга, описывающие те или иные свойства вещества, симметричны (характеризующая их матрица симметрична относительно главной диагонали), поэтому максимальное количество компонент не превышает шести. Ряд свойств кристаллов и текстур, перечисленных в табл. 1.1, описываются тензорами более высокого ранга — третьего и четвертого. Их компоненты записываются соответственно с тремя и четырьмя индексами. Частично свойства этих тензоров рассмотрены в гл. 5—7, более подробно — в [6, 9—11].

Электрическое воздействие на диэлектрик приводит к ряду обратимых и необратимых физических явлений — не только электрических, но также механических и тепловых (см. табл. 1.1). Из электрических откликов отметим в первую очередь поляризацию, вследствие которой диэлектрик приобретает удельный электрический момент, называемый также поляризованностью P_n . В первом приближении поляризованность пропорциональна полю $P_n = \epsilon_0 \chi_{nm} E_m$, где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная; χ_{nm} — тензор диэлектрической восприимчивости. Явление поляризации относится к обратимым — после выключения поля в диэлектрике обычно восстанавливается неполяризованное состояние. В сильных электрических полях пропорциональность P и E нарушается (рис. 1.7а) вследствие диэлектрической нелинейности, которая может быть учтена зависимостью $\chi_{nm} = \chi_{nm}(E_m)$.

На процессы поляризации диэлектриков обычно влияет изменение температуры, вследствие чего $\chi_{nm} = \chi_{nm}(T)$. Кроме того, при переменном напряжении диэлектрическая восприимчивость изменяется с частотой $\chi_{nm} = \chi_{nm}(\omega)$. Таким образом, этот важнейший для диэлектриков параметр, характеризующий электрическую поляризацию, в ряде случаев является сложной функцией внешних воздействий $\chi_{nm} = \chi_{nm}(\omega, T, E_m)$. В случае сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков (см. § 4.3) имеет место также зависимость χ_{nm} от механической напряженности, а для сегнетоэлектриков с магнитным упорядочением — зависимость $\chi_{nm} = \chi_{nm}(H_m)$.

Вторым по значимости явлением, возникающим во всех диэлектриках при воздействии на них электрического поля (см. табл. 1.1), является электропроводность. Если электрическое поле невелико, то плотность возникающего тока пропорциональна полю $j_n = \sigma_{nm} E_m$, где σ_{nm} — тензор удельной объемной проводимости (или просто проводимости). Электропроводность относится к явлениям переноса.

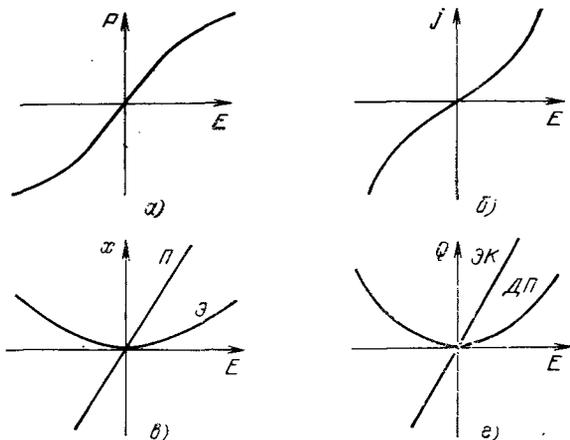


Рис. 1.7. Лине́йные и нелине́йные отклики на электрическое воздействие на диэлектрики:

a — поляризация; *б* — электропроводность; *в* — пьезоэффект (П) и электрострикция (Э); *г* — диэлектрические потери (ДП) и электрокалорический эффект (ЭК)

В сильных электрических полях закон Ома нарушается (рис. 1.7,б), так что $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$. Проводимость диэлектриков сильно зависит от температуры (см. рис. 1.2,а), поскольку тепловое движение атомов или молекул приводит к активации новых носителей заряда $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(T)$. В большинстве диэлектриков наблюдается также частотная зависимость проводимости $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega)$. Таким образом, как и восприимчивость, проводимость диэлектриков зависит от температуры, частоты и напряженности электрического поля: $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(\omega, T, E_m)$. На проводимость магнитных диэлектриков могут существенно влиять магнитное поле и механическое воздействие, приводя соответственно к магнито- и тензорезистивным эффектам.

Возрастание проводимости в сильном электрическом поле может вызвать нарушение электрической прочности диэлектрика (устойчивого состояния с малой и неизменной во времени электропроводностью). Быстрый рост $\sigma_{nm}(E_m)$ приводит к электрическому пробое, когда электрический ток за счет ударной ионизации электронов возрастает в миллиарды раз, разрушая диэлектрик и превращая его в проводник тока. Аналогичный механизм наблюдается при оптическом пробое прозрачных диэлектриков при импульсном воздействии лазерных пучков с большой плотностью лучевой мощности.

Рассмотрим различные механические эффекты, возникающие под действием электрического поля, приложенного к диэлектрику. Во всех диэлектриках во внешнем поле возникает электрострикция — деформация, пропорциональная квадратичной степени поля $x_{kl} = R_{klmn} E_m E_n$, где R_{klmn} — тензор электрострикции. Этот квадратичный электромеханический эффект заметно проявляется лишь в

сильных полях (рис. 1.7,б) и обусловлен смещением электрических зарядов в диэлектрике при поляризации. Поэтому электрострикция, как и поляризация, является обратимым эффектом — при выключении поля деформация исчезает. В некоторых диэлектриках особой структуры наблюдается так называемая гигантская электрострикция, используемая в новейшей технике прецизионного позиционирования.

В твердых диэлектриках, обладающих нецентросимметричной структурой, за счет внутренних электрических полей «электрострикционное» деформированное состояние является основным и равновесным. В этом случае во внешнем поле наблюдается линейный электромеханический эффект, при котором деформация пропорциональна первой степени поля (нечетный эффект): $x_{hl} = d_{hlm} E_m$, где d_{hlm} — тензор третьего ранга — пьезомодуль (см. табл. 1.1). Этот эффект также обратим: при $E_m = 0$ $x_{hl} = 0$. Как видно из рис. 1.7,б, знак механической деформации при линейном эффекте изменяется при перемене полярности E_m , а сам эффект может быть выражен гораздо сильнее, чем электрострикция. Линейный электромеханический эффект называется обычно обратным пьезоэффектом (прямой пьезоэффект заключается в появлении поляризации при механическом сжатии или растяжении кристалла).

Таким образом, электромеханический эффект, т. е. деформация диэлектрика при воздействии на него электрического поля, в общем случае состоит из линейной и квадратичной частей $x_{hl} = d_{hlm} E_m + R_{hlmn} E_m E_n$. Линейная часть, обусловленная обратным пьезоэффектом, наблюдается только в твердых диэлектриках с нецентросимметричной структурой и заметно проявляется уже в слабых электрических полях. Квадратичный эффект имеет место во всех диэлектриках, но в слабых электрических полях практически незаметен (за исключением сегнетоэлектриков).

Кроме электрических и механических «откликов» воздействие поля на диэлектрики приводит к тепловым эффектам (см. табл. 1.1). Уравнение $\Delta Q = \eta_{mn} E_m E_n$ характеризует еще один квадратичный по полю эффект — диэлектрические потери (рис. 1.7,в) — необратимый переход электрической энергии в тепловую (традиционное описание потерь дано в § 3.2). В переменных электрических полях потери в диэлектрике обусловлены главным образом инерционностью медленных механизмов поляризации, а также потерями на электропроводность. В постоянном поле потери обусловлены только электропроводностью (джоулева теплота). Как поляризационные потери, так и мощность джоулевых потерь пропорциональны квадрату поля.

Однако в кристаллах-пироэлектриках возможен не только квадратичный, но и линейный электротепловой эффект, при котором $\Delta Q = \xi_m E_m$. Как видно из формулы, в зависимости от полярности E_m возможен не только нагрев, но и охлаждение диэлектрика в приложенном электрическом поле. Этот эффект является обратимым и называется электрокалорическим, а параметр ξ_m —

электрокалорической константой. В полупроводниках линейным электротепловым эффектом является эффект Пельтье.

Таким образом, физические явления, возникающие в диэлектриках при воздействии электрического поля (см. табл. 1.1), весьма разнообразны. Одни из этих явлений (связанные с поляризацией) возможны только в диэлектриках; другие (электропроводность) в диэлектриках проявляются незначительно. Некоторые из перечисленных явлений (электрострикция, потери, поляризация) происходят во всех диэлектриках, другие возможны лишь в кристаллах с особенной структурой (пьезоэффект, электрокалорический эффект).

Механическое воздействие на диэлектрик приводит не только к появлению упругой деформации $x_{mn} = s_{mnhl} X_{hl}$ (s_{mnhl} — тензор упругой податливости), но также к электрическим и тепловым эффектам (см. табл. 1.1). Особыми свойствами обладают нецентросимметричные диэлектрические кристаллы: в них при воздействии механических напряжений возникает прямой пьезоэффект — поляризованность, пропорциональная механической деформации $P_i = d_{ihl} X_{hl}$. Таким образом, линейный электромеханический эффект (пьезоэффект) может быть как прямым, так и обратным (см. рис. 1.7, в). В то же время квадратичный электромеханический эффект (электрострикция) не имеет механоэлектрического аналога: в диэлектрике с центросимметричной структурой однородные механические напряжения или деформации не могут вызвать электрическую поляризацию.

В табл. 1.1, упоминается также упруготепловой эффект $\Delta Q = g_{hl} X_{hl}$ (g_{hl} — упруготепловой тензор), когда механическая деформация диэлектрика сопровождается выделением или поглощением теплоты. Величина этого эффекта обычно невелика.

Тепловое воздействие на диэлектрики изменяет практически все их свойства, поскольку влияет и на диэлектрическую восприимчивость, и на проводимость, и на другие параметры, характеризующие электрические, механические и тепловые свойства вещества. Но, кроме того, при изменении температуры диэлектрика возникает ряд линейных эффектов (см. табл. 1.1), описываемых простыми соотношениями с различными коэффициентами.

При нагревании или охлаждении диэлектрик, как и любое вещество, забирает или отдает некоторое количество теплоты, пропорциональное изменению температуры $\Delta Q = C \Delta T$, где C — теплоемкость; ΔQ — изменение теплоты; ΔT — изменение температуры. Неоднородный нагрев диэлектрика и образование в нем градиента температур ∇T_j приводит к переносу теплоты (явление теплопроводности $\nabla Q_i = \lambda_{ij} \nabla T_i$, где λ_{ij} — коэффициент теплопроводности; ∇Q_i — поток теплоты).

Изменение температуры приводит также к термоупругим явлениям, например термическому расширению или сжатию $x_{mn} = \beta_{mn} \Delta T$ (см. табл. 1.1), что обусловлено асимметрией колебаний атомов кристалла, роль которой усиливается с повышением ин-

тенсивности тепловых колебаний (β_{mn} — коэффициент термического расширения).

Кроме этих тепловых и термоупругих явлений, свойственных всем кристаллам, в диэлектриках в ряде случаев возникают различные теплоэлектрические эффекты. В зоне контакта различных диэлектриков и полупроводников (а также металлов) может возникнуть термо-ЭДС, величина которой зависит от разности температур между двумя контактами и различия в работе выхода электронов. При высоких температурах возможны термоэлектронная и термоионная эмиссии с поверхности диэлектриков. В диэлектриках, длительное время подвергавшихся воздействию электрического поля или облучения, нагревание приводит к появлению термостимулированных токов деполяризации (ТСД).

В некоторых нецентросимметричных кристаллах при изменении температуры наблюдается пьроэлектрический эффект: возникает электрическое напряжение, полярность которого изменяется в зависимости от того, нагревается кристалл или охлаждается: $E_i = q_i \Delta T$, где q_i — вектор пьроэлектрического коэффициента (см. табл. 1.1). Пьроэлектричество обусловлено спонтанной (самопроизвольной) поляризацией таких кристаллов (пьроэлектриков). В равновесном состоянии при неизменной температуре электрическое поле, сопутствующее спонтанной поляризации, не проявляется, так как оно экранировано электрическими зарядами, притекающими к пьроэлектрику из внешней среды или за счет электропроводности кристалла. Однако при изменении температуры изменяющаяся спонтанная поляризованность не успевает скомпенсироваться, вследствие чего и наблюдается пьроэффект.

Как следует из табл. 1.1, в полной мере справедливой только для полярных диэлектриков, для конденсированных фаз при превышении некоторых пороговых величин воздействующих полей происходит необратимое или обратимое изменение агрегатного состояния (электрический пробой, механическое разрушение, плавление, возгонка или их некая совокупность).

В пьроэлектрических кристаллах упругие, тепловые и электрические свойства взаимосвязаны. На рис. 1.8 приведена диаграмма

этих связей — в виде двух треугольников с соединенными вершинами. Девять линий, соединяющих вершины, символизируют девять линейных эффектов, возможных в полярных кристаллах. Три линии этой диаграммы, соединяющие вершины внутреннего

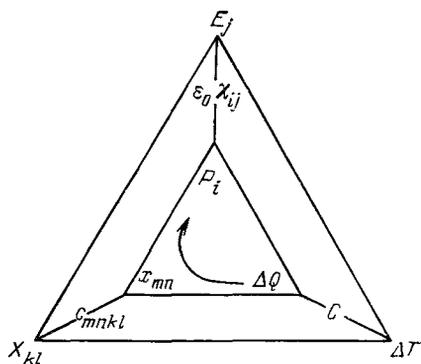


Рис. 1.8. Диаграмма связей тепловых (ΔT , ΔQ), электрических (P_i , E_j) и механических (X_{kl} , X_{mn}) свойств полярного диэлектрика

и внешнего треугольников, относятся соответственно только к тепловым, электрическим и механическим взаимодействиям. Линия, соединяющая правые вершины, символизирует соотношение $\Delta Q = C\Delta T$, описывающее связь тепловых параметров кристалла. Линия, соединяющая верхние вершины треугольников, связывает электрические параметры кристалла при индуцированной поляризации $P_i = \epsilon \chi_{ij} E_j$. В левых вершинах диаграммы отображены механические свойства кристалла $X_{kl} = c_{klmn} x_{mn}$ — закон Гука (c_{klmn} — тензор упругой жесткости).

Шесть сторон треугольников диаграммы символизируют линейные эффекты, связывающие тепловые, упругие и электрические свойства полярного кристалла. В частности, нижние (горизонтальные) линии относятся к термоупругим явлениям — термическому расширению $x_{mn} = \beta_{mn} \Delta T$ и др. В зависимости от того, как реализуется процесс — адиабатически ($\Delta Q = 0$) или изотермически ($\Delta T = 0$), а также от механических условий, в которых находится кристалл, — «свободен» ($X_{kl} = 0$, т. е. разрешены деформации) или «зажат» ($x_{mn} = 0$, запрещены деформации) — термоупругие эффекты могут описываться различными линейными соотношениями. При этом возможна и различная направленность этих эффектов: первичным воздействием может быть тепловое, а отклик — механический (изменение деформации x_{mn} или напряжений X_{kl}), или, наоборот, первичным воздействием является механическое возмущение кристалла, а тепловые реакции вторичны (например, при растяжении кристалла он должен охлаждаться, а при сжатии — нагреваться).

Левая часть диаграммы на рис. 1.8 соответствует электромеханическим явлениям. Если первичным возмущением равновесного состояния является механическая деформация x_{mn} (кристалл свободен) или механическое напряжение X_{kl} (кристалл зажат), то электрическими откликами на это воздействие для разомкнутого кристалла будет появление электрического поля $E_i = h_{imn} x_{mn}$ или $E_i = g_{ihl} X_{kl}$. Для короткозамкнутого кристалла электрическим откликом является возникновение поляризованности $P_j = e_{jmn} x_{mn}$ или $P_j = d_{jkl} X_{kl}$ (подробнее об этом см. § 5.1). Таким образом, в зависимости от граничных условий прямой пьезоэффект описывается четырьмя линейными соотношениями [10, 12, 13].

Обратному пьезоэффекту соответствуют аналогичные соотношения: первичным возмущением в этом случае является электрическое поле (для разомкнутого кристалла) или поляризация (для короткозамкнутого), а отклики также определяются двумя предельными механическими условиями (кристалл свободен и кристалл зажат).

Правая часть диаграммы (см. рис. 1.8) характеризует электро-тепловые эффекты в полярном кристалле. Пироэлектрический эффект возникает, когда возмущающим фактором является тепловое воздействие, а отклик имеет электрическую природу. В зависимости от характера термодинамического процесса (изотермический при $\Delta T = 0$ или адиабатический, если $\Delta T \neq 0$) и от электрических

условий, в которых находится кристалл (короткозамкнут или разомкнут), возможны четыре варианта приведенного выше уравнения пирозффекта: $P_i = p_i \Delta T$, $P_i = p'_i \Delta Q$, $E_j = q'_j \Delta T$, $E_j = q'_j \Delta Q$. Электрокалорический эффект, очевидно, обратен пироэлектрическому и также может быть описан четырьмя различными линейными соотношениями в зависимости от граничных условий.

Одним из важных следствий связи электрических, тепловых и упругих эффектов в полярных кристаллах является появление вторичных («ложных») эффектов, путь которых можно проследить по приведенной диаграмме. Например, в пьезоэлектриках можно наблюдать вторичный пирозффект (путь которого указан стрелкой внутри диаграммы на рис. 1.8), когда тепловое расширение кристалла приводит к появлению поляризации из-за пьезоэффекта. Другим следствием этой взаимосвязи является зависимость протекания тепловых, электрических или механических процессов в полярных кристаллах от условий, в которых они находятся. Например, теплоемкость короткозамкнутого пироэлектрика C^F отличается от теплоемкости C^P разомкнутого кристалла; разными окажутся и теплоемкости свободного (C^X) и механически зажатого (C^*) кристаллов. Точно так же упругие постоянные в законе Гука для полярного кристалла зависят от того, является кристалл короткозамкнутым (c^E) или разомкнутым (c^P), а также от того, исследуется зависимость $X(x)$ в изотермических (c^T) или адиабатических (c^S) условиях [11, 14, 15].

Магнитное поле, как уже указывалось, в большинстве случаев не изменяет существенно свойств диэлектриков, которые преимущественно являются диамагнетиками или парамагнетиками. Магнитные воздействия на диэлектрик используются главным образом в магнитной спектроскопии, позволяющей исследовать микроструктуру дефектов и критические явления в окрестностях фазовых переходов в диэлектриках. Важнейшими из спектроскопических методов исследования диэлектриков являются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) [3—5, 11].

Различные магнитомеханические явления (магнитострикция, пьезомагнитный эффект) существенно проявляются лишь в диэлектриках с ферро- и парамагнитными свойствами, так же как и магнитокалорический эффект, который в некоторых парамагнетиках настолько значителен, что находит применение в криогенной технике для получения сверхнизких температур.

Обычно диэлектрические и магнитные свойства веществ в значительной мере независимы. Исключением являются сегнетомагнетики, в которых магнитная (спиновая) подсистема сильно связана со спонтанно поляризованной кристаллической решеткой (фононной подсистемой). В этих веществах могут совместно проявляться различные магнитоэлектрические эффекты. Например, магнитное поле может смещать сегнетоэлектрическую точку Кюри и влиять на диэлектрическую восприимчивость, а электрическое по-

ле может управлять частотой и силой ферромагнитного резонанса. Правда, применения этих эффектов пока не вышли за рамки лабораторных испытаний [16].

1.3. ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

В последние годы техника связи, приборостроение, электроника и вычислительная техника все в большей степени осваивают оптический диапазон частот электромагнитных волн. В соответствующих устройствах наряду с полупроводниками широко применяются различные диэлектрики, в том числе и с управляемыми оптическими параметрами.

Физические явления, которые при этом используются, весьма многообразны (рис. 1.9). В основе этих явлений лежит зависимость оптических свойств некоторых прозрачных материалов от

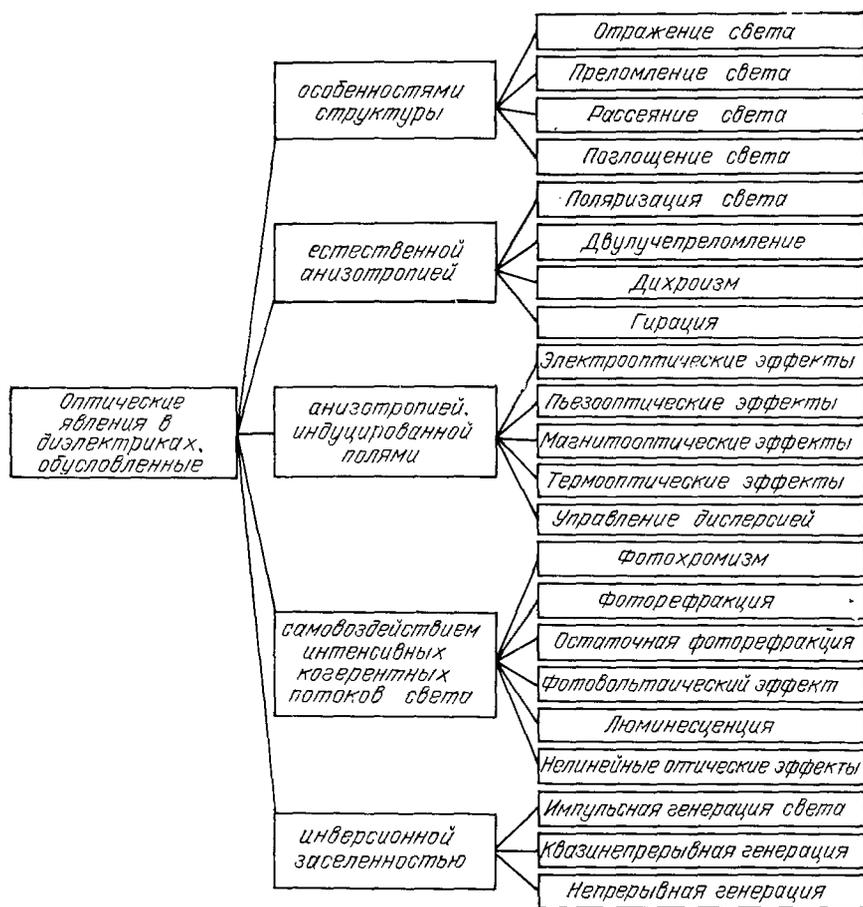


Рис. 1.9. Классификация оптических эффектов в диэлектриках

направления распространения в них света (анизотропия) и воздействия внешних полей и светового излучения.

Оптическая анизотропия — следствие анизотропии электронной структуры, которая, в свою очередь, определяется симметрией и физическими свойствами диэлектриков. Эта анизотропия может быть как естественной (присущей равновесному состоянию кристалла), так и индуцированной внешними полями — электрическим, механическим или тепловым. При этом интенсивность света может не иметь принципиального значения или, напротив, играть определяющую роль.

Многочисленные оптические явления в активных диэлектриках обусловлены: естественной анизотропией свойств диэлектрика; воздействием внешних полей; самовоздействием световой волны; появлением инверсной заселенности в лазерных средах; особенностями жидкокристаллического состояния.

Кроме того, в активных диэлектриках, как и в обычных, наблюдаются отражение и преломление света, вызванные оптической плотностью среды. Как в анизотропных, так и в изотропных средах происходят рассеяние и поглощение (абсорбция) света, а при изменении частоты световой волны наблюдается дисперсия — изменение коэффициентов преломления, отражения и поглощения света.

Оптические эффекты, обусловленные естественной анизотропией (см. рис. 1.9). Многие важные оптические явления имеют место только в анизотропных средах, и часть из них обусловлена естественной анизотропией диэлектрических кристаллов и текстур. Одним из важнейших свойств анизотропной среды является *поляризация света*. Естественный свет обычно неполяризован, но при его распространении в анизотропном диэлектрике электромагнитные волны возбуждают вторичные осцилляции, интенсивность и поляриность которых определяется анизотропией среды, вследствие чего свет приобретает поляризацию. В линейно поляризованной волне колебания электрического вектора происходят в одной плоскости. Круговая поляризация света возникает при сложении взаимно перпендикулярных линейно поляризованных волн одинаковой амплитуды. В случае разных амплитуд этих волн свет, проходящий через анизотропный диэлектрик, оказывается поляризованным эллиптически.

Кроме поляризации проходящего и отраженного света в анизотропных оптических средах происходят другие оптические явления, важные для технического использования этих материалов [6, 11].

Двойное лучепреломление возникает в анизотропных диэлектриках вследствие того, что показатель преломления света зависит от направления его распространения и поляризации. Свет, падающий на оптически изотропные среды (стекла, кубические кристаллы, нетекстурированные полимеры), отражается и преломляется по обычным законам оптики. В случае анизотропных сред (низкосимметричных кристаллов, оптически анизотропных текстур и др.)

это справедливо лишь для падения света вдоль главных оптических осей кристалла (см. § 7.3). Световая волна, падающая под углом к оптической оси, индуцирует в анизотропной среде две волны, поляризованные перпендикулярно друг другу. В одноосных кристаллах (см. § 7.3) скорость одной из этих волн («обыкновенной» волны) не зависит, как и в стеклах, от направления ее распространения. Однако скорость другой («необыкновенной») волны изменяется с направлением, что и приводит к двулучепреломлению. В двухосных кристаллах (см. § 7.3) скорость обеих волн зависит от направления их распространения и также наблюдается двулучепреломление. Его можно индуцировать и в изотропных средах электрическим полем или механической деформацией, превращающих среду в оптически анизотропную.

Дихроизм — свойство анизотропных сред по-разному поглощать свет, распространяющийся в разных направлениях, или свет разной поляризации. От направления распространения световой волны зависит, таким образом, не только коэффициент преломления, но и коэффициент поглощения оптических волн. Это явление обусловлено дисперсией (частотным изменением) показателя преломления, которая в анизотропной среде происходит в разных частотных диапазонах — в зависимости от направления распространения света и его поляризации. Дихроизм (в общем случае — плеохроизм) объясняется анизотропией поглощения света.

Вследствие зависимости дисперсии света от поляризации (или от направления распространения света) в анизотропной дихроичной среде возникает анизотропная окраска кристалла или оптической текстуры, что используется, например, для получения цветных изображений на плоских экранах. Как и двулучепреломление, дихроизм используется для получения линейно поляризованного света из неполяризованных световых пучков (с этой целью обычно применяются дихроичные полимерные пленки — поляризаторы). Дихроизмом некоторых кристаллов и текстур можно управлять с помощью внешних полей.

Гирация, или вращение плоскости поляризации света, является еще одним примером оптических эффектов в анизотропных кристаллах. Плоскость колебания поляризованного светового луча по мере распространения его в оптически активном кристалле изменяет свою ориентацию — вращается. Величина угла гирации зависит от длины пути оптического луча в кристалле и от структуры кристалла. Наибольшей оптической активностью обладают жидкие кристаллы. Объясняется гирация асимметрией электронного строения оптически активной среды: поляризация светового луча вынужденно следует за «винтовым» структурным расположением связанных в молекулах электронов — вторичных осцилляторов, возбуждаемых в кристалле проходящим светом. В некоторых кристаллах гирация может возникать или изменяться во внешних (управляющих) полях.

Влияние внешних полей на оптические свойства диэлектриков (см. рис. 1.9). Изменяя расстояния между атомами и молекулами,

их взаимодействие, внешние поля управляют оптическими свойствами диэлектриков. Если управляющее поле электрическое, соответствующий эффект называют электрооптическим; при воздействии на диэлектрик механических напряжений, вызывающих деформации, возникают упругооптические эффекты, а вследствие изменения магнитного поля или температуры происходят соответственно магнито- и термооптические явления.

Например, к электрооптическим эффектам относится недавно открытое советскими учеными явление электрогирации — вращение плоскости поляризации света в приложенном электрическом поле. Электрически управляемая оптическая активность может быть как линейной, так и квадратичной и используется для исследования изменения симметрии в кристаллах при фазовых переходах, а также в некоторых оптических устройствах.

Электрическое управление дихроизмом находит широкое применение в разных областях оптоэлектроники. В жидких кристаллах с красителями этот эффект используется для цветного телевидения с плоским экраном. Близким к электродихроизму является электрохромный эффект — электрическое управление коэффициентом поглощения света. В прозрачных поликристаллических сегнетоэлектриках (керамике типа цирконата-титаната свинца-ланта (ЦТСЛ)) электрохромный эффект обусловлен рассеянием света на стенках сегнетоэлектрических доменов: в отсутствие поля свет рассеивается на доменах и керамика непрозрачна, электрическое поле приводит к ориентации и слиянию доменов и к просветлению оптической керамики. Электрохромный эффект используется не только для модуляции света в различных оптических приборах, но и, например, для светозащитных очков с электрическим управлением прозрачностью.

Важнейшими электрооптическими эффектами являются эффекты Поккельса и Керра (линейный и квадратичный). Эффект Керра, как и электрострикция, наблюдается в любых диэлектриках, в то время как эффект Поккельса имеет место только в нецентросимметричных кристаллах (подобно пьезоэффекту). Оба эффекта широко используются в технике оптической связи и приборостроении для модуляции, переключения и других видов электрического управления световыми сигналами. Электрическое поле изменяет также коэффициент отражения света; электроотражение — один из современных методов исследования оптических и динамических свойств кристаллов.

Пьезооптические (или упругооптические) явления возникают при деформации различных диэлектриков. При неоднородной деформации оптически изотропное вещество (стекло или полимер) приобретает анизотропные свойства, а в анизотропных кристаллах деформация изменяет оптические параметры. Поэтому в деформированных диэлектриках изменяются условия распространения света, что может быть использовано в целях управления. Соответствующие пьезооптические коэффициенты весьма велики в кристаллах с высокой упругой податливостью — сегнетоэластиках и па-

разластикмах. Создавая в них упругие волны (в динамическом режиме этот эффект обычно называют акустооптическим), можно изменять направление распространения светового луча: волны деформаций большой амплитуды служат своеобразной дифракционной решеткой. Изменяя частоту и амплитуду упругих волн, можно управлять направлением распространения светового пучка (получать пространственное сканирование), что находит применение в вычислительной технике и других областях электроники. Соответствующее научно-техническое направление — акустооптика — использует дифракцию света на упругих волнах в кристалле как для исследования свойств анизотропных кристаллов, так и для разработки технических приборов — дефлекторов, сканеров, перестраиваемых оптических фильтров и др.

Магнитные воздействия на прозрачные диэлектрики исследуются и используются в магнитооптике. Под действием магнитного поля наблюдается магнитогирация (эффект Фарадея), когда плоскость поляризации линейно поляризованного света вращается, причем угол поворота зависит от величины поля, длины пути светового луча в диэлектрике и свойств диэлектрика. Причиной магнитогирации является изменение в магнитном поле электронных свойств диэлектрика, вследствие чего оптический показатель преломления становится разным для света разной поляризации.

Кроме эффекта Фарадея в магнитооптике исследуются и находят техническое применение линейный и квадратичный магнитооптические эффекты, магнитодихроизм и другие явления, аналогичные электрооптическим. В полупроводниках и диэлектриках с повышенной проводимостью наблюдается также фотомагнитный эффект — появление фото-ЭДС при освещении кристалла в магнитном поле.

Изменения оптических свойств происходят также в температурном поле — в неоднородно нагретых слоях диэлектриков. Соответствующие термооптические эффекты особенно сильно проявляются и находят применение в жидких кристаллах. На их основе базируется термография и индикация высокочастотных излучений: некоторые жидкие кристаллы изменяют окраску уже при весьма небольшом изменении температуры, причем цветовое изображение на пленке жидкого кристалла соответствует исследуемому тепловому полю.

Оптические эффекты, зависящие от интенсивности света (см. рис. 1.9). Под действием света в некоторых диэлектриках изменяется коэффициент оптического поглощения (фотохромный эффект), вследствие чего в освещаемой области диэлектрик изменяет прозрачность и окраску. Спектр оптического поглощения фотохромного диэлектрика изменяется под действием световых квантов за счет фотохимических реакций, перестройки валентных связей между атомами и появления центров поглощения (неорганические вещества) или из-за изменения конфигурации молекул (органические вещества). Из различных фотохромных материалов ча-

ще всего используются силикатные стекла с примесями галогенидов серебра или специальные полимеры.

Фотохромный эффект является обратимым и не требует проявления изображения. Время фотозаписи может быть как большим (до 10^5 с), так и малым (до 10^{-8} с). Время хранения изображения также весьма различается для разных фотохромных материалов. «Стирание» фотохромной записи можно осуществить простым прогревом диэлектрика.

Прозрачность фотохромных диэлектриков автоматически изменяется в зависимости от интенсивности и длительности освещения: например, чем ярче свет, тем менее прозрачным становится материал (эффект «автоматической шторы»). Кроме таких очевидных технических применений, как светозащитные очки и окна с управляемой прозрачностью, фотохромные материалы используются в ряде устройств приборостроения и вычислительной техники (при обработке и записи оптической информации).

Эффект фоторефракции состоит в том, что в весьма интенсивном свете (генерируемом лазером) изменяется оптический коэффициент преломления диэлектрика в местах повышенного уровня освещенности. В мощных импульсах лазерного излучения за счет фоторефракции происходит самофокусировка лазерного пучка, распространяющегося в диэлектрике. В центре луча напряженность светового электрического поля выше и поэтому выше коэффициент оптического преломления (который увеличивается с напряженностью поля).

Для оптоэлектроники большой интерес представляет эффект остаточной фоторефракции, имеющий место только в ацентрических кристаллах в лазерных полях невысокой и средней мощности. Суть этого явления заключается в том, что при воздействии света с энергией фотонов, превышающей пороговую, на примесях или ионах переменной валентности (в частности, ниобия в кристалле, например ниобата лития) происходит перераспределение электрических зарядов, локально изменяющее внутреннее электрическое поле. За счет электрооптического эффекта появляются соответствующие локальные изменения коэффициента преломления. Индуцированное светом «оптическое повреждение» может оставаться в кристалле длительное время; оно стирается прогревом или сплошной засветкой кристалла потоком фотонов с надпороговой энергией. Остаточная фоторефракция используется для обратимой записи оптической информации в объеме кристалла, например, в виде голограмм.

Фотовольтаический эффект заключается в том, что в некоторых кристаллах при освещении (в примесной или собственной области спектра) свет генерирует стационарный фотовольтаический ток, если электроды, нанесенные на диэлектрик, замкнуты. В случае разомкнутых электродов на кристалле возникает фотовольтаическое напряжение. В сегнетоэлектриках это напряжение достигает 10^4 — 10^5 В, т. е. наблюдается аномальный фотовольтаический эффект. Механизм этого эффекта обусловлен фотозлектронными

переходами (обычно с примесных уровней в зону), причем наличие внутреннего поля в окрестности примесных атомов приводит к высокой энергии фотоэлектронов.

Люминесценция возникает в некоторых диэлектриках и полупроводниках в виде вторичного излучения света с частотой, меньшей, чем частота облучающего света. Фотолюминесценция обусловлена наличием в диэлектрике примесных центров, поглощающих фотоны падающего света с частотой ν , которые возбуждают в диэлектрике нестационарные электронные состояния. Затем происходят релаксация этих состояний и испускание квантов вторичного света на частоте $\nu' < \nu$. Например, кристалл или полимер, поглощающий высококачественное (невидимое) ультрафиолетовое излучение, может испускать вследствие этого свет в видимом диапазоне. Когда вторичное излучение происходит непосредственно во время облучения диэлектрика более жестким излучением, описанное явление называется флуоресценцией. Если же вторичное излучение происходит со значительной временной задержкой, то эффект называется фосфоресценцией. Оба эти эффекта используются в технике.

Люминесценция может быть следствием не только облучения: источником энергии вторичного излучения может служить электрическое поле (электролюминесценция), упругие волны в кристалле (акустолюминесценция), облучение быстрыми частицами, химические реакции в веществе и др. Механизм излучения света люминофорами представляет собой квантовые переходы в многоуровневых системах: источник возбуждения переводит электроны некоторых атомов люминофора в возбужденное состояние, которое является метастабильным. Возвращаясь на основной уровень, электроны излучают кванты света — производят люминесценцию.

Принцип действия квантовых генераторов электромагнитных волн (лазеров в оптическом диапазоне и генераторов СВЧ-диапазона) близок к явлению люминесценции. Однако излучение квантового генератора образуется в результате согласованного вынужденного излучения электромагнитных волн во всем объеме активного вещества и поэтому в отличие от люминесценции обладает огромной когерентностью. В создаваемых при этом чрезвычайно высоких плотностях светового потока напряженность электрического поля выше 10^8 В/см. Такие поля соизмеримы с величиной полей в молекулах и атомах, в результате чего в прозрачных веществах — диэлектрических средах — при взаимодействии с ними наблюдается оптическая нелинейность — зависимость коэффициента преломления от напряженности электрического поля. Более детально характеристики диэлектрических конденсированных лазерных сред рассматриваются в гл. 7 и 8.

К нелинейным оптическим явлениям относится большая совокупность оптических взаимодействий, наблюдаемых в тех случаях, когда оптические поля одного или нескольких лазерных пучков, распространяющихся в материале, достаточно велики, чтобы индуцировать поля поляризации, пропорциональные произведению

двух или нескольких взаимодействующих полей. Эти нелинейные поля поляризации излучают на кратных или непрерывно параметрически изменяющихся частотах с амплитудой, возрастающей пропорционально увеличению длины когерентного взаимодействия, т. е. при условии оптического согласования фаз. Таким образом, обеспечиваются генерация гармоник основного излучения (при использовании квадратичной и кубической нелинейности), суммовых и разностных частот, сопряжение фаз — обращение волнового фронта, оптическая бистабильность и переключение, параметрическое плавное преобразование частоты и др. Кроме того, к нелинейной оптике относится ряд спектральных эффектов типа когерентного комбинационного антистоксова рассеяния или вынужденного рассеяния Манделъштама — Бриллюэна. Все эти эффекты порознь и в совокупности создают возможность разработки большого многообразия нелинейно-оптических устройств и систем (см. гл. 7, 8).

Оптические эффекты в жидких кристаллах. Большое разнообразие оптических эффектов наблюдается в жидких кристаллах (ЖК). Эти вещества представляют собой вязкие текучие среды, являясь как бы промежуточным (мезоморфным) состоянием между жидкостями, в изотропной структуре которых молекулы разупорядочены, и кристаллами, где наблюдается строгая трехмерная упорядоченная структура. Особенности свойства ЖК обусловлены необычной формой и строением их молекул, которые сильно вытянуты в одном из направлений и обладают при этом достаточной жесткостью, а в ряде случаев — поляризованностью. Как и в обычной жидкости, молекулы ЖК сохраняют свою подвижность, но в то же время они, как и в кристаллах, имеют определенную ориентацию:

нематические жидкие кристаллы отличаются одномерное упорядочение молекул, которые образуют в объеме ЖК «рои», состоящие из большого числа (10^5 — 10^7) одинаковым образом ориентированных молекул;

смектические жидкие кристаллы характеризуются двумерным молекулярным упорядочением — в смектике устойчиво существуют плоские молекулярные слои, которые в объемном ЖК могут деформироваться (изгибаться или скручиваться), сохраняя при этом строгое упорядочение между ближайшими соседними молекулами;

холестерические жидкие кристаллы по молекулярному упорядочению напоминают нематики, но в них ориентация веретенообразных молекул самопроизвольно образует спиральные структуры.

Мезоморфная (жидкокристаллическая) фаза существует в определенном температурном интервале между кристаллической фазой и обычной изотропной жидкостью. Для разных веществ температурный интервал существования ЖК-фазы может составлять от 0,01 до 100 К, и в этом промежутке происходят фазовые переходы, определяющие многие особенности ЖК. Первый переход — плавление кристалла с появлением одной из ЖК-фаз. Затем могут происходить фазовые переходы между различными мезоморфными фазами; и в конце концов при повышении температуры упорядочение анизометрических молекул исчезает и жидкий кристалл превращается в изотропную жидкость. В окрестности мезоморфных переходов изменяются практически все физические свойства вещества, в том числе электрические и оптические. При этом свойства ЖК ока-

зываются очень лабильными (податливыми) и сильно изменяются при изменении приложенных извне полей, а также под действием освещенности, температуры и давления.

Лабильность структуры и свойств ЖК широко используется для их технического применения, при этом особенно важным оказалось управление оптическими свойствами этих материалов.

Например, сильное магнитное поле ориентирует длинные оси веретенообразных молекул ЖК вдоль силовых линий поля (эффект Фредерикса). Это приводит к изменению коэффициентов оптического преломления ЖК и управлению оптической индикатрисой. Изгибная механическая деформация ЖК-пленок вызывает их электрическую поляризацию (разновидность пьезоэффекта — флексоэлектрический эффект), а также намагничивание (флексомагнитный эффект). При механических деформациях изменяются и оптические свойства ЖК за счет упругооптического эффекта.

Наибольшее практическое значение представляют разнообразные электрооптические явления в ЖК; некоторые из них не имеют аналогов ни среди кристаллов, ни среди обычных жидкостей. В нематических ЖК помимо обычных электрооптических эффектов (линейного и квадратичного, см. § 7.3) наблюдаются оптические эффекты, обусловленные движением и ориентацией удлинённых молекул в электрическом поле.

Электрогидродинамический эффект — появление в ЖК непрозрачных областей (доменов), образующих регулярную периодическую структуру, параметры которой зависят от напряженности электрического поля. В области непрозрачности возникает вихревое движение анизометричных молекул, так как сильное электрическое поле приводит к неустойчивости ЖК-фазы, изменяя локальную проводимость и поляризованность вещества.

Динамическое рассеяние света возникает в ЖК при дальнейшем повышении напряженности электрического поля; при этом домены исчезают и всю ЖК-фазу охватывает турбулентное движение молекул, из-за которого свет практически полностью рассеивается и в области приложенного поля ЖК становится непрозрачным.

S-эффект¹ — оптическая индикатриса анизотропного ЖК меняет свою ориентацию вследствие индуцированной электрическим полем переориентации удлинённых молекул, что изменяет условия прохождения света через ячейку с нематическим ЖК. Таким образом, электрическое поле управляет величиной двулучепреломления света вплоть до полного исчезновения двулучепреломляющих свойств.

T-эффект² проявляется в ЖК-ячейках с оптически активной спиральной структурой («твист-структурой»). Управляющее электрическое поле, переориентируя молекулы ЖК, превращает T-структуру в однородную, при этом оптическая активность ЖК управляемым образом изменяется.

B-эффект³ заключается в том, что в специально приготовленной ячейке со сложной структурой электродов в электрическом поле возникает двулучепреломление света, что может быть использовано для модуляции и других преобразований оптических сигналов.

¹ S-эффект — от англ. splay — поперечный изгиб.

² T-эффект — от англ. twist — закручивание.

³ B-эффект — от англ. bend — продольный изгиб.

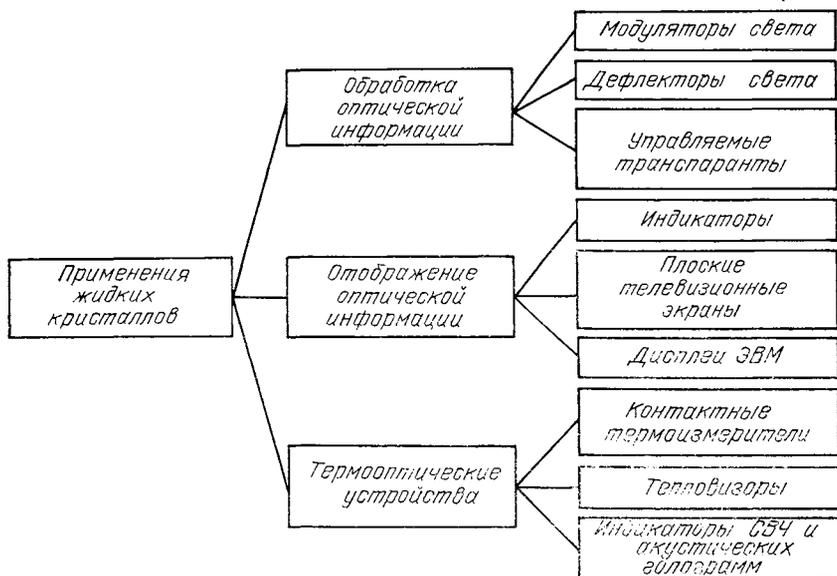


Рис. 1.10. Области применения жидких кристаллов

G—H-эффект¹ возникает в смесях нематических ЖК с красителями, обладающими дихроизмом. Ориентация основных молекул электрическим полем приводит к вынужденной ориентации молекул красителя, вследствие чего в управляющем поле изменяются спектр поглощения и окраска ЖК-элемента.

Основные технические применения жидких кристаллов перечислены на рис. 1.10. Главным преимуществом устройств на ЖК является низкое потребление электрической энергии на управление оптическими свойствами (что позволяет использовать автономные источники питания), а также малая величина управляющих напряжений, благодаря чему эти устройства подключаются непосредственно на выходе микроэлектронных приборов. Основными недостатками ЖК-преобразователей являются: сравнительно невысокое быстродействие (миллисекунды), ограниченный интервал рабочих температур. Эти трудности постепенно преодолеваются: разрабатываются новые материалы, в частности сегнетоэлектрические ЖК и их смеси, а также новые режимы работы устройств.

1.4. КЛАССИФИКАЦИЯ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПО ТИПАМ СТРУКТУР

Как правило, диэлектрики, преобразующие энергию и информацию и применяемые в современной электронике, характеризуются нецентросимметричной структурой [17—22]. Двадцать классов ацентричных кристаллов потенциально обладают пьезоэлектрическими и линейными электрооптическими свойствами, из них

¹ G—H-эффект — от англ. guest—host — гость—хозяин (среди основных молекул нематика растворены молекулы красителя).

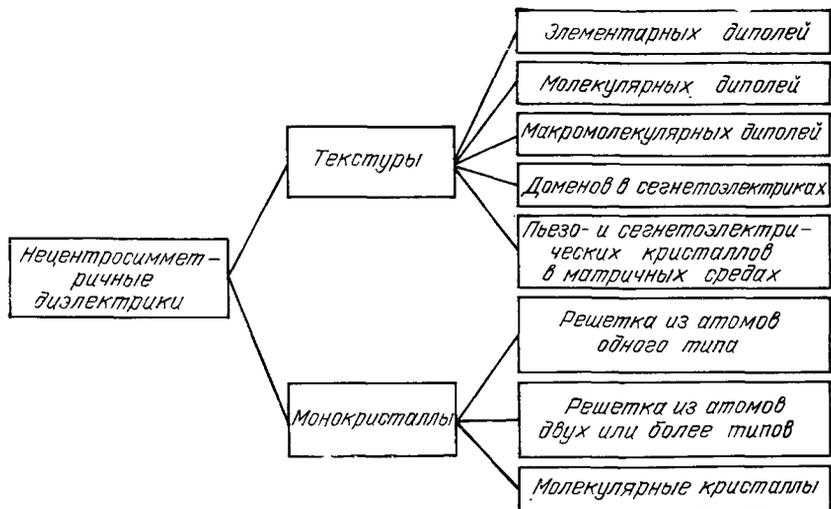


Рис. 1.11. Классификация нецентросимметричных диэлектриков по микро- и макроструктурным особенностям

10 классов (полярных) могут быть, кроме того, пиро- и сегнетоэлектриками. Кроме монокристаллов к активным диэлектрикам относятся и текстуры — среды, в которых расположение молекул, молекулярных ассоциаций, кристаллитов и др. приводит к анизотропии свойств.

Один из авторов в 1960 г. была предложена классификация пьезоэлектриков по типам структур [17, 18], оказавшаяся применимой практически ко всем активным диэлектрикам (рис. 1.11). В настоящее время получены экспериментальные подтверждения существования всех восьми типов материалов, обладающих особыми свойствами, присущими нецентросимметричным средам.

Текстуры.

Текстуры элементарных диполей. В 1959 г. было установлено наличие пьезоэффекта в $p-n$ -переходе у германия [19], что можно рассматривать как предельный случай текстуры элементарных диполей вида донор—акцептор. Эти данные были впоследствии подтверждены и для других полупроводников. Важно отметить, что в данном случае реализуется нецентросимметричное упорядочение зарядов элементарных диполей, формирующих $p-n$ -переход в слое протяженностью от нескольких десятков до нескольких сотен элементарных ячеек в центросимметричной матричной структуре (в данном случае— типа алмаза).

Текстуры молекулярных диполей. Впервые пьезоэффект в материале данного типа — термоэлектрете из карнаубского воска — был обнаружен Адамсом в 1927 г. [10]. В настоящее время пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрические, электрооптические и оптические нелинейные свойства выявлены и изучены у большого числа нематических и смектических жидких кристаллов, представляющих типичные текстуры молекулярных диполей, отличающиеся многообразием вариантов упорядоченного расположения вытянутых молекул с полярными строительными

блоками, дипольные моменты которых могут достигать 5 Д (1 Д = $3,3 \cdot 10^{-30}$ Кл·м). Высокая упругая податливость текстур жидких кристаллов позволяет перестраивать направление синхронизма для преобразования частоты излучения лазеров путем приложения одноосного давления или электрического поля, которые изменяют эффективную дисперсию среды, определяющую согласование фазовых скоростей излучения накачки и гармоники (см. гл. 7).

Текстуры макромолекулярных диполей. Пьезоэффект в полимерах был обнаружен Шубниковым и Баженовым в целлюлозе [19, 20, 23]. Затем последовало установление пьезо- и пироэлектрической активности у целого ряда линейных полимеров — природных и синтетических. В последнее время приобрели важное промышленное значение в электро- и гидроакустике пьезопреобразователи из поляризованного поливинилиденфторида (PVF₂), который одновременно обладает и высокой пироэлектрической эффективностью. Существенным является также выявление пьезо- и пироэлектрических свойств у ряда биополимеров, выполняющих важные физиологические функции, в том числе в процессах передачи нервных импульсов, фотосинтезе и ряде других основных процессов живой природы.

Текстуры доменов в сегнетоэлектриках. После открытия Ржановым и Робертсом [3, 24] в 1947 г. больших пьезоэлектрических коэффициентов в поляризованной керамике титаната бария началось широкое применение пьезокерамики разных составов. Во всех случаях она представляет текстуры сегнетоэлектрических доменов, сформированные воздействием поляризующего поля и (или) механического напряжения в совокупности кристаллитов, образующих исходную керамику. В монодоменизированных сегнетоэлектрических кристаллах достигается предельный случай текстурирования — полная монодоменизация. Для монодоменизации широко применяемых в технике монокристаллов ниобата и танталата лития используется высокотемпературная поляризация, а в случае монокристаллов ниобата бария-натрия нагрев в электрическом поле при монодоменизации сочетается с приложением одноосного сжатия. Пьезокерамические текстуры по масштабам их промышленного выпуска в теплотехнике развитых странах (достигающего тысяч тонн в год) являются в настоящее время наиболее крупнотоннажными пьезоматериалами. Значительно меньше, но на уровне многих тонн в год производятся поляризованные сегнетоэлектрические монокристаллы, широко применяемые в пьезотехнике, акустоэлектронике и квантовой электронике.

Текстуры полярных кристаллов в матричных средах. Первым примером таких текстур могут служить полученные Шубниковым текстуры монокристаллов сегнетовой соли в матричной среде из застекловавшегося переохлажденного расплава сегнетовой соли [9]. Затем Желудевым были исследованы гетерогенные системы титанат бария — органическая связка [18]. Борелли впервые разработал пьезоситалл — текстуру метасиликата и метабората лития в диэлектрической стеклофазной матрице [21]. Сравнительно недавно весьма эффективные пироэлектрические ситаллы получили кристаллизацией в резком температурном градиенте стекол, выделяющих при охлаждении ориентированные субмикроскопические кристаллики эвкритита, фресноита, тетрабората лития и др. [22]. В этих поликристаллических беспорядочных текстурах впервые были получены низкие значения температурных коэффициентов скорости звука, что в сочетании с большим коэффициентом электромеханической связи на поверхностных акустических волнах делает эти недорогие материалы перспективными для массовых

применений в акустоэлектронике. К этому же типу относятся успешно разрабатываемые для целей гидроакустики текстуры пьезокерамики в диэлектрических матрицах из эпоксидных смол или полисилоксановых каучуков, обладающие высокой чувствительностью в режиме приема.

Монокристаллы.

Кристаллические решетки из атомов одного типа. Пьезоэлектрические свойства обнаружены в гексагональных кристаллах селена и теллура [19]. Эти кристаллы обладают также сильной оптической нелинейностью в ИК-диапазоне, которая сочетается с высокими оптической активностью и акустооптической эффективностью. Ограничивающими характеристиками являются плохие теплофизические свойства и интенсивное поглощение на несобственных носителях. Ожидается проявление пьезо-, пироэлектрических свойств в кристаллах гексагональной модификации алмаза-лонсдэйлита [22].

Кристаллические решетки из атомов двух или более типов. К этим веществам относится большинство известных ацентрических кристаллов, характеризующихся гетеродесмичностью связей при большом многообразии строительных мотивов. Особому выделению подлежат полифункциональные лазерные среды, у которых в узлах ацентрической матрицы располагаются ионы-активаторы. К кристаллам такого типа, например, относятся тригональный борат иттрия-алюминия, легированный неодимом и хромом, или моноклинный тетраметафосфат калия-неодима. Подобные кристаллы являются основными рабочими телами приборов, использующих особые свойства лазерных ацентрических структур [9, 22].

Молекулярные кристаллы. К этому классу относятся преимущественно ацентрические органические молекулярные кристаллы и отчасти монокристаллы комплексных соединений. Благодаря возможности управления свойствами решетки модифицированием молекул, располагающихся в ее узлах, у кристаллов этого типа удастся обеспечить экстремально высокую оптическую нелинейность, сочетающуюся с большой лучевой прочностью [20—22]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на использование подобных кристаллов в нелинейной и интегральной оптике малых и средних мощностей при больших плотностях световой мощности.

Анализ имеющихся экспериментальных данных указывает на резкую селективность распределения веществ с полезными для техники свойствами по различным пространственным группам. Особые электрические и оптические свойства выявлены у веществ, принадлежащих к 100 ацентрическим пространственным группам, но 80% всех обнаруженных особых свойств сосредоточены в 40 пространственных группах, а 73% — в 9 избранных пространственных группах.

Наблюдаемая резкая селективность распределения ацентрических кристаллов по «избранным» группам может быть обусловлена либо сознательным отбором исследователями образцов по принципу изучения в изоструктурных рядах (после выявления особых свойств у вещества-основоположника), либо предпочтительной кристаллизацией веществ, обладающих особыми свойствами, в избранных структурных мотивах. Как показывают факты, справедливыми являются оба допущения.

Применительно к органическим соединениям Китайгородский [18] обосновал благоприятность их кристаллизации в трех пространственных группах, в которых выявлено более 80% от общего числа изученных ацентрических органических структур с особыми свойствами. Копчик [17] сформулировал уточненный геометрический критерий вероятности обнаружения пьезоэффекта в диэлектрических кристаллах, принадлежащих по своей симметрии к одной из «благоприятных» пространственных групп. Было показано, что относительный минимум свободной энергии обеспечивается кристаллу лишь в малом числе из многих сотен мыслимых дипольных конфигураций, что и обуславливает предпочтительное выявление пьезоэлектриков в незначительной доле из 130 формально пьезоэлектрических федоровских групп. Однако эти представления носили, скорее, аналитический, чем прогностический характер, не изменяя существенно случайного способа отбора объектов для исследования. Основными недостатками чисто геометрических (симметричных) критериев являются необходимость предварительной достоверной информации о кристаллической структуре вещества, а также невозможность оценки предполагаемой величины эффекта в той или иной пространственной группе.

Одним из авторов [17] был сформулирован генетический кристаллохимический принцип поиска новых ацентрических эффективных материалов среди семейств веществ, в которых хотя бы один из представителей обладает явно выраженным важным для практики особым свойством или их совокупностью. При этом главное внимание должно быть уделено изучению влияния различных модификаций типовой структуры, направленных в первую очередь на повышение ее асимметричности, увеличение дипольного момента, ионной или электронной поляризуемости и исключение антипараллельной упаковки структурных диполей. В некоторых специальных случаях оправдано модифицирование, ведущее к уменьшению плотности упаковки, в том числе за счет деформации структурных полиэдров.

Важно также направленное повышение электронной поляризуемости, достигаемое введением в структуру органических молекул группировок с сопряженными связями, большими структурными диполями, комплексами с переносом заряда и т. п. При этом необходимо учитывать доступность сырья, температурную стойкость, токсичность, радиационную и химическую стойкость и технологичность веществ, перспективных для технического использования.

Использование этого критерия позволило получить при модифицировании прототипов ряд технически важных и применяемых в устройствах материалов, свойства и применения которых будут рассмотрены в гл. 5—8.

Стимулом для поиска методов предсказания оптических свойств кристаллов на основании минимальной структурной информации является большая трудоемкость синтеза новых монокристаллов. При экспериментальной оценке параметров кристаллов

требуются образцы высокого (оптического) качества и определенных размеров, чтобы произвести измерения основных оптических, электрооптических, акустооптических, нелинейных и других параметров.

Большую эвристическую значимость приобрели методы расчета нелинейных оптических свойств гетеродесмических кристаллов (с разными типами химических связей) с использованием данных о распределении электронной плотности. Особенно актуальной представляется разработка методов расчета важнейших физических, в том числе оптических, характеристик базисного кристалла (родоначальника семейства, прототипа) по некоторому минимуму экспериментальных данных с возможностью последующей оценки важных для практики характеристик изоморфных замещенных структур. В этих расчетах необходимо использовать данные прецизионного рентгеновского дифракционного метода определения электронной плотности.

Для прогноза оптических свойств разрабатываемых материалов целесообразно рассчитывать компоненты тензоров квадратичной и кубической нелинейных оптических восприимчивостей кристаллов с различными типами химических связей в моделях кулоновского ангармонизма и эффективных зарядов связей, получаемых из данных по распределению электронной плотности. Эта модель может применяться и для расчета оптических свойств гетеродесмических кристаллов, содержащих кратные связи. Произведенные с помощью данной модели расчеты компонент тензоров нелинейной оптической восприимчивости, определяющие нелинейные оптические свойства кристаллов типа формиата лития, берлипта и калийтитанилфосфата, показали возможность прогнозирования нелинейных оптических свойств. Таким образом, модель эффективных зарядов связей может быть широко использована для предсказания основных свойств кристаллов, причем не только оптических, но также и упругих, и электрических (спонтанная поляризация, пирокоэффициенты).

Возможности оценок параметров оптически нелинейных кристаллов позволяют, по существу, «проектировать» кристаллические структуры с заранее заданными экстремальными характеристиками. В гл. 8 приводятся данные прогнозирования по указанной выше методике оптических и электрических свойств ряда еще не исследованных (и даже не синтезированных) кристаллов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

2.1. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В связи с широким применением в электронике тонких диэлектрических пленок, в которых велика напряженность электрического поля, а также с повышением рабочих температур электронных и электротехнических устройств вопрос об электропроводности диэлектриков и связанных с ней явлениях старения (деградации) и электрического пробоя является весьма актуальным. То же самое относится и к оптическому пробоя — лазерному разрушению прозрачных диэлектриков, определяющему пределы допустимой лучевой плотности мощности в лазерных устройствах.

Как и электрическая поляризация (см. гл. 3), электроперенос зарядов происходит главным образом под действием внешнего электрического поля. Но в электропроводность вносят вклад только некоторые (свободные) электрические заряды, в то время как поляризация представляет собой смещение в электрическом поле всех связанных зарядов диэлектрика. При поляризации отсутствует обмен зарядами между диэлектриком и металлическими электродами, в то время как для сквозной электропроводности такой обмен обязателен. Поэтому процесс переноса заряда в диэлектриках в сильной степени зависит от материала электродов, тогда как электрическое смещение зарядов (поляризация) практически не связано со свойствами электродов (если нет контактных ЭДС). Различие между электропроводностью и поляризацией может быть установлено, однако, лишь в постоянном электрическом поле. В переменном поле эти процессы смешиваются и различие между ними становится условным.

Разнообразие типов несвязанных заряженных частиц, механизмов их генерации (возбуждения) приводит к тому, что электрический ток в диэлектриках представляет собой достаточно сложное физическое явление.

В соответствии с типом носителей заряда электропроводность диэлектриков можно классифицировать на электронную, при которой ток переносят отрицательно заряженные электроны или положительно заряженные электронные вакансии (дырки); поляриционную, когда эти электроны и вакансии сильно связаны с кристаллической решеткой; ионную, при которой ток переносят положительно заряженные катионы или отрицательно заряженные анионы (или ионные вакансии), а также молекулярную, если носителями являются заряженные группы молекул или даже макроскопические частицы. В случае положительного заряда молекул явление про-

водимости называется катафорезом, а при отрицательных молниях происходит анофорез.

Ранее предполагалось, что для диэлектриков в основном характерна ионная и молекулярная электропроводность. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, диэлектрики назывались электролитами, потому что при ионной электропроводности на постоянном напряжении происходит перенос вещества — электролиз. Очевидно, что при этом проводимость изменяется со временем из-за истощения носителей заряда, так как в любом диэлектрике количество свободных ионов или молекул ограничено, а на постоянном напряжении эти носители постепенно мигрируют в приэлектродную область и там накапливаются [1]. Таким образом, ионная или молекулярная электропроводность является одной из причин электрического старения диэлектриков (см. § 2.4). В переменном электрическом поле, однако, накопления ионов в приэлектродной области не происходит, проводимость диэлектрика, в том числе ионная и молекулярная, стационарна.

Исследования последних лет позволяют утверждать, что важную роль в процессе переноса электрического заряда в диэлектриках играет не только ионная, но и электронная электропроводность [8]. Электронный перенос заряда в отличие от ионных механизмов является стационарным процессом не только в переменных, но и в постоянных полях, так как между диэлектриками и электродами происходит обмен одинаковыми по физической природе носителями заряда (электронами).

Два важнейших свойства диэлектриков — способность к поляризации и весьма малая электропроводность — являются в значительной мере взаимообусловленными. Электроны или дырки, освобождающиеся в диэлектриках из-за разных активационных процессов, часто переходят в состояние с малой подвижностью, так как они поляризуют своим полем некоторую область окружающего их диэлектрика и под действием электрического поля вынуждены перемещаться вместе с этой областью (полярой). Вследствие этого даже та небольшая часть свободных электронов, которая возникает в диэлектрике за счет термической активации примесей, не может привести к заметному переносу электронного заряда именно по той причине, что в диэлектрике ионная поляризация «стесняет» перемещение носителей заряда [9].

В свою очередь, именно низкая концентрация носителей заряда и малая их подвижность приводят к тому, что в диэлектриках может существовать электростатическое поле (в проводниках это поле немедленно экранируется носителями заряда; в металлах, например, радиус экранирования практически равен межатомному расстоянию). Таким образом, поляризация способствует возникновению и существованию в диэлектриках сравнительно устойчивого состояния с чрезвычайно малой электронной проводимостью. Но эта устойчивость может быть нарушена нагревом диэлектрика до высоких температур или радиационным облучением высокой интенсивности (в том числе когерентным оптическим — лазер-

ным). В этих случаях носители заряда генерируются в большой концентрации, экранируют электрическое поле и диэлектрик превращается в проводник.

Устойчивость непроводящего состояния может быть нарушена в диэлектриках с помощью сильного электрического поля, которое ускоряет освобождающиеся электроны (или дырки) до такой энергии, при которой они уже не могут быть «захвачены» поляризацией диэлектрической среды и переведены в «малоподвижное» состояние. Быстрые электроны вызывают ударную ионизацию, концентрация носителей заряда лавинно нарастает, что в конечном итоге приводит к электрическому пробоя — изолятор превращается в проводник.

Необходимо отметить, что в некоторых диэлектриках устойчивость непроводящего состояния может быть нарушена и в слабых электрических полях без сильного разогрева или облучения [26]. Небольшое изменение внешних условий — давления, температуры, магнитного или электрического поля — приводит к скачкообразному (в 10^6 - 10^{12} раз) возрастанию электронной проводимости, т. е. изолятор превращается в проводник. Очевидно, что вместе с изменением структуры электроны освобождаются от «поляризационной» связи и, как в обычном проводнике, экранируют электрическое поле. Такие фазовые переходы экспериментально наблюдаются в оксидах переходных металлов, нанкоразмерных проводниках (см. § 4.4) и в суперионных проводниках. В отличие от пробоя эти переходы в проводящее состояние обратимы. Резкое и обратимое повышение проводимости в сильных полях наблюдается и при инжекционных процессах в связи с током, ограниченным пространственным зарядом (см. § 2.2). При этом нарушение устойчивой проводимости в отличие от пробоя также является обратимым.

В диэлектриках, как и в полупроводниках, электропроводность имеет активационный характер: носители заряда возникают из-за различных процессов возбуждений. Наиболее важным процессом следует считать термическую активацию, которая является постоянно действующим механизмом появления в кристаллах свободных электронов и слабосвязанных ионов.

К диэлектрикам обычно относят такие кристаллы, в которых величина запрещенной зоны больше 2—3 эВ. Естественно, что термическая активация (генерация) собственных носителей при нормальных условиях, т. е. при температуре около 300 К, не может привести в случае столь широкой запрещенной зоны к заметной собственной электропроводности. Поэтому при нормальных и низких температурах электронная проводимость диэлектриков всегда носит примесный характер.

Как известно, в случае донорной примеси основными носителями заряда являются электроны, а неосновными — дырки. Такой диэлектрик (так же, как и полупроводник) называется электронным или *n*-типа. В случае акцепторной примеси электроны захватываются примесными атомами, так что основными носителя-

ми будут дырки — так условились называть вакантное квантовое состояние в валентной зоне диэлектрика или полупроводника. Такой диэлектрик называется дырочным или p -типа.

Как собственные, так и примесные носители заряда в твердых диэлектриках возникают преимущественно из-за термической активации. При этом кроме процесса генерации электронов и дырок происходят процессы их рекомбинации, при которых электрон и дырка взаимно уничтожаются. В диэлектриках и полупроводниках между тепловой генерацией и рекомбинацией носителей устанавливается динамическое равновесие, зависящее от глубины залегания примесных уровней и от температуры. Поэтому носители заряда, образующиеся при термической активации, называют равновесными. Если носители возникают при освещении или облучении диэлектрика, а также в сильном электрическом поле, их называют неравновесными, так как после выключения активирующего фактора их концентрация резко падает.

По современным представлениям электроны и дырки в кристаллах являются квантовыми возбужденными состояниями с отрицательным ($-e$) и положительным ($+e$) зарядами соответственно. Важно отметить, что масса электрона или дырки в кристалле может существенно отличаться от массы m_0 электрона в вакууме и, более того, зависит от направления движения электронов или дырок, являясь анизотропной (тензорной) величиной. Поэтому при описании электронного механизма электропроводности диэлектриков и полупроводников вводится представление об эффективной массе $m_{эф}$.

В диэлектриках эффективная масса электронов и дырок часто оказывается аномально высокой, в десятки и сотни раз превосходя величину $m_{эф}$ в металлах и полупроводниках. Дело в том, что свободные электроны в диэлектриках оказываются в частично связанном — полярономном состоянии. Это явление характерно для ионных кристаллов, поскольку кулоновское взаимодействие особенно велико между электронами и ионами кристаллической решетки. Вследствие этого в окрестности электрона или дырки происходит деформация кристаллической решетки, так что поляроном называется область искаженной решетки вместе с электроном или дыркой, вызвавшей это искажение. Смысл этого термина заключается в том, что электрон (дырка) поляризует своим электрическим полем решетку диэлектрика и локализуется в области этого искажения. При этом локализация происходит, как правило, в весьма малом объеме (несколько элементарных ячеек) и на значительное время. Перемещение полярона в кристаллической решетке происходит за счет тепловых флуктуаций быстрым «прыжком» на соседний узел решетки, причем время самого «прыжка» намного меньше, чем время автолокализации. Вместе с электроном или дыркой при этом перемещается и искаженная область, что и объясняет повышение эффективной массы.

Подводя итоги этому краткому обсуждению явления электропроводности диэлектриков, возвратимся теперь к вопросу о раз-

личных аспектах этого явления. Кроме уже рассмотренной классификации электропроводности по типу носителей заряда, следует разграничить также разные механизмы генерации носителей заряда в диэлектриках. Равновесные носители заряда образуются только в случае термической генерации. При процессах инжекции электронов или дырок с металлических электродов, а также при фотогенерации и при различных облучениях появляющиеся носители неравновесны. Ударная ионизация возникает в сильных электрических полях и также приводит к генерации неравновесных носителей. При нарастании концентрации носителей заряда ударная ионизация может вызвать электрический пробой.

Третьим важным аспектом явления электропроводности диэлектриков следует считать механизмы переноса заряда. Этот механизм называется дрейфовым, если большую часть времени носители заряда тратят на движение (в том числе и ускоренное движение в электрическом поле), а меньшую — на соударение, захват и рассеяние на других частицах. Дрейфовая скорость заряженных частиц под воздействием электрического поля обычно гораздо ниже, чем скорость их хаотического перемещения. Вторым важным механизмом следует считать «прыжковый», о котором уже говорилось выше в связи с поляронной проводимостью. При этом механизме носители заряда большую часть времени находятся в локализованном состоянии и лишь незначительную часть времени тратят на движение — «перескок» на соседний узел кристаллической решетки. И наконец, возможен диффузионный механизм переноса заряда, при котором за счет беспорядочных хаотических движений носителей заряда выравнивается их концентрация в диэлектрике. При этом носители заряда перемещаются из области повышенной концентрации в область меньшей концентрации одинаковых частиц.

Важную роль в процессах электропереноса в диэлектриках играют контактные явления на границах диэлектрика с металлическими электродами. В случае ионной (точнее, катионной) электропроводности стационарный постоянный ток может быть обеспечен только в том случае, когда анод изготовлен из металла, ионы которого переносят в диэлектрике электрический заряд. Например, в технических устройствах, использующих ионную электропроводность в кристаллах Rb_4AgI_5 , в которых ток осуществляется ионами Ag^+ , анод изготавливают из серебра (см. § 4.4). Контакт диэлектрик — металл, обеспечивающий свободный обмен носителями заряда, называют нейтральным. В противном случае на постоянном напряжении носители заряда быстро истощаются и в приэлектродной области возникает обедненный слой с повышенным электрическим сопротивлением, а ионный ток через диэлектрик со временем уменьшается. В результате распределение электрического напряжения между металлическими электродами в диэлектрике становится неоднородным — вблизи контакта напряженность электрического поля повышается. Такой процесс называется формовкой.

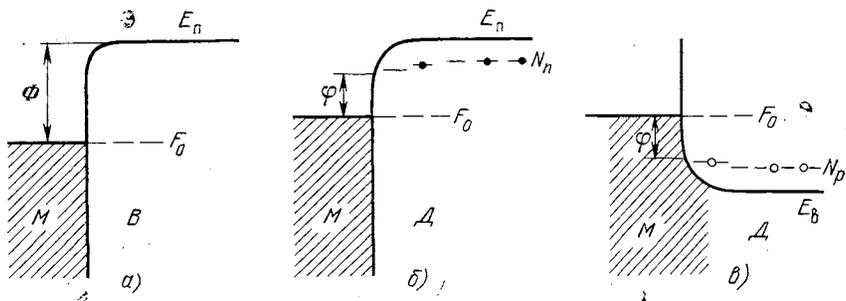


Рис. 2.1. Энергетические диаграммы контакта металл — вакуум (а) и двух случаев инжекционного контакта металл — диэлектрик (б, в):

F_0 — уровень Ферми; Φ — работа выхода электронов в вакуум; ϕ — пониженный изгибом зон барьер двойного слоя; N_n — уровни мелких ловушек электронов (глубокие не показаны); N_p — уровни мелких ловушек для дырок

В случае электронной электропроводности обмен носителями заряда между диэлектриком и электродами существенно облегчается. Однако и в этом случае плотность тока существенно зависит от особенностей электронной структуры контактирующей пары. Электронный контакт металла и диэлектрика может быть нейтральным (омическим), если работа выхода электрона из металла в диэлектрик равна работе выхода электрона из металла в вакуум ($\phi = \Phi$); блокирующим (запирающим), если $\phi > \Phi$, и инжекционным, если $\phi < \Phi$. На рис. 2.1 приведены сравнительные энергетические диаграммы контактов металл — вакуум (М—В) и металл — диэлектрик (М—Д). В случае диэлектрика показаны два варианта: инжектирующий контакт, способствующий переходу электронов в зону проводимости диэлектрика (уровень дна этой зоны E_n), и инжектирующий контакт, способствующий переходу дырок в валентную зону диэлектрика (потолок этой зоны обозначен E_b).

2.2. НЕЛИНЕЙНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ ИНЖЕКЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Резкие изменения — скачки проводимости в зависимости от изменяющейся напряженности электрического поля — могут наблюдаться не только в области фазовых переходов или при электрическом пробое, но и при инжекции электронов и дырок в диэлектрик. Процессы инжекции происходят в сравнительно сильных электрических полях и приводят к различным неравновесным явлениям, наиболее важные из которых обусловлены током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ). Избыточные электроны или дырки, введенные в кристалл при инжекции из электродов, позволяют получить важную информацию о концентрации и структуре дефектов в диэлектриках и широкозонных полупроводниках. Многие структурные дефекты в кристаллах оказываются своеобразными «ловушками», которые захватывают инжектированные носители за-

ряда. Изучение вольт-амперных характеристик ТОПЗ дает важные сведения о концентрации дефектов и об энергии локальных состояний — ловушечных уровнях («уровнях прилипания»), уровнях рекомбинации и др. [9].

Наиболее изучены процессы монополярной инжекции, когда в кристалл вводятся носители только одного типа (электроны или дырки). В этом случае инжекция происходит только из одного электрода: в диэлектрик проникают или электроны из катода, или дырки из анода. При биполярной инжекции электроны и дырки вводятся в кристалл с двух противоположных электродов.

Как при монополярной, так и при биполярной инжекции носители заряда оказываются неравновесными и нарушают электронейтральность кристалла (равновесные носители, например тепловые, генерируются парами и нейтральности не нарушают). Вследствие нарушения электронейтральности в диэлектрике образуется пространственный (объемный) заряд, который частично захватывается дефектами-ловушками. В условиях существования пространственного заряда зависимость плотности тока от напряженности поля становится нелинейной (закон Ома нарушается).

Аналогией инжекционных процессов может служить хорошо изученное явление эмиссии электронов в вакуум из нагретого катода. Объемный заряд, образованный эмитированными электронами и расположенный над катодом, за счет кулоновского отталкивания электронов ограничивает их дальнейшее испарение и приводит к нелинейности тока:

$$j = aU^{3/2} d^{-2},$$

где a — константа; d — расстояние между катодом и анодом. В приведенном выражении используется напряжение U (а не напряженность поля E) в связи с тем, что величина E переменна в пространстве между электродами. По той же причине плотность тока изменяется обратно пропорционально квадрату (а не, первой степени) расстояния между электродами. Таким образом, нелинейность проводимости имеет место уже при объемном заряде в вакууме, где выполняется (вместо закона Ома) закон степени трех вторых.

При инжекции электронов и дырок в диэлектрик закономерности оказываются сложнее, чем при эмиссии в вакуум. Во-первых, в кристаллах носители заряда взаимодействуют с колебаниями кристаллической решетки, вследствие чего происходит их рассеяние, а также возможен переход в низкоподвижное поляризованное состояние. Во-вторых, дефекты кристаллической структуры, как уже упоминалось, могут захватывать часть носителей заряда и приводить к их локализации в кристалле. И наконец, в отличие от вакуумного диода в кристалле возможны двойная инжекция и взаимокompенсация отрицательного и положительного объемных зарядов, а также рекомбинация электронов и дырок.

На рис. 2.1. приводилась энергетическая диаграмма инжекционного контакта металл — диэлектрик. На практике реализация таких контактов может представлять сложную задачу. Однако получить эффективную инжекцию можно и при блокирующих контактах при условии достаточно высокой напряженности электрического поля и достаточно тонкого потенциального барьера на границе металл — диэлектрик, что обеспечивает возникновение туннелирования. Для повышения уровня инжекции применяется также подсветка диэлектрика через полупрозрачный электрод (т. е. для генерации неравновесных носителей заряда используется фотоэффект). Распространенным способом повышения интенсивности инжекции является использование металлического острия, вблизи которого на-

пряженность электрического поля резко повышена. Во всех этих случаях плотность тока инжекции, даже ограниченного пространственным зарядом, оказывается в тысячи раз выше электронного тока, обусловленного равновесными носителями заряда.

В диэлектрике, не содержащем структурных дефектов (ловушек), пространственный заряд обусловлен нарушением электронейтральности и зависит от кулоновского отталкивания электронов в решетке. Изменение плотности тока, ограниченного пространственным зарядом, от электрического напряжения описывается выражением

$$j = u \varepsilon U^2 d^{-3},$$

где u — подвижность носителей заряда; ε — диэлектрическая проницаемость; d — расстояние между электродами. Основные закономерности безловушечного ТОПЗ — квадратичная зависимость тока от напряжения и обратная кубическая зависимость от толщины диэлектрика — подтверждаются экспериментально [9].

На рис. 2.2 приведена вольт-амперная характеристика диэлектрика, в котором отсутствуют ловушки для электронов (дырок) и кроме ТОПЗ имеет место ток, обусловленный равновесными носителями заряда. Зависимость $j(U) = aU + bU^2$ характеризуется двумя участками. На первом из них ТОПЗ мал, так как для него характерна квадратичная зависимость от напряжения. Поэтому здесь выполняется закон Ома. На втором участке, начиная с напряжения U_1 , преобладает ТОПЗ и наклон характеристики $\lg j(\lg U)$ становится вдвое больше, чем на первом участке. Квадратичная характеристика безловушечного ТОПЗ используется, например, в аналоговых устройствах вычислительной техники.

В диэлектрике с дефектами-ловушками вольт-амперная характеристика отличается от рассмотренного выше идеализированного случая. Как видно из рис. 2.3а, кроме описанных ранее участков 1 и 2 (с линейной для равновесных и квадратичной для неравновесных носителей электропроводностью) отмечается также участок 3 ступенчатого возрастания тока при напряжении U_2 . Затем на участке 4 зависимость $j(U)$ снова становится квадратичной. Экстраполяция участка 4 на малые напряжения (участок 2') свидетельствует об увеличении подвижности носителей заряда выше напряжения U_2 .

При низких уровнях инжекции (участок 2) эффективная дрейфовая подвижность электронов (дырок) понижена вследствие того, что в окрестности структурных дефектов происходят микропроцессы захвата и освобождения электронов ловушками («прилипание»). Это торможение на ловушках снижает подвижность носителей заряда и уровень ТОПЗ по сравнению с бездефектными кристаллами. При напряжении $U > U_2$ все ловушки оказываются заполненными и ток ступенчато повышается (участок 3) за счет тех инжектируемых носителей заряда, которые не тормозятся на ловушках. Поэтому по величине U_2 опреде-

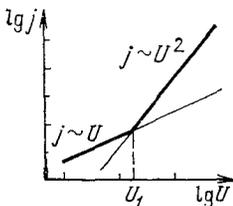


Рис. 2.2. ТОПЗ в кристаллах без дефектов при монополярной инжекции (здесь и на рис. 2.3 каждое деление на осях соответствует изменению тока или напряжения на порядок)

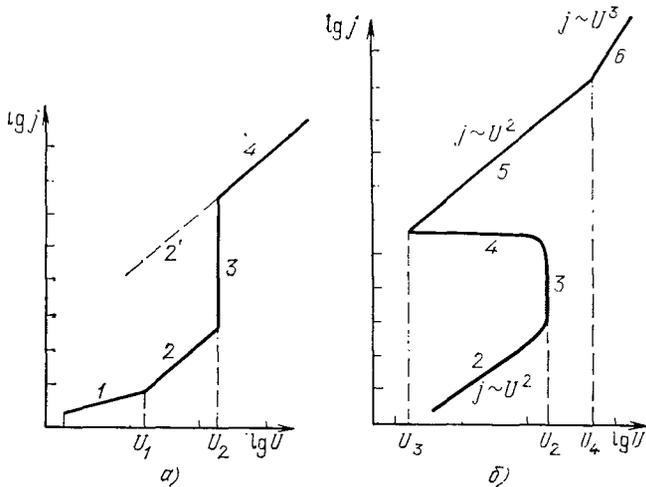


Рис. 2.3. ТОПЗ в кристаллах с дефектами при монополярной (а) и биполярной (б) инжекциях

ляют концентрацию дефектов, а по величине скачка тока — глубину залегания ловушечных уровней в запрещенной зоне диэлектрика или полупроводника. Чем ближе уровни «прилипания» N_n ко дну зоны проводимости E_n (см. рис. 2.1), тем меньше будет скачок тока на участке 3. Для дырок соответственно глубина уровней «прилипания» N_p отсчитывается от поверхности валентной зоны E_v .

Приведенный на рис. 2.3,а пример соответствует случаю, когда все дефекты одинаковы и их уровни залегают неглубоко (выше уровня Ферми, так как $U_1 < U_2$). В противоположном случае, когда $U_1 > U_2$, вертикальный скачок плотности тока на участке 3 начинался бы в области выполнения закона Ома. Таким образом, уже по одному виду вольт-амперной зависимости ТОПЗ при монополярной инжекции можно установить, являются ловушки мелкими или глубокими.

Если имеется несколько типов дефектов, энергетические уровни которых находятся в запрещенной зоне на разной глубине, на зависимости $j(U)$ обнаруживаются несколько вертикальных участков, каждый из которых позволяет определить как концентрацию, так и глубину залегания соответствующих уровней. Если же энергетические уровни распределены в некотором интервале в запрещенной зоне, то участок 3 на рис. 2.3,а будет иметь вид не вертикальной, а пологой линии, по углу наклона которой можно найти функцию распределения уровней «прилипания» по энергиям. Данные об энергетических характеристиках дефектов важны при разработке новых диэлектрических и полупроводниковых материалов, предназначенных для использования в приборах электронной техники. Описанная выше методика по сравнительно несложным электрическим измерениям позволяет судить о микроскопической структуре кристаллов [9].

Можно использовать также самую резко нелинейную область вольт-амперной зависимости ТОПЗ в кристаллах с дефектами, причем иногда на участке 3 ток возрастает в тысячи раз. Приборы с такой характеристикой могут служить основой стабилизаторов напряжения и других пороговых устройств.

Биполярная инжекция характеризуется еще более сложными вольт-амперными характеристиками, чем монополярная. Один из типичных случаев такой характеристики приводится на рис. 2.3,б. Предполагается, что диэлектрик содержит только один тип неглубоких уровней. Линейный участок, где выполняется закон Ома, на рис. 2.3,б не показан. На участке 2 роль ловушек, как и в случае монополярной инжекции, сводится к понижению подвижности носителей заряда.

Особенности двойной инжекции сказываются на участке 4 рассматриваемой характеристики. Повышение плотности тока на участке 3 приводит к тому, что электронное и дырочное облака пространственного заряда взаимно проникают друг в друга: электроны нейтрализуют дырочный объемный заряд у анода, а дырки, в свою очередь, нейтрализуют электронный объемный заряд у катода. При этом ограничительное действие пространственного заряда в значительной мере ослабляется, в результате чего плотность тока продолжает нарастать при понижении напряжения, которое на участке 4 зависимости $j(U)$ падает от «монополярного» порогового потенциала U_2 до значительно меньшей величины U_3 . Область неустойчивого тока между U_2 и U_3 характеризует наличие в диэлектрике инжектированной электронно-дырочной плазмы.

Резкое понижение электрического сопротивления диэлектрика на участке 4 (область «отрицательного сопротивления») иногда трактуется как электрический пробой. Такому представлению соответствует также повышение туннелирования в области контактов, поставляющих неравновесные носители заряда. Действительно, в диэлектрике в неустойчивой области не только проявляется ударная ионизация, повышающая концентрацию носителей заряда, но и наблюдается активизация фотопроцессов за счет интенсивной рекомбинации электронов и дырок. Однако в отличие от настоящего пробоя (см. § 2.3), при котором рост тока неограничен и происходит разрушение кристалла, рост тока в электронно-дырочной плазме, образующейся за счет двойной инжекции, ограничен. Во-первых, росту тока препятствует рекомбинация электронов и дырок, которой способствуют определенные дефекты кристаллической решетки — центры рекомбинации. Во-вторых, рост тока в плазме все-таки ограничивается объемными зарядами, действие которых лишь частично нейтрализуется носителями заряда противоположного знака.

Таким образом, двойная инжекция создает в диэлектрике или широкозонном полупроводнике уникальный случай «частичного пробоя», который не приводит к необратимому разрушению кристалла и развитием которого можно управлять с помощью изменения напряжения (или электрических параметров цепи с диэлектриком). Область неустойчивости, или отрицательного сопротивления, характерная для приборов с двойной инжекцией, используется для разработки различных приборов электронной техники: переключающих устройств, генераторов и др. Эффект излучения света, возникающий при рекомбинации неравновесных носителей заряда, положен в основу работы инжекционных лазеров на широкозонных полупроводниках (которые прозрачны в оптической длинноволновой части и ближнем ИК-диапазоне частот).

Возвращаясь к обсуждению рис. 2.3,б, отмечаем, что участок 5 вольт-амперной характеристики зависимости $j(U)$ опять описывается квадратичной характеристикой ТОПЗ в условиях высокой подвижности носителей заряда (аналогично участку 4 на рис. 2.3,а). Дальнейшее повышение напряжения до значения U_4 изменяет характер зависимости $j(U)$, которая становится кубической:

$$j = a \varepsilon u_n u_p \tau U^3 d^{-5}.$$

Здесь ϵ — диэлектрическая проницаемость; τ — время жизни носителей заряда; a — параметр данного кристалла; u_n и u_p — подвижности электронов и дырок. По величине U_4 можно определить концентрацию уровней рекомбинации. Интересно отметить, что в случае двойной инжекции зависимость тока от расстояния между электродами становится еще более сильной, чем при монополярной ($j \sim d^{-5}$). Очевидна необходимость изготовления весьма тонких образцов диэлектриков и полупроводников и соответственно совершенствования тонкопленочной технологии. Биполярная инжекция может приводить и ко многим другим вариантам вольт-амперных характеристик, отличающимся от приведенной на рис. 2.3,б. На особенности зависимости $j(U)$ влияют глубина залегания уровней «прилипания» электронов и дырок, подвижность носителей заряда, а также эффективность их рекомбинации. Очень большое значение имеют также качество и характер инжектирующих контактов.

Таким образом, инжекция электронов и дырок с металлических электродов в диэлектрик приводит к сложным нелинейным зависимостям электронного тока от электрического поля. Исследования токов, ограниченных пространственным зарядом, позволяют получить важные данные о природе дефектов кристаллической структуры диэлектриков и полупроводников. В тонких пленках нелинейная проводимость, обусловленная инжекцией, возникает при низких напряжениях, что применяется в технических приборах современной электроники.

2.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В сильном электрическом поле в связи с электропереносом зарядов в диэлектрике происходят необратимые изменения свойств — электрическое старение и пробой, сопровождающийся для твердых диэлектриков разрушением. Пробой наступает при достижении некоторого порогового поля, выше которого электрическая прочность (характеризуемая малым и стационарным током) нарушается. При пробое ток через диэлектрик катастрофически возрастает и сквозь диэлектрик проходит мощный электрический разряд (искра или дуга).

Основным физическим механизмом первой стадии пробоя (при которой теряется электрическая прочность) является ударная ионизация электронами, вследствие которой концентрация носителей заряда резко увеличивается за счет возникновения в диэлектрике электронных лавин. Такая форма пробоя называется электронным пробоем. Этот пробой характеризуется малым временем развития предпробойных процессов, причем электрическая прочность диэлектрика мало зависит от температуры, частоты изменения электрического поля и от свойств окружающей диэлектрик среды. Электронная лавина инициирует стример (или «лидер») — плазменный поток, распространяющийся с помощью процессов фотоионизации. При малых толщинах диэлектрика электронный пробой становится многолавинным.

Как правило, основное внимание уделяется исследованию первой стадии пробоя — проводятся расчеты пробивной напряженности диэлектриков и определяется пробивное напряжение конкретных технических конструкций.

Теория второй стадии электрического пробоя — разрушения диэлектрика — разработана в меньшей степени, поскольку в этом случае особенно сильно сказываются различия в физико-химических свойствах тех или иных диэлектриков. Характер второй стадии пробоя зависит также от свойств источника напряжения: если мощность источника велика, то при пробое возникает электрическая дуга, а при малой его мощности пробой завершается искровым разрядом существенно меньшей разрушительной силы. Через небольшое время после разряда газы полностью восстанавливают свою электрическую прочность (правда, мощный разряд может повредить электроды и, нарушив однородность электрического поля, косвенно повлиять на последующие испытания разрядного промежутка). В жидких диэлектриках электрическая прочность после пробоя также практически полностью восстанавливается, а необратимые химические изменения могут произойти только вследствие многократных повторений искрового пробоя (или в случае длительного дугового пробоя). Лишь в твердых диэлектриках вторая стадия пробоя приводит к необратимым изменениям даже в случае маломощного одиночного разряда: в таком диэлектрике после искрового пробоя остается узкий проплавленный током канал с повышенной проводимостью (электрическая дуга приводит к значительным разрушениям твердого диэлектрика и для органических материалов — к обугливанию).

Различные физические и физико-химические механизмы, приводящие к развитию в диэлектриках необратимых процессов — старения, пробоя и механического разрушения, — существенно различаются во времени. В случае, когда потеря электрической прочности происходит из-за быстрых электронных процессов (электронных лавин, освобождения поляронов, см. § 3.1), необратимые процессы развиваются за время $\sim 10^{-6}$ с. При других механизмах диэлектрик выходит из строя за гораздо более длительные временные промежутки. Например, электротепловой пробой развивается за время 10^{-2} — 10^{-3} с, т. е. гораздо медленнее, чем электронный пробой. При этом механизме пробоя количество теплоты, выделяющееся в диэлектрике под воздействием электрического поля за счет электропроводности и диэлектрических потерь, превосходит величину теплоотдачи в окружающую среду. В результате тепловой баланс диэлектрика нарушается, что приводит к потере тепловой устойчивости из-за повышения электропроводности диэлектрика с ростом температуры, перегреву и в конечном итоге — к пробоям.

Электрохимические процессы, приводящие к старению перед пробоем, развиваются еще медленнее, чем тепловые. Например, в жидких диэлектриках под воздействием электрического поля может происходить сегрегация примесей, приводящая к образованию инородных «мостиков» между электродами, а также химическое разложение жидкого диэлектрика с образованием более высокомолекулярных соединений и выделением газов. В твердых диэлектриках возможны разнообразные механизмы электролиза, прорас-

тание металлических дендритов сквозь толщу диэлектрика, различные электрохимические процессы на поверхности и в объеме образца (вблизи газовых включений — пор). Такие явления были названы электродеградацией. Они приводят к значительному снижению пробивной напряженности и могут быть квалифицированы как электрохимический пробой. Время, за которое развиваются электрохимические процессы, оценивается в разных случаях интервалом 10^3 — 10^8 с.

Таким образом, время развития необратимых процессов можно считать одним из важных параметров, который может быть использован для установления различия между возможными механизмами электрического пробоя. На рис. 2.4 приводится пример так называемой вольт-секундной характеристики. Такие зависимости могут быть получены экспериментально по определению пробивного напряжения $U_{пр}$. На исследуемые образцы подаются пилообразные импульсы напряжения, которые прерываются пробоем диэлектрика. Для получения кратковременных пилообразных импульсов используются специальные высоковольтные генераторы импульсных напряжений.

Из рис. 2.4 видно, как различаются времена пробоя для электронного, электротеплового и электрохимического механизмов пробоя. Электрическая прочность диэлектриков максимальна в случае электронного пробоя, на порядок ниже для электротеплового пробоя и на два порядка — при электродеградации. В диэлектриках, находящихся в различных агрегатных состояниях, длина свободного пробега ускоряемых электронов различна и это влияет на электрическую прочность. В самом деле, если в газах при нормальных условиях в однородном электрическом поле пробивная напряженность составляет примерно $3 \cdot 10^6$ В/м, то в жидкостях в случае электронного пробоя величина напряженности достигает 10^8 В/м, а в кристаллах — до 10^9 В/м. Однако кроме пробоя электронным ударом в диэлектриках возможны и другие механизмы электрического пробоя, вследствие чего сравнительные данные о средних пробивных напряженностях диэлектриков (в В/м), находящихся в различных агрегатных состояниях, выглядят следующим образом:

Пробой газов:	
в неоднородном поле	10^5
в однородном поле	10^6
Пробой жидких диэлектриков:	
примесный	10^6
собственный	10^8
Пробой твердых диэлектриков:	
электрохимический	10^6
электротепловой	10^7
электронный	10^9

Время, в течение которого развивается и происходит электронный пробой, является небольшим (10^{-8} — 10^{-5} с). Большой диапазон значений времени пробоя объясняется не только особенностями диэлектриков (газы, жидкости, кристаллы) но и разли-

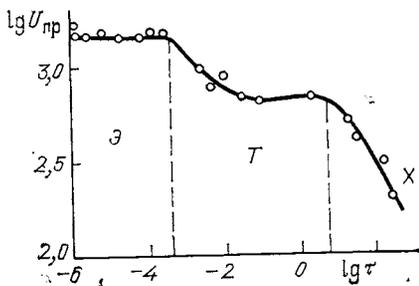


Рис. 2.4. Зависимость пробивного напряжения $U_{пр}$ от времени экспозиции τ для тонких пленок алунда (70 мкм) при $T=1800$ К [8]:

Э — электронный пробой при малых временах экспозиции; Т — электротепловой пробой при средних временах экспозиции; Х — электрохимический пробой при больших временах экспозиции с выраженным старением; $U_{пр}$ — измеряется в В, τ — в с.

чиями в условиях экспериментов (температура, уровень облучения, толщина образцов, величина перенапряжения). На рис. 2.5 приводится зависимость времени электронного пробоя $\tau_{эл}$ от толщины диэлектрика. Такая зависимость типична для диэлектриков самых разных классов — от газов до кристаллов [9]. Видно, что механизмы электронного пробоя в тонких слоях и при большой длине разрядного промежутка существенно различаются. В окрестности некоторой критической длины $\delta_{кр}$ время развития пробоя скачком изменяется на два порядка. При больших и малых δ характер зависимости $\tau_{эл}$ от δ отличается. Причина в том, что при малой толщине диэлектрика электронный пробой, как правило, является многолавиновым, в то время как при больших δ преобладает однолавиновый механизм.

Перед пробоем электрическое поле ускоряет электроны (дырки). Ударная ионизация начинается в том случае, когда электроны (дырки) приобретают за счет поля энергию, которая больше ширины запрещенной зоны кристалла или равна ей. В этом случае они при неупругих взаимодействиях с атомами освобождают вторичные электроны, которые из валентной зоны переходят в зону проводимости. Можно считать, что при акте ионизации вместо одного быстрого (уже ускоренного электрическим полем) электрона в зоне проводимости оказываются два медленных электрона, которые затем ускоряются полем и вновь производят ионизацию, порождая уже четыре электрона, и т. д. В результате образуется лавина из 2^n электронов, где n — число ионизаций.

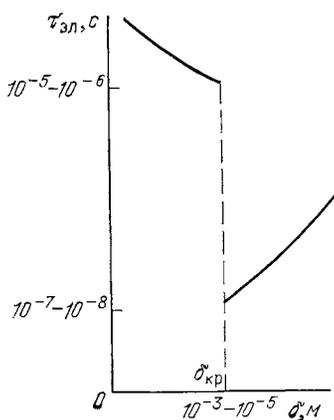


Рис. 2.5. Зависимость времени развития электронного пробоя $\tau_{эл}$ от толщины диэлектрика δ

Величина электрического поля, при которой образуются электронные лавины, определяется особенностями электрон-фононного взаимодействия в том или ином кристалле. В самом деле, ускорению электронов в бездефектном кристалле может препятствовать только кристаллическая решетка, поскольку при своем движе-

нии электроны рассеиваются на колебаниях решетки — фононах. Известно, что вероятность рассеяния максимальна в случае равенства как импульсов, так и энергий взаимодействующих квазичастиц. Поэтому ускоряемые полем электроны наиболее активно взаимодействуют с продольными оптическими фононами, поляризация которых согласуется с поляризацией электронной волны. Равенство энергий возможно лишь в том случае, когда энергия ускоряемых электронов становится равной $\hbar\omega_{LO}$, где ω_{LO} — частота продольной оптической моды. При этом происходит максимальная передача энергии от электронов к решетке, т. е. имеет место максимум энергетических потерь электронов, рассеивающихся на фононах.

Таким образом, чем выше частота оптических колебаний кристаллической решетки, тем больше должна быть электрическая прочность диэлектрика. На рис. 2.6 показана зависимость пробивной напряженности от частоты продольных оптических фононов, которая была определена по исследованию ИК-спектров, т. е. в центре зоны Бриллюэна [9]. С учетом дисперсии (зависимости ω_{LO} от волнового числа фонона k) величина $E_{пр}$ возрастет прямо пропорционально частоте ($E_{пр} \approx 0,05 \nu_{LO}$, где $E_{пр}$ измеряется в МВ, а ν_{LO} — в см^{-1}).

В сильных полях, возникающих при гигантских импульсах лазерного излучения, происходит оптический пробой прозрачных диэлектриков. Ему способствует самофокусировка лазерного луча в диэлектрике (см. § 7.9). В большинстве случаев лазерный про-

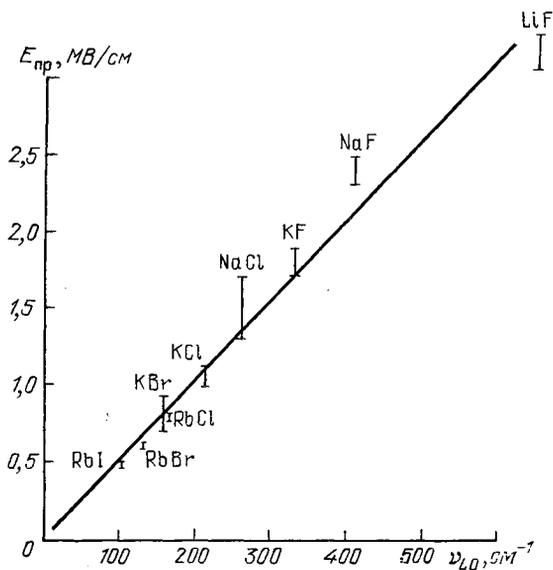


Рис. 2.6. Зависимость электрической прочности щелочно-галогенидных кристаллов (ЩГК) от частоты продольных оптических колебаний, определенной на границе зоны Бриллюэна

бой обусловлен наличием в прозрачных диэлектриках поглощающих дефектов, которые могут иметь различное происхождение (примесное, ростовое, появляющееся при абразивной обработке). В окрестности дефектов образуется ионизационная волна или происходит локальный разогрев, разрушающие диэлектрик.

2.4. ЭЛЕКТРОДЕГРАДАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В сильных электрических полях проводимость диэлектриков повышается и зависимость $\sigma(E)$ становится нелинейной. Однако, если величина электрического поля не превышает порогового значения, изменения электрических свойств диэлектриков остаются обратимыми. Напротив, если величина электрического поля превышает это пороговое значение, то в диэлектрике происходят необратимые изменения свойств — электрическое старение и пробой. Необходимо отметить, что электрофизическим параметром диэлектрика является только пробивная напряженность при электронном пробое. Величина пробивной напряженности при электротепловом и электрохимическом механизмах пробоя в значительной мере определяется случайными факторами (зависит от окружающей диэлектрик среды или от примесей) и не может служить точной характеристикой того или иного электроизоляционного вещества.

Время развития электрохимических процессов при старении, т. е. время, проходящее между включением напряжения и разрушением диэлектрика в электрическом поле, принято называть долговечностью диэлектрика или сроком службы (иногда — временем жизни) τ_d . Как и при других формах пробоя, τ_d окзывается тем меньше, чем выше величина электрической напряженности. Электрическому старению подвержены в основном органические диэлектрики (полимеры), но в ряде случаев это явление отмечалось и для неорганических твердых диэлектриков (кристаллов и поликристаллов). Механизмы электродеградации в этих классах диэлектриков различны, но некоторые экспериментальные характеристики, описывающие старение, имеют общие черты.

Во-первых, зависимость долговечности от напряженности электрического поля как для полимеров, так и для неорганических твердых диэлектриков удовлетворительно описывается эмпирической степенной формулой

$$\tau_d = AE^{-m},$$

где показатель степени $m=3-4$. На рис. 2.7,а,б приводятся экспериментальные данные о долговечности различных классов диэлектриков в зависимости от напряженности электрического поля.

Во-вторых, снижение долговечности с температурой (в сильных электрических полях) описывается экспоненциальным законом

$$\tau_d = \tau_0 \exp \frac{W}{kT}.$$

Отметим, что такая же температурная зависимость обычно наблюдается для времени диэлектрической релаксации (см. формулу (3.3)) и вообще характерна для термически активированных процессов. На рис. 2.7,в,г показаны температурные зависимости долговечности полимера и керамического диэлектрика, которые оказываются подобными.

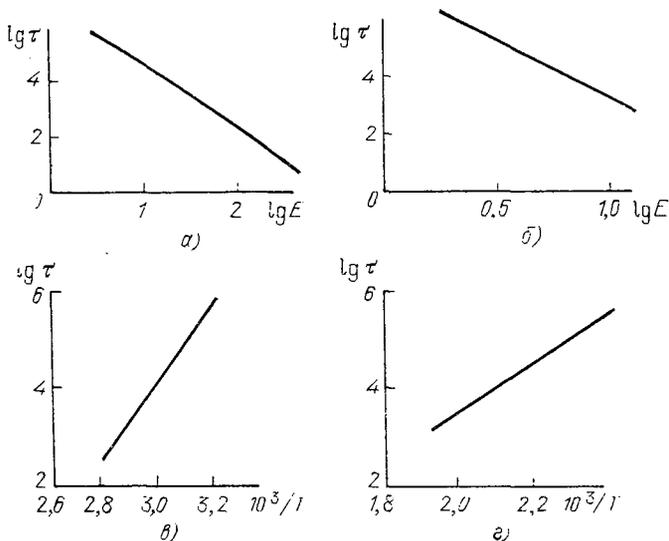


Рис. 2.7. Зависимость долговечности от напряженности электрического поля (а, б) и температуры (в, г):

а, б — полиэтилен в условиях дробных разрядов при переменном напряжении частот 50 Гц; в, г — рутиловая керамика Т-80 при постоянном напряжении; τ измеряется в с. E — в МВ/см (а) и кВ/см (б)

Существенное различие в механизмах электрического старения полимеров и кристаллов (поликристаллов) заключается прежде всего в том, что старение полимеров более интенсивно происходит в переменном поле, причем долговечность изменяется обратно пропорционально частоте ($\tau_d \sim \omega^{-1}$). В кристаллах и поликристаллах, напротив, электрическое старение протекает преимущественно при постоянном напряжении.

Остановимся сначала на особенностях электрического старения неорганических твердых диэлектриков. Механизмы старения в этих диэлектриках могут быть связаны как с ионным, так и с электронным переносом заряда.

Ионная электропроводность в постоянном электрическом поле всегда приводит к необратимым изменениям (старению) диэлектрика, так как она сопровождается электропереносом вещества. Протекание ионного тока нарушает локальный стехиометрический состав диэлектрика. В ряде случаев через диэлектрик прорастают металлические нити — дендриты, в конечном итоге закорачивающие электроды. Очевидно, что такие процессы старения не имеют порога поля и могут происходить при любых значениях электрического напряжения.

Явления электрического старения в твердых диэлектриках могут быть связаны также с электронной электропроводностью, но в этом случае необратимые изменения происходят обычно лишь при достаточно высоких напряженностях электрического поля. Такое старение подробно исследовалось в керамических и монокристаллических диэлектриках, содержащих окись титана, а также в ЩГК, в которых электронный механизм электропроводности в сильных полях преобладает над ионным.

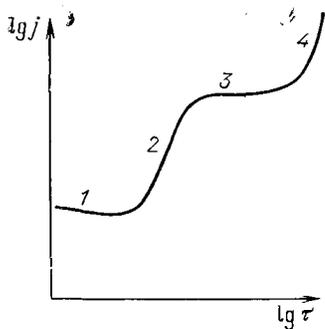


Рис. 2.8. Типичная зависимость плотности электрического тока от времени деградации в сильных электрических полях для неорганических диэлектриков [8]

Во временном изменении плотности тока (рис. 2.8) можно выделить четыре этапа. Первый из них, занимающий время от нескольких минут до нескольких часов (в зависимости от типа диэлектрика и от температуры), характеризуется неизменностью или даже некоторым понижением тока со временем. Поскольку электропроводность титаносодержащей керамики (для которой характерны зависимости, приведенные на рис. 2.8) до старения является дырочной (p -типа), а после старения становится электронной (n -типа), то естественно предположить, что на первом этапе старения происходит компенсация акцепторов донорами.

На втором этапе за более короткое время (минуты) ток резко возрастает на два или три порядка. В ряде случаев уже одно это возрастание тока приводит к тепловому пробое, и этапы 3 и 4 не наблюдаются.

Резкий рост электрического тока при неизменном напряжении показывает, что компенсация акцепторов заканчивается, но концентрация доноров продолжает нарастать. Отметим, что если после второго этапа старения напряжение выключить, то через некоторое время первоначальные свойства диэлектрика восстанавливаются. Эта регенерация свойств значительно ускоряется нагреванием диэлектрика, а также при приложении к нему электрического поля противоположной полярности. По этой причине электрическое старение неорганических диэлектриков не происходит при переменном напряжении.

На третьем этапе зависимости $lg j$ от $lg t$ ток опять длительное время (десяти часов) почти не изменяется. Но свойства диэлектрика за счет происходящих в нем электрохимических процессов в этом случае изменяются необратимо. В результате наступает последний — четвертый этап, характеризующийся новым скачком тока и пробоем диэлектрика. Проследив начало этого этапа, можно одновременно выключить напряжение и предотвратить пробой. Однако получить полную регенерацию свойств диэлектрика (как после второго этапа) уже не удастся. Предполагают, что на третьем этапе старения устанавливается равновесная концентрация доноров, зависящая от температуры и величины электрического поля. Ток остается постоянным, но происходят электрохимические процессы (возможно, в приэлектродных областях), которые подготавливают инжекцию дырок и электронов. Четвертый этап, завершающийся пробоем, характеризуется резким возрастанием электронного тока. Предполагается, что этот ток имеет инжекционную природу (см. § 2.2).

Дополнительно установлено, что в ЩГК под действием сильного электрического поля возрастание плотности тока и электрическое старение сопровождаются окрашиванием кристаллов — появлением так называемых F -центров. Эти дефекты кристаллической структуры состоят из анионной вакансии и локализованного вблизи нее электрона (F -центры могут быть созданы в кристалле и другими методами). Электропроводность окрашенных кристаллов (в особенности фотопроводимость) резко повышается и носит электронный характер.

В титаносодержащей керамике (TiO_2 , CaTiO_3 , BaTiO_3 , SrTiO_3 и др.) и в монокристаллах этих же соединений при электрическом старении также наблюдается изменение цвета (потемнение). Известно, что подобные явления возникают в этих веществах в случае недостатка кислорода. Тем не менее при старении рутилсодержащих твердых диэлектриков кислород не теряется, а происходят иные электрохимические реакции, приводящие к образованию центров окраски с участием анионных вакансий.

Таким образом, старение неорганических диэлектриков в сильном электрическом поле обусловлено, во-первых, захватом электронов анионными вакансиями (обратимые процессы), а во-вторых, развитием необратимых процессов, подготавливающих инжекцию электронов (или дырок), которая и приводит к электрическому пробою. Непременным условием развития электрического старения, как показано Койковым и сотрудниками [8], является наличие ионной составляющей проводимости. Наиболее интенсивно старение происходит в том случае, когда ионная и электронная составляющие тока примерно одинаковы. Хотя за развитием процессов старения в кристаллах и поликристаллах удается наблюдать по изменению тока со временем, физические процессы электродеградации кристаллов остаются во многих деталях неясны.

При исследовании электрического старения полимеров контролировать увеличение тока перед пробоем обычно не удается. Дело в том, что основной причиной старения полимеров является нестационарный процесс — так называемые дробные разряды, возникающие в газовых (воздушных) включениях, которые являются весьма распространенными дефектами высоковольтной полимерной изоляции или высокомолекулярных пленочных пьезо-пьезоэлектриков. Дробные разряды представляют собой неупорядоченные импульсы тока, интенсивность которых меняется со временем. Кроме того, эти разряды характерны преимущественно при воздействии на диэлектрик переменного напряжения (при постоянном напряжении дробные разряды влияют на старение в основном при повышенных напряжениях и температурах).

Рассмотрим кратко причину появления этих разрядов. Проводимость газа в небольших полях обычно намного меньше, чем проводимость твердого диэлектрика-полимера ($\sigma_g \ll \sigma_n$). Поэтому на низких частотах и при постоянном напряжении напряженность электрического поля в газовом промежутке выше, чем в окружающем промежутке полимера. Кроме того, диэлектрическая проницаемость газа меньше, чем у полимера ($\epsilon_g < \epsilon_n$); поэтому и при повышенных частотах, когда напряженность поля распределяется обратно пропорционально величине ϵ , получается, что газовый промежуток опять электрически нагружен больше, чем полимер. Учитывая то, что пробивная напряженность в газах гораздо меньше, чем в твердых диэлектриках, естественно ожидать, что по мере повышения электрического напряжения пробой в газовых порах будет возникать задолго до возможного пробоя полимера. Напряжение, при котором происходит это явление, называют напряжением возникновения дробных разрядов, или напряжением ионизации. Дробными эти разряды называют потому, что они не закорачивают полностью электроды и быстро гасают. Дело в том, что после пробоя газового включения в нем образуется плазма с высокой проницаемостью ($|\epsilon_{п.л}| \gg \epsilon_n$) и большой проводимостью ($\sigma_{п.л} \gg \sigma_n$). Поэтому напряженность электрического поля немедленно перераспределяется так, что электрически нагруженным оказывается полимер, а напряжение в газовом промежутке (теперь уже плазменном) падает почти до нуля. Вследствие этого разряд прерывается, но

затем, после восстановления электрической прочности газового включения загорается вновь.

Полимеры представляют собой сложные системы, в которых сферолиты (кристаллы) разделены аморфными прослойками с отличающимися электрическими свойствами. Вследствие различия электрических и механических свойств, а также различной химической стойкости кристаллической и аморфной фаз молекулярные процессы, происходящие в полимерах в сильных электрических полях, могут быть весьма разнообразными. Экспериментальные работы свидетельствуют о том, что частичные разряды в объеме полимера (в порах) или вблизи поверхности, несомненно, являются причиной деградации этих диэлектриков в сильных электрических полях. Однако электродеградация наступает и в тех случаях, когда электрические разряды отсутствуют: старение возникает из-за накопления объемного электрического заряда, изменяющего физические и химические свойства полимера.

Электрическое старение полимеров может быть вызвано многими факторами. Основными являются следующие:

1. Бомбардировка полимера электронами, активированная электрическими разрядами. Электроны, ускоренные электрическим полем в области разряда (в газовом включении или в зазоре между металлическими электродами и диэлектриком), приобретают энергию, достаточную для внедрения в полимер и его химического разложения.

2. Химическое воздействие на полимер активных продуктов электрического разряда в воздухе: озон и окислы азота, образующиеся при разрядах вблизи поверхности или внутри диэлектрика (разряд в порах), окисляют и разрушают полимер.

3. Радиолиз и образование проводящих каналов. Электроны, инжектируемые с электродов или выходящие из областей ионизации, проникают в полимерный диэлектрик под действием сильного поля и воздействуют на молекулярные связи как сферолитов, так и аморфных прослоек. Вследствие этого химические связи частично разрываются (радиолиз), образуются свободные радикалы, а в области аморфных прослоек появляются субмикротрещины (размерами в десятки и сотни ангстрем). В этих трещинах облегчается ускорение электронов внешним электрическим полем, что способствует росту и сегрегации трещин до микронных размеров. Постепенно развиваются необратимые кристаллические разрушения, формирующие канал будущего пробоя.

4. Тепловое воздействие на полимер перегретого разрядом газового включения; термическое разложение полимера в микрообластях и рост за счет этого процесса концентрации газовых включений (пор).

5. Развитие дендритов (трингов) — ветвящихся тонких трубочек, которые заполнены газом, образовавшимся при разложении полимера. Формирование в области дендрита микроударных волн, приводящих к механическому разрушению полимера (механическая прочность полимера, как и электрическая, снижается при электрическом старении за счет радиолиза, обусловленного насыщением полимера объемным электрическим зарядом).

Преобладающий механизм электрического старения (деградации) полимеров зависит от химического состава и строения полимера, а также от геометрических размеров и формы образцов и изделий, применяющихся в качестве электрической изоляции [8, 9].

Большинство из перечисленных выше механизмов электрического старения обсуждались в научной литературе [8] в связи с электрическим старением полимерных пленок. Вследствие дробных разрядов возникает эрозия — уменьшение толщины пленки в области воздействия разрядов. Эрозия сопровождается газовыделением, причем на поверхности полимера в области эрозии обнаруживаются как жидкие, так и кристаллические продукты электрохимических реакций. При исследовании инфракрасных спектров полимеров, подвергнутых ионизационному старению, обнаруживается появление новых полос поглощения. Все это говорит о том, что при старении полимеров происходит изменение их структуры — деструкция. Скорость развития деструкции зависит от интенсивности дробных разрядов, которая повышается с частотой. Поэтому с ростом частоты испытательного напряжения долговечность изделий из полимера уменьшается.

Подробные исследования механизмов эрозии полимеров, проведенные советскими учеными, показали, что эрозия возникает при непосредственном действии дробных разрядов, т. е. при бомбардировке полимера электронами и ионами, ускоренными электрическим полем в области разряда. Для развития эрозии необходимо присутствие кислорода. Предполагается, что электронно-ионная бомбардировка полимера из области микроразряда способствует образованию в полимерных цепях макрорадикалов, которые затем вступают в химическую реакцию с кислородом воздуха, разрушаясь до низкомолекулярных продуктов.

Действие дробного разряда обычно ограничивается тонким приповерхностным слоем диэлектрика, поскольку энергия бомбардирующих электронов не очень велика. Поэтому большое значение имеют также процессы радиолиза, не связанные с частичными разрядами. Сильные электрические поля генерируют в полимере во время своего действия ионные и свободнорадикальные состояния, обладающие повышенной химической активностью. После выключения поля эти молекулярные повреждения частично релаксируют, но могут и накапливаться, приводя в конечном итоге к лавнообразному накоплению дефектов, сегрегирующихся сначала в микроканалы, а затем и в каналы электрического пробоя.

На молекулярные процессы, развивающиеся в полимерах при воздействии электрических разрядов, существенно влияют механические деформации полимера, уменьшающие интенсивность рекомбинации и сшивки макрорадикалов и изменяющие скорость окислительных реакций. Как правило, даже малые растягивающие напряжения (если они не вызывают ориентации полимерных цепей) увеличивают скорости окислительно-деструктивных процессов и препятствуют сшивке полимерных цепей, что значительно изменяет электрические характеристики полимеров и ускоряет электрическое старение.

В то же время интенсивность окислительной деструкции полимеров при радиационном старении может быть снижена ориентационной вытяжкой полимера, при которой возрастает плотность упаковки полимерных цепей, затрудняющая диффузию озона и кислорода в глубь образца, и повышается стойкость полимеров к старению. Однако при больших степенях вытяжки, когда ориентация завершена, а дальнейшая вытяжка лишь уменьшает толщину образца (появляются микро- и субмикротрещины), опять облегчается диффузия озона и кислорода в глубь образца и стойкость полимерных диэлектриков к радиационному и электрическому старению резко понижается.

Глава 3.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

3.1. МЕХАНИЗМЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Микроскопические представления о механизмах поляризации могут быть сведены к нескольким моделям возможных процессов возникновения электрического дипольного момента в диэлектриках. Поскольку квантово-механические расчеты взаимодействий электронных оболочек и ядер атомов сложны даже для сравнительно простых молекул, целесообразно рассмотреть простейшие классические модели поляризации. В образовании электрического дипольного момента, как и в электропроводности, могут участвовать различные заряженные частицы, смещение которых под действием электрического поля или по другим причинам приводит к поляризованному состоянию. К ним относятся электроны, смещающиеся из равновесного положения относительно положительно заряженных ядер; ионы, отклоняющиеся от равновесного положения в кристаллической решетке; диполи — полярные молекулы или радикалы, изменяющие свою ориентацию и, следовательно, электрический дипольный момент. Соответственно поляризация может быть электронной, ионной или дипольной. В некоторых неоднородных или многокомпонентных диэлектриках в образовании электрического дипольного момента участвуют также макродиполи — полярные или заряженные группы или слои в структуре диэлектрика.

Электроны, ионы или диполи приводят к образованию электрического дипольного момента (поляризованного состояния) посредством различных механизмов. Если эти частицы связаны в структуре диэлектриков достаточно «жестко», внешнее поле или другие воздействия могут привести лишь к очень малым (по сравнению с атомными размерами) смещениям этих частиц относительно неполяризованного состояния. Тем не менее небольшие упругие смещения всех структурных единиц диэлектрика приводят к значительному интегральному вкладу в изменение его свойств. Такой механизм поляризации можно называть упругим; его называют также поляризацией смещения или деформационной поляризацией.

В случае слабой связи электронов, ионов или диполей в структуре диэлектриков на процессах поляризации сильно сказывается их тепловое движение и поляризация называется тепловой (или прыжковой). В газах и жидкостях слабо связаны лишь молекулы и тепловая поляризация обусловлена дипольным механизмом. В твердых диэлектриках в тепловой поляризации могут участвовать не только диполи, но также электроны (дырки) или

ионы, локализованные вблизи структурных дефектов. Оставаясь локализованными, эти частицы под действием теплового движения могут перемещаться на расстояния порядка атомных. Поляризация при этих перемещениях не возникает, потому что тепловые прыжки электронов, ионов или ориентация диполей происходят хаотично и в среднем компенсируются (электрический момент макроскопического объема остается равным нулю). Однако приложенное электрическое поле приводит к асимметрии в распределении перемещающихся зарядов (или в ориентации диполей), вследствие чего и возникает электрический дипольный момент, т. е. поляризация.

Энергетические барьеры между возможными локальными положениями электроны, ионы и диполи преодолевают за счет энергии теплового движения, а электрическое поле, изменяя высоту этих барьеров, приводит к накоплению большего числа заряженных слабосвязанных частиц в энергетически более благоприятных положениях. После выключения поля за счет дезориентирующего влияния теплового движения поляризация исчезает. Такой механизм поляризации, очевидно, является более медленным по сравнению с упругой поляризацией. В самом деле, система упруго смещенных зарядов после выключения поля возвращается в основное (неполяризованное) состояние за время 10^{-12} — 10^{-16} с, причем для массивных ионов время релаксации больше, чем для легких электронов.

В случае тепловой поляризации термодиффузия неравновесно распределенных частиц требует времени релаксации 10^{-6} — 10^{-10} с, причем это время, очевидно, существенно зависит от температуры. Сравнение различных механизмов поляризации приводится в табл. 3.1.

Перескоки электронов и ионов происходят на расстояние порядка 0,5 нм, т. е. локальные электрические дипольные моменты при тепловой поляризации на много порядков по величине превышают локальную упругую поляризацию. Однако тепловое смещение совершают лишь некоторые, обычно примесные слабосвязанные частицы, концентрация которых относительно невелика. Поэтому интегральный вклад от прыжковой (тепловой) поляриза-

Таблица 3.1. Сравнительные параметры различных видов поляризации

Поляризация	Смещение частиц, нм, в поле 10^6 В/м	Время релаксации, с	Концентрация частиц, м^{-3}
Упругая (смещения)	10^{-6}	10^{-12} — 10^{-16}	10^{28}
Тепловая (прыжковая)	0,5	10^{-6} — 10^{-10}	10^{25}
Объемно-зарядная (миграционная)	10^6	10^4 — 10^{-4}	10^{23}

ции в макроскопический электрический момент обычно соизмерим со вкладом от упругой поляризации, в которой участвуют все частицы диэлектрика. Тем не менее в дипольных диэлектриках ориентационный тепловой вклад может намного превышать вклад упругой поляризации, хотя интегральная ориентация дипольного ансамбля обычно невелика: например, для воды при 300 К в поле 10^7 В/м суммарный индуцированный момент соответствует полной ориентации по полю всего 2% диполей.

Как видно из табл. 3.1, наибольшее — уже макроскопическое — перемещение связанных зарядов происходит в случае миграционной поляризации, обычной для неоднородных диэлектриков (слоистых или содержащих инородные включения). Накопление электрических зарядов на границах неоднородностей (слоев, пор, включений) приводит к объемно-зарядной поляризации. Объемный заряд существенно повышает электрическую емкость конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик. Миграционная поляризация, однако, уже не может быть отнесена к микроскопическим механизмам появления электрического момента. В диэлектриках, содержащих большие дипольные группы (домены в сегнетоэлектриках или капельки полярной жидкости в неполярной), в электрическом поле происходит переориентация или пограничная перезарядка таких областей — макродиполей. Очевидно, что как величина смещения зарядов, так и время релаксации для миграционной поляризации максимальны (см. табл. 3.1).

Перечисленные механизмы не исчерпывают возможностей образования или существования в диэлектрике поляризованного состояния — все они относятся лишь к поляризации, индуцированной внешним электрическим полем. Но поляризация может быть вызвана в некоторых твердых диэлектриках и жидких кристаллах их механической деформацией, а в ряде случаев — изменением температуры, облучением или освещением диэлектрика. Как видно из классификационной схемы, приведенной на рис. 3.1, электрическая поляризация в диэлектриках может существовать и в отсутствие каких-либо внешних воздействий.

Подробнее эти механизмы поляризации рассмотрены в гл. 5 и 6 в связи с различными применениями диэлектриков в электронике. В качестве примера не индуцированной электрическим полем поляризации отметим пьезополяризацию, возникающую в нецентросимметричных диэлектриках при их механической деформации. В пьезоэлектриках механическая деформация приводит к смещению ионов из равновесного положения, при котором возникает электрическая поляризация диэлектрика. Время установления этой «механической» поляризации зависит от электрических и упругих свойств диэлектрика, а также от геометрических размеров образца, который деформируется как целое. Как и при упругой поляризации, возникает возвращающая сила (пропорциональная деформации пьезоэлектрика), которая стремится вернуть образец в равновесное (недеформированное и неполяризованное) состояние. Отметим, что поляризация в этом случае индуди-

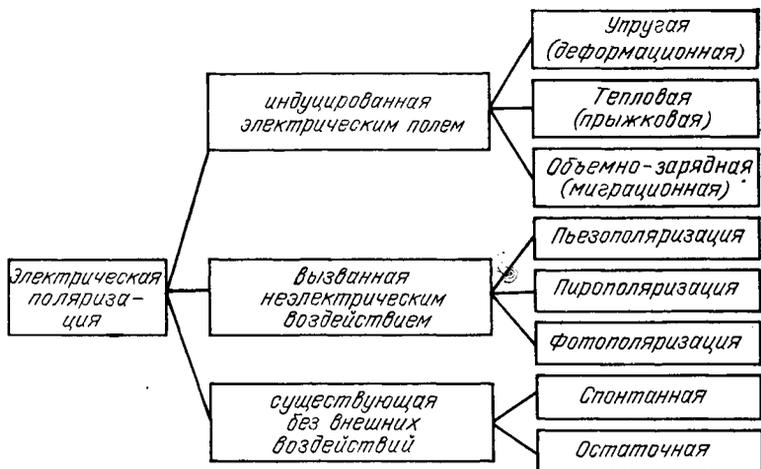


Рис. 3.1. Классификация механизмов поляризации диэлектриков

рована механическим воздействием, в то время как при упругой поляризации поляризация индуцируется электрическим полем.

В качестве примера поляризации, существующей в отсутствие внешних воздействий на диэлектрик, упомянем остаточную поляризацию (см. рис. 3.1). Диэлектрик с такой поляризацией создаст в окружающем пространстве постоянное электрическое поле (подобно тому, как постоянные магниты создают магнитное поле). Такие диэлектрики называют электретами. Поляризованное состояние электрета достигается специальной предварительной обработкой (тепловым, оптическим, механическим, магнитным и электрическим воздействиями), после чего возникает и длительно сохраняется в отсутствие внешних воздействий метастабильное поляризованное состояние. Микромеханизмы остаточной поляризации различны: в ряде случаев эта поляризация обусловлена внедрением в диэлектрик объемного заряда; возможны также различные медленные («замороженные») механизмы миграционной и тепловой поляризации дефектов структуры.

Индукцированную внешним электрическим полем поляризацию наряду с вектором поляризации \mathbf{P} (плотностью электрического дипольного момента) часто описывают вектором электрической индукции \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (3.1)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость, которая связана с диэлектрической восприимчивостью χ простым соотношением $\epsilon = 1 + \chi$. Ниже будут рассмотрены механизмы только индуцированной поляризации, которые определяют диэлектрическую проницаемость. Механизмы поляризации, не обус-

ловленные внешним электрическим полем описываются в последующем в гл. 5 и 6.

Рассмотрим последовательно несколько простых механизмов упругой и тепловой поляризации.

Электронная упругая поляризация. Поскольку масса ядер в 10^3 — 10^5 раз больше массы электронов в атоме, то во внешнем электрическом поле реально смещаются одни электроны. Поэтому и поляризация называется электронной, а не атомной или ядерной: в электрическом поле фактически происходит искажение электронного облака относительно ядра (рис. 3.2). При этом преобладающий вклад в поляризацию дают лишь относительно слабо связанные с ядром электроны, находящиеся на внешних оболочках атомов или ионов, в особенности валентные электроны. Они смещаются при воздействии поля в большей степени, чем сильно связанные с ядром электроны глубинных оболочек атома или иона.

Для электронной упругой поляризации важными являются следующие особенности. Во-первых, этот механизм поляризации является наиболее общим, так как деформация электронных оболочек атомов или ионов в электрическом поле происходит во всех без исключения диэлектриках. Во-вторых, это наименее инерционный поляризационный механизм, поскольку масса электронов много меньше, чем эффективная масса других частиц, участвующих в процессе поляризации (ионов или молекулярных диполей). Быстрое установление электронной поляризации позволяет выделить экспериментально ее вклад из статической диэлектрической проницаемости того или иного диэлектрика. Этот вклад соответствует $\epsilon_{эл} = n^2$, где n — коэффициент оптического преломления.

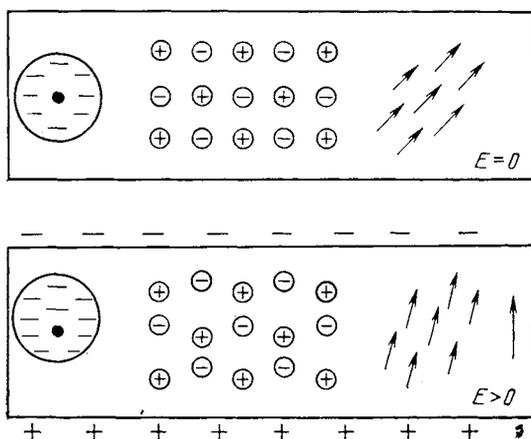


Рис. 3.2. Модельные представления об элементарных механизмах упругой поляризации (смещение электронной оболочки атома при $E>0$, смещение ионов в решетке ионного кристалла, изменение ориентации упруго связанных диполей во внешнем поле)

Из уравнения Максвелла, правда, следует, что $n = \sqrt{\epsilon\mu}$, где μ — магнитная проницаемость, но на оптических частотах для всех веществ $\mu \approx 1$.

Время установления процессов электронной упругой поляризации оценивается интервалом 10^{-16} — 10^{-17} с. Частота электромагнитных волн в оптическом диапазоне $\nu \approx 10^{15}$ Гц, причем $\nu = \omega/2\pi$, а время установления поляризации $\tau = 1/\omega$. Следовательно, запаздывание электронной поляризации, т. е. дисперсия $\epsilon_{эл}$, должно происходить на более высоких частотах, чем оптические, т. е. в ультрафиолетовой области спектра (10^{16} — 10^{17} Гц).

Для диэлектриков, в которых преобладает электронная поляризация (из твердых диэлектриков это ковалентные молекулярные кристаллы), характерны малая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и исключительно малая величина диэлектрических потерь на высоких частотах. Эти диэлектрики отличаются также малым поглощением не только в оптической, но и в инфракрасной области спектра.

Ионная упругая поляризация. Ионы, представляющие собой электрически заряженные частицы, так же как и электроны, смещаются в электрическом поле из равновесного положения, что приводит к индуцированному электрическому дипольному моменту. При малом смещении иона возникает упругая возвращающая сила, которая после выключения поля возвращает систему ионов в невозмущенное положение. Ионная упругая поляризация имеет следующие особенности.

Прежде всего, этот вид поляризации уже не является универсальным для всех диэлектриков (как электронный), а характерен лишь для тех диэлектриков, в которых выражен ионный характер связи в кристаллической решетке. Типичными представителями диэлектриков, где ионная поляризация играет большую роль, являются ШГК.

Вторая важная особенность ионной поляризации заключается в том, что время установления этого механизма значительно больше, чем время установления электронной поляризации. Это объясняется большей величиной эффективной массы смещающихся в электрическом поле ионов по сравнению с массой электронов. Однако время установления ионной поляризации все же гораздо меньше, чем тепловой и объемно-зарядной поляризации диэлектриков. Используя это обстоятельство, можно найти из эксперимента вклад ионной поляризации в диэлектрическую проницаемость того или иного диэлектрика, т. е. $\epsilon_{ион}$.

Время установления ионной поляризации $\tau_{ион}$ обычно составляет 10^{-14} — 10^{-15} с, что соответствует собственной частоте колебаний упруго связанных ионов 10^{13} — 10^{14} Гц (лишь в ионных параэлектриках эта частота понижена до 10^{12} — 10^{11} Гц в связи с близостью фазового перехода, см. § 4.2). Дисперсия $\epsilon_{ион}$ должна происходить, таким образом, в инфракрасном диапазоне частот. В области сверхвысоких частот, например при 10^{10} — 10^{11} Гц, ион-

ная поляризация успевает устанавливаться полностью, в то время как тепловая и тем более объемно-зарядная поляризация запаздывают. Следовательно, $\epsilon_{\text{ион}} = \epsilon_{\text{СВЧ}} - \epsilon_{\text{опт}}$.

Характеристическая частота процессов установления ионной упругой поляризации определяется во всех случаях собственной частотой колебаний ионов или атомов и лежит в инфракрасном диапазоне электромагнитных волн. Поэтому с общей точки зрения ионную упругую поляризацию называют «инфракрасной», в то время как электронная упругая поляризация классифицируется как «оптическая». Поскольку характеристическая частота оптической поляризации в тысячи раз выше, чем частота инфракрасной, то эти виды поляризации могут рассматриваться (в первом приближении) как независимые друг от друга процессы: поляризуемости складываются линейно без взаимного искажения. Разумеется, это справедливо лишь в слабых электрических полях, когда колебания гармонические, т. е. если диэлектрик является линейным. Обобщенная модель инфракрасной поляризации включает в себя как модели «жесткого» и «мягкого» иона, так и встречающуюся в литературе модель атомной поляризации. Отметим, что и дипольная упругая поляризация приводит к диэлектрической дисперсии в инфракрасном диапазоне частот, поэтому для определения механизма поляризации требуются сведения о структуре диэлектрика.

Дипольная упругая поляризация. Многие молекулы обладают собственным электрическим моментом, т. е. поляризованы в отсутствие электрического поля, и представляют собой диполи. Простейшими диполями являются, например, несимметричные двухатомные молекулы. Они образуются из атомов, обладающих разным сродством к электронам (разной электроотрицательностью), вследствие чего в них возникает постоянный электрический дипольный момент. Например, в молекуле воды H_2O угол между связями водород—кислород равен не 180° , как в связи $\text{O}-\text{C}-\text{O}$, а 104° . Поэтому образуется электрический дипольный момент $p_0 = 1,85$ Д. Несимметричное (пирамидальное) строение имеет также молекула аммиака NH_3 , ее электрический дипольный момент равен $1,46$ Д.

В газах и жидкостях, а также в некоторых твердых диэлектриках (таких, как лед) полярные молекулы могут изменять свою ориентацию, участвуя в тепловом хаотическом движении. Поскольку все направления ориентации при отсутствии внешнего электрического поля равновероятны, то результирующая поляризация равна нулю. Включение электрического поля приводит к преимущественной ориентации диполей в направлении приложенного поля. Этот механизм поляризации представляет собой тепловую поляризацию, так как переориентация свободных диполей определяется их тепловым движением.

Упругая дипольная поляризация наблюдается лишь в том случае, когда при вынужденном изменении направления ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникает упругая

возвращающая сила. Для этого механизма поляризации необходимо, чтобы диполи были более или менее жестко связаны. Очевидно, что упругая дипольная поляризация может наблюдаться в жидких кристаллах.

Большинство полярных кристаллов обладает весьма сложной структурой, и выделять в такой структуре отдельные диполи было бы не совсем правильно (можно говорить лишь о «дипольных мотивах» в той или иной структуре кристалла). В полярных кристаллах существует важный элемент симметрии — полярная ось, которая характеризует направление спонтанной поляризации. Следовательно, упругая дипольная поляризация может наблюдаться в пирозлектриках. Принципиально возможно также существование антипирозлектриков, в которых поляризация соседних кристаллических ячеек ориентирована противоположно, так что суммарная спонтанная поляризация равна нулю. Очевидно, что при этом также возможен небольшой упругий поворот диполей из положения равновесия во внешнем электрическом поле (см. рис. 3.2).

Дипольная поляризация, обусловленная тепловым движением. Механизм тепловой ориентации диполей был предложен Дебаем для объяснения высокой диэлектрической проницаемости воды и других полярных жидких диэлектриков. При 300 К на низкой частоте для воды $\epsilon \approx 80$, в то время как на высокой частоте $\epsilon_{эл} = n^2 = 1,77$. Такое различие в ϵ на разных частотах объясняется запаздыванием ориентации полярных молекул во внешнем электрическом поле при частотах выше 10^9 — 10^{10} Гц. Когда внешнее электрическое поле отсутствует ($E=0$), диполи ориентированы хаотично и поляризованность $P=0$. Если $E>0$, то в процессе теплового хаотического движения часть диполей ориентируется по полю, вследствие чего появляется новое равновесное состояние — поляризованное. Это равновесие является термодинамическим: за счет тепловых движений (колебаний, вращений) диполи приобретают благоприятную ориентацию, но те же тепловые колебания препятствуют ориентации всех диполей в электрическом поле. Чем выше напряженность электрического поля, тем большая часть диполей в единице объема ориентирована и тем выше поляризованность. В среднем электрический дипольный момент в расчете на одну молекулу пропорционален напряженности электрического поля (если поля не слишком велики): $p = \alpha_{д.т} F$, где $\alpha_{д.т}$ — поляризуемость дипольной тепловой поляризации; F — микроскопическое электрическое поле.

В полярных газах поворот диполей происходит свободно. В жидких диэлектриках взаимодействие диполя с окружающими молекулами несколько препятствует процессам переориентации, что проявляется как «трение», или вязкость. В полярных кристаллах возможность дипольной переориентации существенно ограничена: обычно имеется только определенное число устойчивых ориентаций, разделенных потенциальными барьерами. В этом случае при отсутствии электрического поля диполи ориентирова-

ны равномерно по всем разрешенным направлениям, а приложение электрического поля повышает вероятность их ориентации в благоприятном направлении. Переориентация диполей не сводится к механическому вращению гантелеподобной полярной молекулы; в действительности такая ориентация (в особенности в твердых диэлектриках) может означать, например, перераспределение электронной плотности в молекуле или перескоки протонов между потенциальными минимумами вдоль линии водородной связи и т. п.

Время релаксации дипольной тепловой поляризации экспоненциально зависит от температуры, уменьшаясь при нагревании диэлектрика. При нормальных условиях (300 К) для различных диэлектриков, обладающих такой поляризацией, время релаксации обычно составляет 10^{-4} — 10^{-10} с. Это означает, что дисперсионная частота для тепловой поляризации лежит в диапазоне радиочастот.

Поляризуемости различных механизмов $p = \alpha F$, показывающие связь индуцированного элементарного дипольного момента p с напряженностью электрического поля F , могут быть вычислены из микроскопических параметров: элементарного дипольного момента p_0 , ионных радиусов r_i или радиуса электронной орбиты r_e , расстояния перескока иона δ , заряда электрона e или иона q (табл. 3.2).

В отличие от формул, характеризующих различного вида упругую поляризацию, в выражение для $\alpha_{д.т}$ входит температура. Уменьшение поляризуемости при повышении T означает, что тепловое хаотическое движение молекул препятствует ориентации диполей во внешнем электрическом поле.

Электронная поляризация, обусловленная тепловым движением. Этот механизм поляризации характерен для твердых диэлектриков. Предположим, что в окрестности определенного рода структурных дефектов в диэлектрике имеются слабо связанные электроны (или электронные дырки), которые могут находиться в двух или нескольких эквивалентных позициях — «ловушках», разделенных потенциальным барьером. Обычно эти электроны захвачены дефектами кристалла или примесными ионами. Такие центры являются местами нерегулярного распределения электрического заряда в кристаллической решетке твердого диэлектрика.

Согласно Фрелиху захваченные вакансиями электроны (дырки) могут привести к тепловой поляризации лишь в том случае, когда основное

Таблица 3.2. Поляризуемости различных элементарных механизмов [9]

Механизм поляризации	Электронная	Ионная	Дипольная
Упругий (деформационный)	r_e^3	$\frac{(r_+ + r_-)^3}{n - 1}$	$\frac{p_0^2}{ U_0 }$
Тепловой (релаксационный)	$\frac{e^2 \delta^2}{12kT}$	$\frac{q^2 \delta^2}{12kT}$	$\frac{p_0^2}{3kT}$

состояние этих электронов является вырожденным, причем комбинации вырожденных волновых функций могут дать дипольные моменты. При отсутствии электрического поля под влиянием тепловых флуктуаций электрон или дырка последовательно переходят из одного вероятного местоположения в другое. Очевидно, что эти хаотические перемещения не приводят к поляризации, если $E=0$. Приложенное внешнее электрическое поле стимулирует «униполярность» таких переходов и приводит к появлению индуцированного внешним полем электрического дипольного момента в объеме диэлектрика, т. е. к поляризации [9].

Время релаксации для данного механизма поляризации при 300 К обычно достаточно велико (10^{-2} — 10^{-7} с). Тепловая электронная поляризация играет существенную роль при объяснении свойств технически важных диэлектриков — рутила TiO_2 , перовскита CaTiO_3 и подобных им сложных окислов титана, циркония, ниобия, тантала, свинца, церия, висмута. Для этих веществ, находящихся, как правило, в поликристаллическом состоянии, характерна высокая концентрация дефектов кристаллической структуры. В процессе синтеза керамики из смеси оксидов применяется высокотемпературный обжиг, при котором весьма вероятным является образование анионных вакансий — отсутствие ионов кислорода. Электрическая компенсация этих дефектов происходит благодаря понижению валентности катионов, расположенных вблизи анионной вакансии (рис. 3.3). Таким образом, создаются условия для электронного обмена между соседними с вакансией катионами, что и приводит к поляризации (поле E направлено вдоль оси x).

Даже в тех случаях, когда концентрация дефектов в кристалле не слишком велика, относительный вклад данного механизма поляризации в величину ϵ может оказаться достаточно большим

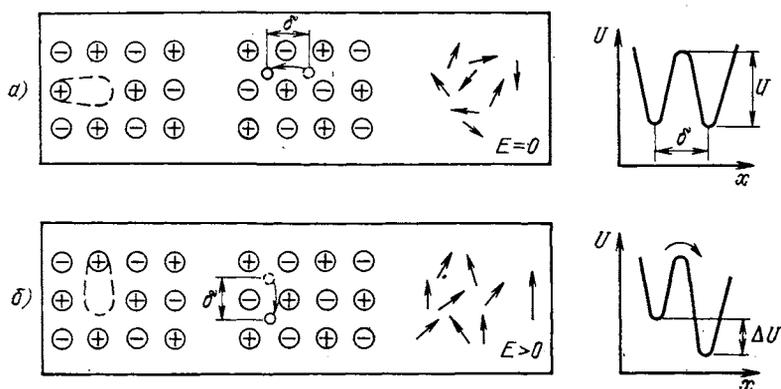


Рис. 3.3. Элементарные представления о механизмах тепловой поляризации: a — в отсутствие поля электронные перескоки в область анионной вакансии и ионные перескоки по междоузлиям, а также ориентация диполей хаотичны, энергетические барьеры эквивалентны; b — во внешнем поле тепловые перебросы электронов, ионов, диполей приобретают направленность, а барьер становится асимметричным

из-за весьма высокой поляризуемости электронов, расположенных вблизи дефектов. Волновые функции таких «полусвободных» электронов «размазаны» в достаточно большом пространстве в окрестности вакансии. Чтобы понять причину этой высокой поляризуемости, вспомним, что при упругой поляризации $\alpha_{\text{эл}}$ пропорциональна кубу радиуса электронной орбиты (см. табл. 3.2).

Большое время релаксации, наблюдаемое при электронной поляризации, обусловленной тепловым движением, говорит о том, что эффективная масса электронов и дырок оказывается чрезвычайно большой. Обычно большое значение эффективной массы электрона свидетельствует о том, что он находится в полярном состоянии. Как правило, это состояние электронов и дырок появляется в диэлектриках с высокой инфракрасной поляризуемостью, в которых разность $\epsilon_{\text{ИК}} - \epsilon_{\text{опт}}$ оказывается значительной.

С электронной поляризацией, обусловленной тепловым движением, связан довольно широкий круг процессов, происходящих в твердых диэлектриках: фотодиэлектрический эффект в кристаллах люминесцирующих широкозонных полупроводников; диэлектрическая релаксация, обусловленная наличием центров окрашивания в ионных кристаллах, диэлектрическая релаксация электронов, захваченных донорными центрами в оксидных полупроводниках; наконец, существенное повышение на низких частотах диэлектрической проницаемости в поликристаллических веществах типа рутила, перовскита или стронций-висмут титаната (СВТ). Последний из перечисленных диэлектриков находит важное техническое применение.

Ионная тепловая поляризация. Механизм этой поляризации детально описан в монографии Сканави [1]. Ионная тепловая поляризация возможна только в твердых диэлектриках и преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры: в стеклах, ситаллах и диэлектрической керамике. Концентрация дефектов кристаллической структуры в этих диэлектриках чрезвычайно велика: в керамике и ситаллах — на границах кристаллов, в стеклах же вообще нарушается «дальний порядок» в расположении атомов. Однако тепловая ионная поляризация возможна и в монокристаллах — в окрестности структурных дефектов.

Ионы, находящиеся в междоузлиях, а также ионные вакансии (дырки) могут изменять свое местоположение под влиянием тепловых флуктуаций. При этих перемещениях, обычно ограниченных структурными дефектами, например дислокациями, ионы преодолевают потенциальные барьеры и некоторое время задерживаются в новых положениях. При отсутствии внешнего электрического поля такое перемещение заряженных частиц является неупорядоченным, случайным и не приводит к макроскопической поляризации. Внешнее электрическое поле вносит такие изменения в распределение ионов по дефектным местам кристаллической решетки, что возникает индуцированная электрическим полем поляризация.

Время релаксации этого вида поляризации зависит от температуры, от особенностей структуры диэлектрика и от типа релаксирующих дефектов (примесей). При 300 К, как правило, $\tau = 10^{-4} - 10^{-8}$ с. Поэтому тепловая поляризация может являться основной причиной диэлектрических потерь на радиочастотах для таких распространенных диэлектриков, как керамика, стекла и ситаллы.

В достаточно сильных электрических полях должны проявляться нелинейные свойства любого поляризационного механизма. Ионная поляризация в этом смысле не является исключением. Нелинейность должна возникать в тех случаях, когда сильное электрическое поле само вызывает переброс ионов через потенциальный барьер U (см. рис. 3.3). В слабых полях этот переброс осуществляется за счет тепловых флуктуаций, а электрическое поле лишь изменяет вероятность перебросов.

Нелинейная поляризуемость для ионной тепловой поляризации, например, определяется аналитически [9]:

$$\alpha_{и.т} = \frac{q\delta}{6F} \operatorname{th} \frac{\Delta U}{kT}, \quad (3.2)$$

где ΔU — изменение потенциального барьера для преодолевающего его иона при включении электрического поля.

Время релаксации также зависит от напряженности электрического поля:

$$\tau = \tau_0 \operatorname{th}^{-1} \frac{\Delta U}{kT} = \tau_0 \left[1 - \frac{1}{8} \left(\frac{q\delta F}{kT} \right)^2 + \dots \right]. \quad (3.3)$$

Отсюда следует, что в сильном электрическом поле, когда возникают вынужденные полем перебросы ионов, тепловая (прыжковая) поляризация устанавливается несколько быстрее.

3.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Диэлектрические потери, характеризующие превращение части электрической энергии в тепловую, являются важным электрофизическим параметром диэлектрика. Величина этих потерь, а также зависимость их от частоты и температуры свидетельствуют о тех или иных особенностях механизма поляризации. Диэлектрические потери обычно в значительной степени изменяются при введении в диэлектрик различного рода примесей. В твердых диэлектриках в зависимости от концентрации примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки и сотни раз, в то время как изменение величины ϵ может быть сравнительно небольшим. Таким образом, диэлектрические потери являются чувствительным индикатором изменения структуры диэлектрика. Изучение диэлектрических потерь и их зависимости от дефектов структуры диэлектрика и различных факторов (температуры, напряженности и частоты электрическо-

го поля и др.) представляет значительный интерес для современной техники и физики диэлектриков.

Тангенс угла диэлектрических потерь. Наиболее часто величина диэлектрических потерь характеризуется тангенсом угла потерь $\operatorname{tg} \delta$. Используется также представление о комплексной диэлектрической проницаемости, что является особенно удобным для описания зависимости диэлектрических потерь от частоты: $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$, где $\epsilon' = \epsilon$; ϵ'' — коэффициент потерь. Как известно, потери энергии в электротехнике обычно описываются углом φ . На векторной круговой диаграмме — это угол между векторами напряжения и тока (рис. 3.4). Но при описании потерь диэлектриков эта характеристика неудобна, так как угол φ обычно мало отличается от $\pi/2$. Поэтому диэлектрические потери принято характеризовать углом δ , дополняющим φ до $\pi/2$. Тангенс угла потерь численно равен отношению тока проводимости j_a к току смещения j_r . Так же как и ϵ , $\operatorname{tg} \delta$ является макроскопической характеристикой диэлектрика. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры, частоты электрического поля и других параметров является такой же важной характеристикой диэлектриков, как и соответствующие зависимости диэлектрической проницаемости. Заметим, что введение $\operatorname{tg} \delta$ в качестве характеристики потерь имеет физический смысл лишь в переменном синусоидальном электрическом поле.

В электронных схемах диэлектрик часто используется в качестве электрического конденсатора, который удобно представлять в виде идеальных емкостей и резисторов, имитирующих диэлектрические потери. Несколько таких эквивалентных схем замещения представлено на рис. 3.5. Свойства такого диэлектрика, в котором $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается с ростом частоты, описывает параллель-

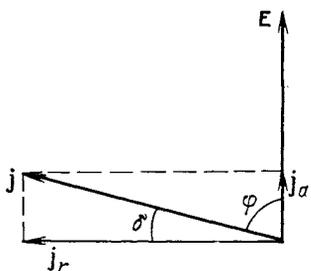


Рис. 3.4. Диаграмма, характеризующая $\operatorname{tg} \delta$

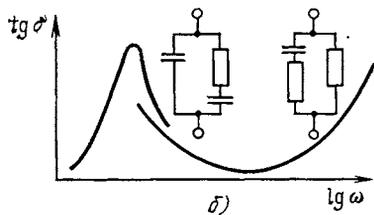
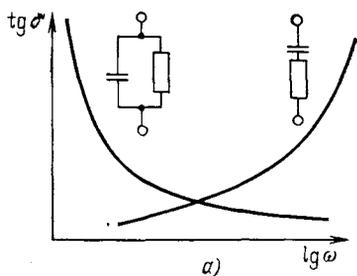


Рис. 3.5. Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для различных схем замещения диэлектрика с потерями

ная схема замещения. Этот случай характеризует потери, обусловленные электропроводностью. Напротив, возрастанию $\operatorname{tg} \delta$ пропорционально частоте соответствует последовательная схема замещения диэлектрика с потерями. Соответствующие зависимости приведены на рис. 3.5,а, где использован полулогарифмический масштаб, обычный для изображения частотных характеристик.

Таким образом, выбор той или иной схемы замещения при описании свойств диэлектрика предопределяется его частотными характеристиками. Во многих диэлектриках имеет место более сложная, чем на рис. 3.5,а, частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$. Усложняя схему замещения — комбинируя различные соединения C и R (рис. 3.5,б), — можно получить практически полное совпадение характеристики схемы замещения и реально наблюдаемой зависимости $\operatorname{tg} \delta(\omega)$.

Микроскопические механизмы потерь в диэлектрике могут быть различными (рис. 3.6). Наиболее простым механизмом потерь представляется рассеяние носителей заряда, участвующих в электропроводности. Этот механизм в той или иной мере имеет место во всех диэлектриках — в газах, жидкостях и кристаллах. Рассеяние носителей заряда при соударениях с атомами и молекулами (в неупорядоченных средах) и их рассеяние на колебаниях решетки и дефектах (в кристаллах) являются самым важным механизмом превращения электрической энергии в тепловую в проводниках и полупроводниках.

Специфическим механизмом потерь в диэлектриках представляются поляризационные потери, так как поляризация диэлектри-

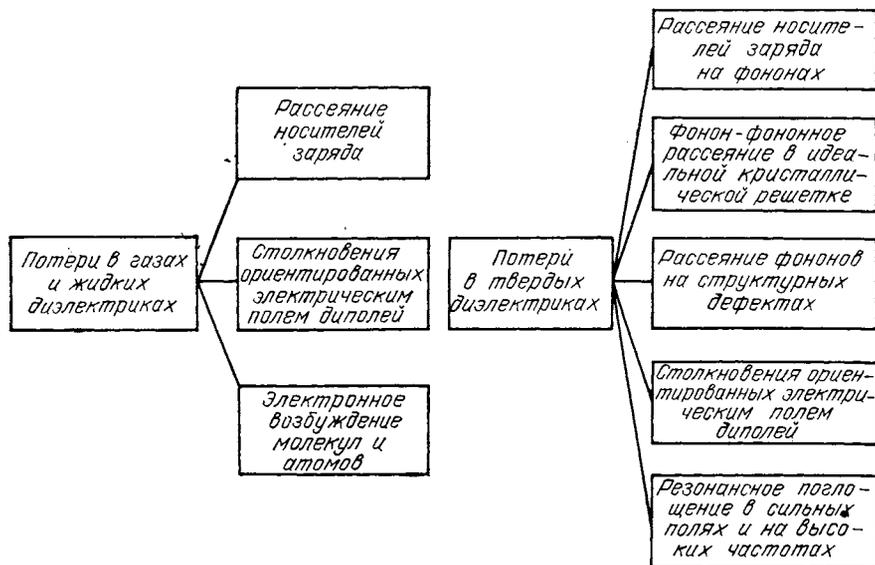


Рис. 3.6. Механизмы поглощения электрической энергии в диэлектриках

ка в переменном электрическом поле всегда сопровождается диссипацией электрической энергии, поскольку всякий нестационарный процесс в реальном веществе всегда в той или иной мере термодинамически необратим. При некоторых частотах, правда, поляризационные потери могут быть очень малы, но все же они не равны нулю.

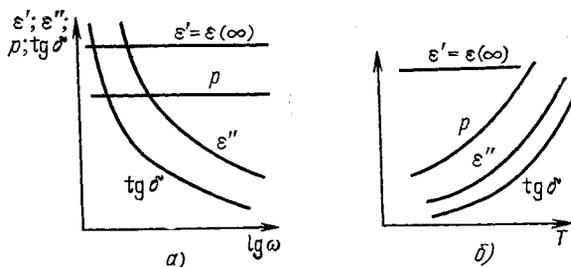
Механизмы диэлектрических потерь, возникающих в переменном электрическом поле, могут быть конкретизированы лишь при изучении динамических свойств электрического отклика (поляризации и электропроводности). При этом необходимо учитывать кинетические свойства молекул и атомов диэлектрика.

Рассеяние носителей заряда. При направленном перемещении электрических зарядов во внешнем электрическом поле (дрейфе или диффузии) носители заряда на пути свободного пробега приобретают от электрического поля энергию. Эта энергия тратится при «соударениях» — взаимодействиях с молекулами и атомами вещества, которые находятся в состоянии теплового движения. Отдавая энергию при соударении, носитель заряда повышает интенсивность хаотического движения частиц вещества, следовательно, повышает температуру диэлектрика. По этой причине электропроводность увеличивает ϵ'' , $\operatorname{tg} \delta$ и p (мощность рассеяния энергии) диэлектрика, которые зависят от плотности протекающего через диэлектрик активного тока. Соответствующие формулы приведены в табл. 3.3. Из них следует, что электропроводность сказывается на величине $\operatorname{tg} \delta$ и на коэффициенте потерь ϵ'' главным образом при низких частотах: оба эти параметра убывают с частотой как $1/\omega$. Удельная мощность потерь в этом случае сводится к мощности потерь при постоянном напряжении ($p = \sigma E^2$). Таким образом, снижение с частотой ϵ'' и $\operatorname{tg} \delta$ не означа-

Таблица 3.3. Параметры, характеризующие диэлектрические потери при

Механизм	$\epsilon'(\omega)$	$\epsilon''(\omega)$
Безынерционная электропроводность	$\epsilon(\infty) = \epsilon$	$\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$
Тепловая поляризация (модель релаксатора)	$\epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2}$	$\frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$
Упругая поляризация (модель осциллятора)	$\epsilon(\infty) + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$	$\frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \Gamma \frac{\omega}{\omega_0}}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \right]^2 + \Gamma^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2}$

Рис. 3.7. Частотная (а) и температурная (б) зависимости основных параметров диэлектрика, в которых преобладают потери проводимости



ет уменьшения тепловыделения в диэлектрике с частотой, так как p пропорционально ω .

Частотные характеристики рассмотренных параметров приведены на рис. 3.7,а. Диэлектрическая проницаемость, определяемая (в том случае, когда нет других механизмов поглощения, кроме электропроводности) только быстрыми процессами поляризации ($\epsilon = \epsilon(\infty)$), не зависит от частоты. Как $\text{tg } \delta$, так и ϵ'' с ростом частоты снижаются, однако величина p остается постоянной.

Температурные зависимости этих параметров в случае, когда преобладает электропроводность, приводятся на рис. 3.7,б. Все они экспоненциально возрастают с температурой, поскольку по этому закону изменяется с температурой проводимость (см. § 2.1). Видно, что электропроводность дает значительный вклад в $\text{tg } \delta$ и ϵ'' при высоких температурах и при низких частотах. При низких температурах и весьма высоких частотах вкладом электропроводности в диэлектрические потери можно пренебречь.

Диэлектрические потери при тепловой поляризации. Тепловая поляризация по сути дела сводится к электродиффузии, при которой заряды (или диполи) накапливаются в локализованных со-

электропроводности и различных механизмах поляризации

$\text{tg } \delta(\omega)$	$p(\omega)$	$\epsilon''_{\text{макс}}(\omega)$
$\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon \omega}$	$E^2 \omega \epsilon_0 \epsilon \text{tg } \delta = \sigma E^2$	—
$\frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)] \omega \tau}{\epsilon(0) - \epsilon(\infty) \omega^2 \tau^2}$	$\epsilon_0 \epsilon'' \omega E^2$	$\frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{2}$ ($\omega = 1/\tau$)
$\Gamma \frac{\omega}{\omega_0} \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}$ ($\omega \ll \omega_0$)	$\epsilon_0 \epsilon'' \omega E^2$	$\frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\Gamma(1 - \Gamma^2/6)}$ ($\Gamma < 1$)

стояниях (переориентируются). Обусловленная тепловым движением поляризация устанавливается сравнительно медленно. Время релаксации зависит от температуры и в нормальных условиях (при 300 К) обычно находится в пределах 10^{-3} — 10^{-10} с. Таким образом, частота молекулярных релаксационных процессов диэлектриков может находиться в диапазоне, в котором диэлектрики используются в электронике и электротехнике (50 Гц — 10 ГГц). Поэтому именно тепловая поляризация приводит к нежелательным диэлектрическим потерям в большинстве случаев технического использования диэлектриков. Миграционная (объемно-зарядная) поляризация представляет собой более медленный механизм и приводит к нестабильности $\epsilon(\omega, T)$ и потерям на инфранизких частотах (10^{-3} Гц — 10^2 Гц).

Как релаксационная, так и миграционная поляризация дают диэлектрический вклад, который зависит от частоты и описывается уравнением Дебая

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.4)$$

где $\epsilon(0)$ и $\epsilon(\infty)$ — диэлектрические проницаемости соответственно при низкой и высокой частотах (по сравнению с частотой дисперсии $\omega = \omega_{\text{рел}} = 1/\tau$). В табл. 3.3 приведены основные параметры, характеризующие релаксационные потери. Используем их для анализа частотной зависимости ϵ' , ϵ'' и $\text{tg } \delta$. При низкой частоте $\epsilon' = \epsilon(0)$, а при высокой $\epsilon'' = \epsilon(\infty)$. На частоте $\omega = 1/\tau$ диэлектрический вклад $\epsilon_{\tau} = \epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ снижается вдвое (рис. 3.8, а). При отсутствии электропроводности $\epsilon'' = 0$ как при низких частотах (когда $\omega \rightarrow 0$), так и при высоких (когда $\omega \rightarrow \infty$). Легко показать, что $\epsilon''(\omega)$ имеет максимум на частоте $\omega = 1/\tau$, т. е. при той частоте, когда вклад $\epsilon_{\text{рел}}$ снижается вдвое (рис. 3.8, б).

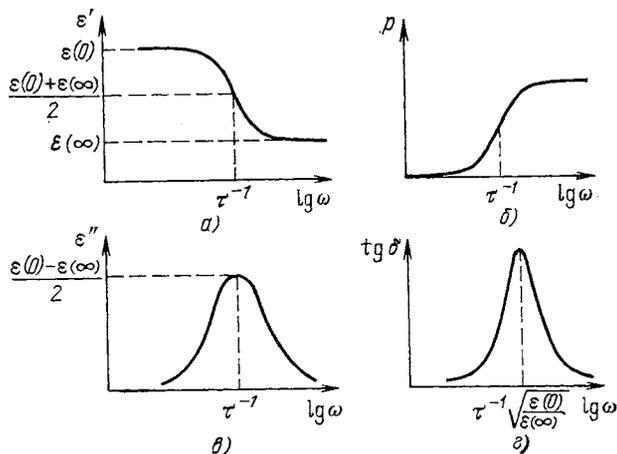


Рис. 3.8. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а), плотности поглощенной энергии (б), коэффициента потерь (в) и тангенса угла потерь (г) диэлектрика, в котором преобладают тепловые механизмы поляризации

Частотная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ также характеризуется максимумом:

$$\operatorname{tg} \delta_{\max} = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{2\sqrt{\varepsilon(0)\varepsilon(\infty)}}; \quad \omega_{\operatorname{tg} \delta_{\max}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)}}. \quad (3.5)$$

Этот максимум наблюдается на частоте, несколько большей, чем максимум ε'' (см. рис. 3.8,а). Из формулы для мощности диэлектрических потерь p при релаксационной поляризации (см. табл. 3.3) следует, что при низких частотах, когда релаксационная поляризация успевает установиться во времени, диэлектрические потери практически не проявляются. При $\omega = 1/\tau$ $p = 0,5 gE^2$, где $g = \sigma_{\tau}/\varepsilon_0$ — реактивная проводимость. При высоких частотах, когда $\omega\tau \gg 1$, потери достигают максимального значения, равно gE^2 , и далее от частоты не зависят (рис. 3.8,б). Таким образом, хотя релаксационная поляризация запаздывает и уже не дает диэлектрического вклада, удельная мощность потерь от релаксационных процессов остается максимальной. Поэтому, например, при разработке высокочастотных и СВЧ-диэлектриков (см. § 3.4) примеси и дефекты структуры, дающие низкочастотную релаксацию, крайне нежелательны, поскольку они, не влияя заметным образом на величину ε , существенно повышают потери.

Температурные зависимости ε и $\operatorname{tg} \delta$ при релаксационной поляризации также характеризуются максимумами [9]. Экспериментальные данные о зависимостях $\operatorname{tg} \delta(T)$ и $\varepsilon(T)$ могут служить основанием для определения высоты потенциального барьера U , преодолеваемого релаксирующими частицами (ионами, диполями или электронами) в процессе электродиффузии.

Для расчета U достаточно определить температуры T_1 и T_2 при двух значениях частоты ω_1 и ω_2 , где имеют место максимумы потерь:

$$U = \frac{kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (3.6)$$

Теория релаксационной поляризации хорошо подтверждается экспериментально.

Диэлектрические потери при упругой поляризации. Когда электрическое поле упруго смещает электроны в атоме, ионы в кристалле или жестко связанные диполи, возникает возвращающая сила, пропорциональная смещению частиц из равновесного положения. Отклонившиеся от равновесия частицы могут совершать колебания вокруг нового равновесного состояния. Поэтому динамические свойства упругой поляризации описываются уравнением гармонического осциллятора, где диэлектрические потери учитываются введением коэффициента затухания.

Дисперсия ε при упругой поляризации характеризуется формулой Лорентца

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 - (\omega/\omega_0)^2 + i\Gamma(\omega/\omega_0)}, \quad (3.7)$$

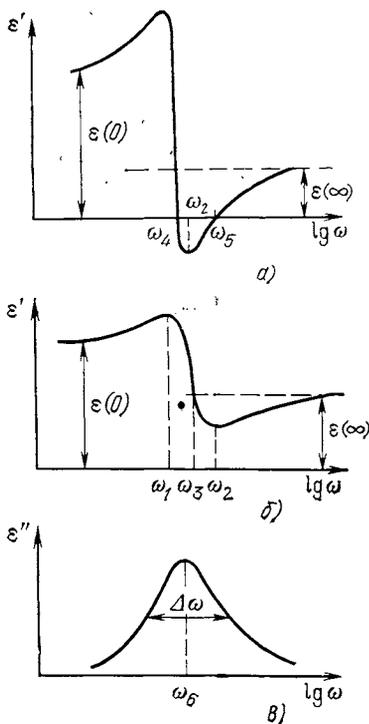


Рис. 3.9. Частотная зависимость ϵ' при разных затуханиях (а, б) и коэффициента потерь ϵ'' (в) диэлектрика с резонансной поляризацией при различных параметрах эквивалентного осциллятора

где $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ — собственная частота осциллятора (c — упругая постоянная, m — масса колеблющегося заряда q); $\epsilon_{\text{осц}} = \epsilon(0) - \epsilon(\infty) = = nq^2/\epsilon_0 c$ — диэлектрический вклад n осцилляторов; $\Gamma = \lambda/\omega_0$ — относительное затухание (λ — константа «трения», возникающего при механизмах рассеяния, перечисленных на рис. 3.6).

Параметры осцилляторного диэлектрического поглощения и дисперсии приведены в табл. 3.3. На рис. 3.9 показаны частотные зависимости ϵ' и ϵ'' затухающего осциллятора. Величина $\epsilon''(\omega)$ всегда выше нуля, в то время как ϵ' может быть как положительной, так и отрицательной. При $\omega < \omega_0$ ϵ' и ϵ'' возрастают с частотой и в окрестности $\omega \approx \omega_0$ имеют максимум. В дальнейшем частотная зависимость ϵ' и ϵ'' различна.

После достижения максимального значения ϵ' резко понижается и при частоте $\omega = \omega_2$ достигает минимальной величины (рис. 3.9, а). Затем $\epsilon'(\omega)$ опять возрастает, и при $\omega \rightarrow \infty$ $\epsilon' \rightarrow (\infty)$.

Для упругой ионной поляризации кристаллов $\epsilon(\infty) = \epsilon_{\text{опт}}$, т. е. представляет собой оптический вклад электронной поляризации. Для частот, определяющих положение максимума и минимума $\epsilon'(\omega)$, может быть получена формула $\omega_{1,2} = \omega_0 \sqrt{1 \pm \Gamma}$.

Когда затухание мало ($\Gamma \ll 1$), справедливо приближение

$$\omega_{1,2} \approx \omega_0 (1 \pm \Gamma/2).$$

Максимальные и минимальные значения диэлектрической проницаемости при частотах ω_1 и ω_2 соответственно равны

$$\epsilon_{\text{max}}^{\text{min}} = \epsilon(\infty) \pm \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{(2 \mp \Gamma) \Gamma}.$$

Вклад от резонансной поляризации $\epsilon(0) - \epsilon(\infty)$ обращается в нуль, когда частота переменного электрического поля равна собственной частоте осциллятора ω_0 . На рис. 3.9, б эта частота обозначена $\omega_3 = \omega_0$. Может оказаться, что в некотором диапазоне частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ $\epsilon'(\omega) < 0$; этому способствуют большая диэлектрическая сила осциллятора и малое затухание колебаний [9].

На частотной зависимости ϵ'' , как видно на рис. 3.9, в, наблюдается максимум при частоте ω_6 в окрестности резонансной дисперсии. Если затухание весьма мало, то $\omega_6 \approx \omega_0 \approx \omega_3$. Полуширина спектральной линии определяется по разности частот на уровне $\epsilon''/2$. При небольшом затухании $\epsilon_{\max} \approx [\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]/\Gamma$ и полуширина определяется относительным затуханием $\Delta\omega/\omega = \Gamma$. Спектральные исследования, как правило, дают частотную зависимость коэффициента потерь $\epsilon''(\omega)$. Частота ω_6 , при которой имеет место этот максимум, и полуширина кривой $\epsilon''(\omega)$ позволяют определить основные параметры осцилляторной модели ω_0 и Γ . Но приведенные соотношения справедливы только при $\Gamma \ll 1$.

Тангенс угла диэлектрических потерь в случае резонансной поляризации не является удобной характеристикой, так как при изменении знака $\epsilon'(\omega)$ также меняет знак, а в точках нулей этой функции $\operatorname{tg} \delta$ обращается в бесконечность. Поэтому диэлектрическое поглощение при резонансной дисперсии ϵ принято описывать коэффициентом потерь $\epsilon''(\omega)$. Однако в случае исследования диэлектрических потерь вдали от резонансной дисперсии (при $\omega \ll \ll \omega_0$) параметр $\operatorname{tg} \delta$ может быть определен (см. табл. 3.3).

В величину $\operatorname{tg} \delta$ дают вклад различные процессы рассеяния; учет этих вкладов важен при исследовании и разработке СВЧ-диэлектриков с низкими потерями (см. § 3.4). Электрическое поле высокой частоты действует на соседние положительные и отрицательные ионы, смещая их в противоположные направления и возбуждая таким образом поперечные оптические (поляризационные) колебания. аРассеяние энергии этих колебаний стимулируется различными механизмами. Прежде всего, любые дефекты кристалла (дислокации, ионные вакансии, избыточные ионы, границы зерен-кристаллитов) и другие малоподвижные («статические») деформации решетки приводят к так называемому двухфононному взаимодействию — рассеянию оптических фононов на статических полях деформаций. Это — основной механизм СВЧ-потерь в реальных ионных кристаллах, содержащих структурные дефекты. Однако это далеко не единственный механизм высокочастотных потерь: диэлектрическое поглощение возможно и в идеальных кристаллах за счет фонон-фононных взаимодействий. Эти взаимодействия обусловлены ангармонизмом колебаний кристаллической решетки. В зависимости от конкретной структуры и от симметрии могут преобладать трехфононные или четырехфононные процессы [9].

Трехфононные взаимодействия возникают при кубической ангармоничности колебаний. При этом два фонона — по одному из двух различных оптических мод колебаний — порождают фонон в третьей (акустической) моде или один из оптических фононов распадается на два акустических. Обычно поперечная низкочастотная мода колебаний взаимодействует с двумя высокочастотными модами, принадлежащими к одной поляризационной ветви.

3.3. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кристаллы и поликристаллы — важнейшие материалы электронной техники: именно они используются во многих современных акустических, электронных и оптических приборах (см. гл. 5—7). В отличие от типичных полупроводников, в которых преобладает ковалентная связь атомов, кристаллические диэлектрики, в том числе пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрики, характеризуются главным образом ионной связью (хотя во многих случаях в них нельзя пренебрегать и другими видами связей [9]).

В диэлектрических кристаллах весьма общие механизмы индуцированной поляризации, перечисленные ранее в связи с рис. 3.1, могут быть конкретизированы (рис. 3.10). При этом упругое смещение структурных единиц кристалла обуславливает оптическую, инфракрасную и электромеханическую поляризации. Их объединяет упругая возвращающая сила, которая возникает как отклик на поляризующее внешнее воздействие и приводит (в соответствии с моделью дисперсионного осциллятора, см. § 3.3) к резонансной дисперсии диэлектрического вклада (рис. 3.11). Наиболее высокочастотной при этом является дисперсия оптического вклада $\Delta\epsilon_{\text{опт}}$, а самой низкочастотной — дисперсия электромеханического (пьезоэлектрического) вклада $\Delta\epsilon_{\text{эм}}$, частота и затухание которого зависят не только от электрических и упругих свойств кристалла, но и от его геометрических размеров, формы и контактов с окружающей средой.

Тепловые прыжки полярных структурных единиц кристалла (см. рис. 3.3) представлены по этой классификации моделями не взаимодействующих полярных дефектов (рассмотренных ранее в § 3.1 как $\alpha_{\text{э.т}}$, $\alpha_{\text{и.т}}$ и $\alpha_{\text{д.т}}$), слабо взаимодействующих дефектов структуры (приводящих при низких температурах

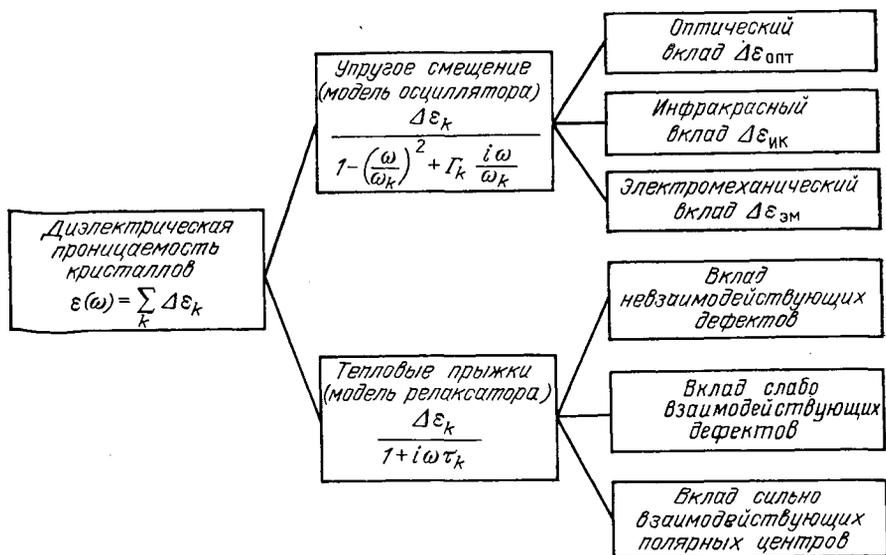


Рис. 3.10. Классификация диэлектрических вкладов различных механизмов поляризации кристаллов

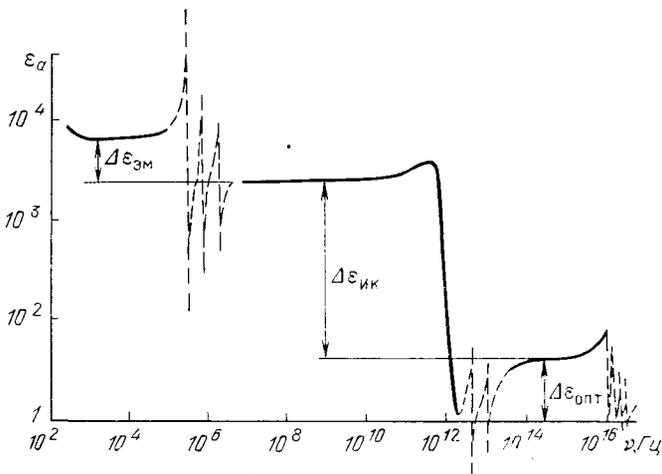


Рис. 3.11. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости однодоменного монокристалла титаната бария при 300 К (в тетрагональной фазе)

к дипольным стеклам) и сильно взаимодействующих диполей, обуславливающих, в частности, фазовый переход типа порядок — беспорядок (см. § 4.2). Во всех перечисленных случаях дисперсия $\varepsilon(\omega)$ носит релаксационный характер и близка к дебаевской зависимости (см. рис. 3.8,а, табл. 3.3).

В данном параграфе рассмотрим лишь некоторые аспекты оптической и инфракрасной поляризации, остальные механизмы освещены в гл. 5, 6.

Оптическая поляризация, как уже указывалось в § 3.1, обусловлена упругим смещением электронов (главным образом — валентных) относительно ядер. Однако длина электромагнитной волны на оптических частотах ($\nu \approx 10^{15}$ Гц, $\lambda \approx 0,3$ мкм) в 10^4 — 10^5 раз превышает размеры элементарной кристаллической ячейки. Поэтому оптические электромагнитные волны не возбуждают отдельные атомы, а индуцируют в диэлектрике вторичные волны электронной плотности — оптоны, охватывающие сотни и тысячи упорядоченно расположенных атомов. Это следует из закона сохранения квазимпульса $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, где \mathbf{k} — волновой вектор, модуль которого определяется длиной волны $k = 2\pi/\lambda$.

В результате взаимодействия с оптонами электромагнитные волны в кристаллах замедляются в $n = \sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$ раз, а также отражаются от диэлектрика: $R = (n-1)^2/(n+1)^2$, где n — коэффициент оптического преломления и R — модуль коэффициента отражения.

На рис. 3.12 сравнивается дисперсия света в различных средах. В вакууме дисперсии нет и $\omega = ck$, где c — скорость света. В диэлектрике с исключительно оптической поляризацией при всех частотах, включая оптический диапазон, скорость электромагнитных волн уменьшается в $\sqrt{\varepsilon_{\text{опт}}}$ раз ($v = c/n$), а закон дисперсии вплоть до УФ-волн имеет вид $\omega = ck/n$. При дальнейшем повышении частоты происходят, во-первых, индуцированные светом электронные переходы и возникает широкая область поглощения (см. рис. 3.12,б). Кроме того, в УФ-области электронная поляризация уже не успевает изменяться со скоростью электромагнитного поля, так что для достаточно «жесткого» излучения коэффициент

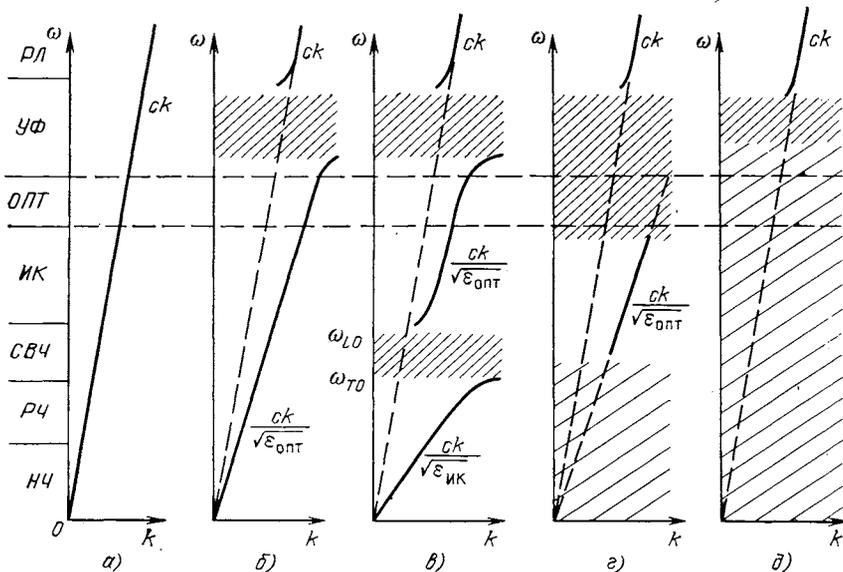


Рис. 3.12. Сравнение дисперсии электромагнитных волн на частотах от низких (НЧ) до рентгеновских лучей (РЛ) в различных кристаллах и вакууме (области поглощения-отражения электромагнитных волн заштрихованы):

a — вакуум; *б* — диэлектрик с электронной (оптической) поляризацией; *в* — диэлектрик с ИК-оптической поляризацией; *г* — ковалентный кристалл полупроводника, прозрачный в ИК-диапазоне; *д* — металл, прозрачный в тонких слоях на УФ-частотах и в области РЛ

преломления $n \approx 1$ (вклад от электронного механизма поляризации исчезает). Как и в вакууме, закон дисперсии принимает вид $\omega = ck$.

В металлах область поглощения и практически полного отражения электромагнитных волн простирается от самых низких частот до УФ (см. рис. 3.12, *д*) благодаря чрезвычайно высокой концентрации свободных электронов. Однако выше частот плазменных колебаний, обычно — в УФ-области, коэффициент оптического преломления металлов обусловлен смещением глубинных электронных оболочек атомов («оптической» поляризацией) и лишь для весьма «жестких» волн в металлах, как и в диэлектриках, $\omega = ck$. Интересен случай ковалентных полупроводников (см. рис. 3.12, *г*), где в ИК-области (а при низких температурах — в диапазоне СВЧ и даже ВЧ) кристаллы ведут себя как диэлектрики. В самом деле, низкочастотное поглощение обусловлено термически возбужденными свободными носителями заряда, роль которых в поглощении с ростом частоты понижается. В результате в ИК-диапазоне (а при низких температурах — и в диапазоне СВЧ) полупроводники типа германия и кремния представляют собой прозрачные кристаллы с весьма высоким коэффициентом оптического преломления ($n_{Ge} \approx 4$, $n_{Si} \approx 3,5$). Это явление широко используется в ИК-оптике (см. гл. 7). В оптическом диапазоне прозрачность полупроводников исчезает из-за фундаментального оптического поглощения (электронных переходов типа зона — зона), а в области ультрафиолета эти кристаллы ведут себя как металлы.

Инфракрасная поляризация, отличающая ионные кристаллы, обусловлена взаимным смещением в электромагнитном поле катионной и анионной подрешеток (см. рис. 3.12, в). Это обуславливает более низкочастотный, чем оптический, дополнительный поляризационный вклад в коэффициент преломления электромагнитной волны: закон дисперсии на всех частотах, меньших ИК-диапазона, имеет вид $\omega = ck/\sqrt{\epsilon_{ИК}}$; $\epsilon_{ИК}$ ряда ионных кристаллов существенно превышает $\epsilon_{опт}$, что свидетельствует о значительной роли ионных смещений для диэлектриков. Кроме того, этот вид поляризации обуславливает сильное поглощение большинства диэлектриков на ИК-частотах.

Поляризация и поглощение ионных кристаллов хорошо описываются теорией фононов — упругих колебаний кристаллической решетки. Фононы являются квазичастицами: обладают квазиимпульсом $\hbar k$, энергией $\hbar \omega$ и скоростью ω/k . Распределение фононов описывается статистикой Бозе. В зависимости от направления упругих смещений в волне фононы разделяются на продольные и поперечные. Если элементарная ячейка кристалла участвует в упругих колебаниях как единое целое (смещается центр масс), фононы называются акустическими.

Кроме акустических в кристаллах с элементарной ячейкой, содержащей более одного атома, наблюдаются оптические фононы (ω_{LO} и ω_{TO}). Это — упругие волны смещений, при которых центр элементарной ячейки неподвижен, а в колебаниях реализуются внутренние степени свободы ячейки. Закон дисперсии оптических колебаний существенно отличается от акустических; в частности, когда длина волны $\lambda \rightarrow \infty$, частота этих колебаний максимальна. Частота продольных фононов всегда выше, чем поперечных: $\omega_{LO} > \omega_{TO}$, $\omega_{LA} > \omega_{TA}$.

Соотношение Лиддейна — Сакса — Теллера. Поляризация ионных кристаллов, обуславливающая специфическую зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и температуры, хорошо описывается моделью Борна, основанной на динамических свойствах кристаллической решетки. Динамическая модель колебаний решетки позволяет не только рассчитать ϵ , но и установить соотношение

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}, \quad (3.8)$$

связывающее оптический и инфракрасный вклады в ϵ с частотами продольных и поперечных оптических фононов.

Уравнение (3.8), обычно называемое соотношением Лиддейна—Сакса—Теллера (ЛСТ), следует из приведенного ранее анализа в предположении, что $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$. Известно [9], что резонансная частота равна ω_{TO} , а $\epsilon = 0$ на частоте ω_{LO} .

Поскольку всегда $\epsilon(0) \geq \epsilon(\infty)$, то $\omega_{TO} \leq \omega_{LO}$. В некоторых кристаллах, например типа алмаза, в приближении длинных волн (при $k \rightarrow 0$) $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$. Это означает, что $\epsilon(0) \approx \epsilon(\infty)$, т. е. ИК-вклад (ионный) в поляризацию очень мал. Действительно, в таких важных для техники кристаллах полупроводников, обладающих структурой алмаза, как германий и кремний, ИК-поглощение очень невелико: электромагнитная ветвь $\omega = ce^{-1/2}k$ пересекает ветви TO и LO практически вблизи оси ординат, так что $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$ (см. рис. 3.12, в).

Соотношение ЛСТ позволяет из оптических, ИК- и диэлектрических измерений определить важные молекулярные константы кристаллов — частоты длин-

новолновых оптических фононов. Диэлектрические измерения (проведенные на СВЧ, чтобы исключить другие, медленные механизмы поляризации) позволяют определить $\epsilon(0)$, оптические $n^2 = \epsilon(\infty)$, инфракрасные ω_{TO} . Тогда из соотношения ЛСТ (3.8) можно найти ω_{LO} .

Соотношение ЛСТ может быть использовано не только для описания свойств простых кубических ионных кристаллов, но и для объяснения аномально высокой ϵ сегнетоэлектриков, поскольку фундаментальная дисперсия ϵ в сегнетоэлектриках в хорошем приближении описывается уравнением (3.7). Кокрен обобщил соотношение ЛСТ для кристаллов более сложной структуры, обладающих многим числом ветвей оптически активных фононов [3]:

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} = \prod_i \frac{\omega_{LOi}^2}{\omega_{TOi}^2}. \quad (3.8a)$$

Это позволяет применить динамическую теорию кристаллов для объяснения диэлектрических свойств кристаллов, имеющих весьма высокую ИК-диэлектрическую проницаемость $\epsilon(0)$. Частоты поперечной и продольной оптических мод в (3.8a) выражаются через коэффициент упругой жесткости c , заряд q , оптический вклад $\epsilon(\infty)$, плотность кристалла n , массу колеблющихся ионов m :

$$\omega_{TO}^2 = \frac{c}{m} - \frac{nq^2}{3\epsilon_0 m} \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3}; \quad (3.9)$$

$$\omega_{LO}^2 = \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\epsilon_0 m} \frac{\epsilon(\infty) + 2}{3}. \quad (3.10)$$

Параэлектрики типа смещения, теория Кокрена. Среди диэлектриков с высокой проницаемостью особое место занимают неполярные кристаллы с величиной ϵ порядка 100 и выше. Характерными представителями таких диэлектриков являются, как уже отмечалось, рутил и перовскит. Для этих кристаллов характерна весьма большая электронная поляризуемость ($\epsilon(\infty) > 5$). Кроме того, диэлектрическая проницаемость кристаллов типа рутила и перовскита в сильной степени зависит от температуры, причем температурный коэффициент диэлектрической проницаемости ТК $\epsilon < 0$. В ряде случаев для описания температурной зависимости можно даже применять закон Кюри — Вейса. Например, в CaTiO_3 зависимость $\epsilon(T)$ может быть описана в широком интервале температур формулой $\epsilon(T) = \epsilon_L + C(T - \theta)^{-1}$, если считать $\epsilon_L = 60$, $C = 4 \cdot 10^4$ К и $\theta = -90$ К, где ϵ_L — не зависящая от температуры проницаемость; C — постоянная Кюри — Вейса; θ — температура Кюри — Вейса.

В структурах типа перовскита для некоторых ионов создаются условия для значительной компенсации короткодействующих сил отталкивания и дальнедействующих сил притяжения. Эффекты, обусловленные взаимодействием электронных оболочек ионов, приводят к большой величине ϵ кристаллов и к аномальной температурной зависимости ϵ .

Кристаллы с особенной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, описываемой законом Кюри — Вейса, относятся к параэлектрикам. Титанат кальция можно считать веществом, близким к параэлектрикам. От типичных параэлектриков типа смещения, к которым относятся, например, SrTiO_3 или KTaO_3 , CaTiO_3 , он отличается тем, что характеристическая температура θ в нем меньше 0 К.

Особенности параэлектриков тесно связаны с теорией сегнетоэлектричества. В большинстве таких кристаллов при некоторой температуре, называемой критической ($T_K > \theta$), происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое состояние. Так же как и сегнетоэлектрики, параэлектрики можно разделить на два основных класса.

Параэлектрики типа порядок—беспорядок представляют собой полярные (дипольные) кристаллы, в которых при понижении температуры за счет диполь-дипольных взаимодействий происходит постепенное упорядочение дипольных ориентаций, пока, наконец, при $T_K \approx \theta$ не возникает спонтанная поляризация, при которой часть диполей упорядочена. Параэлектрики типа порядок—беспорядок характеризует весьма резкая зависимость $\epsilon(T)$ вблизи фазового перехода второго рода — для них постоянная Кюри — Вейса $C \approx 10^3$ К.

Параэлектрики типа смещения, о которых идет речь в данном параграфе, представляют собой ионные кристаллы, в которых, однако, весьма существенна и ковалентная связь атомов. В них температурная зависимость ϵ является более «пологой»: $C \approx 10^5$ К. Фазовый переход в сегнето- или антисегнетоэлектрическое состояние в этом случае происходит при $T_K > \theta$ и носит черты перехода первого рода. Именно для таких параэлектриков применение современной динамической теории представляется убедительным.

Главным в этой теории является представление о фазовом переходе в параэлектриках смещения как о потере устойчивости кристалла относительно одного из поперечных оптических колебаний. Это выражается в понижении частоты ω_{TO} с уменьшением температуры, причем в пределе предполагается, что при $T \rightarrow \theta$ $\omega_{TO} \rightarrow 0$ (при $k \rightarrow 0$). Кокрен постулировал следующее соотношение между частотой и температурой [4]:

$$\omega_{TO} = A \sqrt{T - \theta}, \quad (3.11)$$

где A — температурный коэффициент частоты мягкой моды. Этот важный параметр наряду с затуханием мягкой моды γ дается в табл. 3.4, составленной по экспериментальным исследованиям одного из авторов.

Если использовать соотношение (3.8), то формула (3.11) приводит к закону Кюри — Вейса: $\epsilon(0) \approx C/(T - \theta)$. Эти предположения обоснованы достаточно строго. Для обоснования возможности понижения частоты ω_{TO} в кристаллах типа $BaTiO_3$ была использована обобщенная модель «поляризуемого» иона,

Таблица 3.4. Основные параметры мягкой моды в сегнетоэлектриках и близких к ним кристаллах

Кристалл	$A, \text{см}^{-1} - 1/2$	$\gamma, \text{см}^{-1}$	$\theta, \text{К}$	$T_K, \text{К}$	$C, \text{К} \cdot 10^{-4}$
TiO_2	6,5	10	—500	—	—
$CaTiO_3$	5,6	10	—150	—	4,2
$SrTiO_3$	5,3	20	35	—	6,6
$CdTiO_3$	7,5	30	50	60	3,7
$BaTiO_3$	3,5	50	387	398	12
$Cd_2Nb_2O_7$	3,0	60	100	190	10
KH_2PO_4	6,0	110	118	123	0,28
RbH_2PO_4	5,0	120	142	148	0,27
$Pb_5Ge_3O_{11}$	1,0	13	450	—	1,1

в которой взаимодействие «оболочек» существенно влияет на силу отталкивания ионов [5]. Учет этих взаимодействий может привести к такому положению, когда возвращающая сила, возникающая при поляризации ионов, чрезвычайно понижается, так что $\omega_{TO} \rightarrow 0$, а $\epsilon(0) \rightarrow \infty$. Именно в этом смысле нужно понимать «потерю кристаллом устойчивости» по отношению к ω_{TO} — когда малое воздействие (например, электрическое) приводит к большому отклику — поляризованности.

3.4. ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ СВЧ-ДИЭЛЕКТРИКИ С ВЫСОКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

В технике СВЧ используются диэлектрические материалы различного типа: полимеры, слоистые пластики, ситаллы, керамика, монокристаллы. Диапазон технического применения этих материалов весьма широк. В настоящем параграфе, однако, рассматриваются только такие диэлектрики, которые существенно уменьшают габариты СВЧ-электронных схем, т. е. диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon > 30$). Эффект миниатюризации основан на том, что длина электромагнитной волны в диэлектрике сокращается в $\sqrt{\epsilon}$ раз, при этом планарные размеры микросхемы СВЧ уменьшаются соответственно в ϵ раз. Диэлектрики с высокой проницаемостью применяются в технике СВЧ в качестве диэлектрических резонаторов, подложек микросхем, фильтровых конденсаторов, нелинейных и управляющих элементов и др. Очевидно, такие диэлектрики во многом определяют развитие СВЧ-микрорелектроники [31].

Применение в области СВЧ гибридных интегральных схем в значительной мере зависит от качества используемых диэлектриков. Подложка гибридных микросхем СВЧ в отличие от подложек радиочастотных схем играет роль не только механической и электроизолирующей основы всей конструкции, но и роль среды, в которой распространяется СВЧ-энергия. Это налагает на диэлектрик специфические требования, поскольку его электрофизические параметры во многом определяют параметры сформированного на подложке электронного устройства.

Наиболее важными параметрами СВЧ-диэлектрика являются ϵ и $\operatorname{tg} \delta$. Величина ϵ определяет габариты микросхемы. Кроме того, при повышении ϵ снижаются потери на излучение, так как обычно в микросхемах используются в различных вариантах несимметричные полосковые волноводы. Поэтому повышение ϵ представляется желательным. Однако при слишком большой диэлектрической проницаемости возникают технологические трудности, связанные с формированием на подложке пленочных покрытий (возрастают потери в металлических пленках). Высокие требования предъявляются также к плотности СВЧ-диэлектрика, от которой зависят шероховатость его поверхности и возможности образования микрорельефа при фотолитографии.

В случае применения диэлектрика в качестве материала объемных резонаторов определяющим является требование низких диэлектрических потерь, от которых зависит добротность резонатора. Необходимая величина диэлектрической проницаемости зависит от рабочей частоты, типа возбуждаемых волн и требований к оптимальным геометрическим размерам. Так, в области дециметровых волн желательны материалы с величиной $\epsilon = 100-500$, а в диапазоне миллиметровых волн лучше располагать материалами с $\epsilon = 15-30$ [31].

Особенно важное значение имеет величина $T\kappa\epsilon$, так как внешняя термостабилизация устройств СВЧ хотя и возможна, но нежелательна. Поэтому кроме высокой ϵ и малого $\text{tg } \delta$ СВЧ-диэлектрики должны обладать высокой термостабильностью ($T\kappa \epsilon = 10^{-5} - 10^{-6}$ К). Эти требования для большинства диэлектриков оказываются физически противоречивыми. Получение в одном веществе высокой диэлектрической проницаемости и термостабильности является сложной научно-технической задачей, особенно в СВЧ-диапазоне, где можно использовать только быстрые механизмы поляризации (упругую поляризацию), а обычный метод управления электрическими свойствами — введение примесей, регулировка концентрации дефектов — приводит к диэлектрическим потерям.

Высокая поляризуемость без существенного поглощения электрической энергии на частотах $10^9 - 10^{11}$ Гц может быть реализована только за счет оптической и инфракрасной поляризации. Другие механизмы поляризации не дают СВЧ-диэлектрического вклада или испытывают дисперсию ϵ , приводящую к высоким СВЧ-потерям [32].

Оптическая поляризация характеризуется небольшим по величине и отрицательным температурным коэффициентом ($T\kappa\epsilon \approx -10^{-5}$ К $^{-1}$), что обусловлено температурным изменением плотности диэлектрика. Однако диэлектрический вклад оптической поляризации в большинстве кристаллов невелик и редко превышает $\epsilon_{\text{опт}} = 6$ (в некоторых полупроводниках, например в сульфенидиде сурьмы и в германии, $\epsilon_{\text{опт}} \approx 16$, но большая проводимость приводит к значительному СВЧ-поглощению). Следовательно, для получения высокодобротного СВЧ-диэлектрика с $\epsilon_{\text{СВЧ}} = \epsilon_{\text{опт}} + \epsilon_{\text{ИК}} = 30 - 300$ нужно подбирать диэлектрики с высоким инфракрасным (фононным) вкладом в диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{ИК}}$.

Инфракрасный механизм поляризации обусловлен индуцированным электрическим полем смещения подрешеток катионов и анионов, т. е. возможен только в ионных кристаллах. Как видно из рис. 3.13, для разных кристаллов величина $\epsilon_{\text{ИК}}$ может находиться в пределах $1 - 10^4$ при достаточно низких диэлектрических потерях. Однако изменение ϵ с температурой, т. е. термостабильность, тем больше, чем выше ϵ . Дело в том, что большая величина ИК-поляризации обычно обусловлена наличием в кристалле мягкой фоновой моды (см. § 3.3), изменяющейся с температурой по критическому закону $\omega_{T0} = A(T - \theta)^{1/2}$, который при использовании соотношения ЛСТ (3.8) приводит к закону Кюри — Вейса для диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{СВЧ}} = \epsilon_L + C/(T - \theta)$. Частота продольных ω_{L0} и поперечных ω_{T0} фоновых мод рассчитыва-

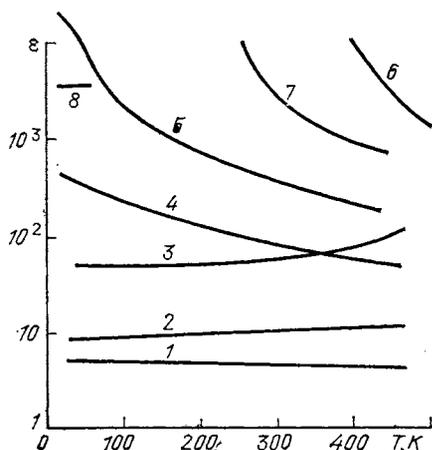


Рис. 3.13. Зависимость $\epsilon(T)$ СВЧ-диэлектриков:

1 — диэлектрик с электронной поляризацией; 2 — ионный кристалл типа ШГК с электронным и ионным вкладами; 3 — монокристаллический сегнетоэлектрик (ниобат лития); 4 — «жесткий» параэлектрик TiO_2 ; 5 — «мягкий» параэлектрик (виртуальный сегнетоэлектрик) SrTiO_3 ; 6 — сегнетоэлектрик в параэлектрической фазе (титанат бария); 7 — сегнетоэлектрический твердый раствор $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{TiO}_3$; 8 — квазиодномерный кристалл типа TTF-TCNQ (в диэлектрической фазе)

ется из молекулярных параметров кристалла (формулы (3.9), (3.10)), параметры c , n и $\epsilon_{\text{олт}}$ зависят от температуры, причем с ростом температуры они уменьшаются вследствие термического расширения.

Проанализируем возможности получения термостабильного СВЧ-диэлектрика с высокой ϵ , обусловленной фононным (ИК) механизмом поляризации [32].

Простые ионные кристаллы, например галиды щелочных металлов, в СВЧ-диапазоне имеют низкие диэлектрические потери (10^{-4}) и относительно термостабильны, так как изменение в них электронного вклада $\epsilon_{\text{олт}}$ (с отрицательным ТК ϵ) частично компенсируется приблизительно равным по величине изменением фононного вклада $\epsilon_{\text{ИК}}$ (с положительным ТК ϵ). В формуле (3.9) для $\omega_{\text{то}}$ в этом случае уменьшаемое в 2—3 раза больше вычитаемого, вследствие чего зависимость $\omega_{\text{то}}(T)$ по сути определяется зависимостью $c(T)$. В итоге различие между $\omega_{\text{то}}$ и $\omega_{\text{ло}}$ невелико; в соответствии с соотношением ЛСТ (3.8) диэлектрический вклад $\epsilon_{\text{ИК}}$ сравнительно мал (см. рис. 3.13). Действительно, в ЩГК $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 4-12$, только соли таллия характеризуются величиной $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 20-30$, но в них уменьшаемое в формуле (3.9) близко к вычитаемому и преобладает эффект температурного изменения вычитаемого. Вследствие этого соли таллия в отличие от других простых ионных кристаллов имеют отрицательный ТК ϵ , напоминая параэлектрики. Таким образом, кроме солей таллия среди простых ионных кристаллов, трудно указать кристаллы, перспективные для применения в СВЧ-технике.

Простые оксиды и халькогениды, хотя и относятся к ионным соединениям, характеризуются значительной ковалентностью химических связей. В диапазоне СВЧ в этих веществах величина ϵ редко выходит за пределы 5—15, и по этой причине большинство из этих материалов не представляют интереса в качестве СВЧ-диэлектриков с высокой ϵ . Величина ТК ϵ в простых оксидах, как правило, невелика: в них также происходит компенсация оптического вклада (ТК $\epsilon < 0$) и инфракрасного вклада (ТК $\epsilon > 0$) в величину $\epsilon_{\text{СВЧ}}$. В ряде случаев, например, в Al_2O_3 удается получить ТК $\epsilon \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, т. е. очень высокую термостабильность. Поэтому диэлектрические подложки из поликора и сапфира широко применяются в технике СВЧ, хотя диэлектрическая проницаемость их невелика ($\epsilon \approx 10$).

В сегнетоэлектриках типа смещения в СВЧ-диапазоне обычно происходит дисперсия ϵ , обусловленная полидоменной структурой (сегнетоэлектрики типа порядок—беспорядок имеют в СВЧ-диапазоне также сильную фундаментальную дисперсию ϵ). Поэтому использовать эти вещества, как правило, невозможно ввиду больших диэлектрических потерь. Однако в однодоменных монокристаллах «жестких» (с высокой точкой Кюри) сегнетоэлектриков типа смещения дисперсия ϵ на СВЧ отсутствует до ИК-диапазона волн, так что СВЧ-потери могут быть относительно невелики ($\text{tg } \delta \approx 10^{-3}$, табл. 3.5). Например, монокристаллы ниобата и танталата лития имеют $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 40-50$, но их термостабильность недостаточна: ТК $\epsilon = (2-3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Положительный ТК ϵ этих кристаллов объясняется диэлектрической нелинейностью: внутреннее электрическое поле, связанное со спонтанной поляризацией, по мере удаления от точки Кюри при охлаждении кристалла возрастает и согласно соотношению ЛСТ $\epsilon_{\text{СВЧ}}$ снижается. Положительный ТК ϵ позволяет применять эти кристаллы для термокомпенсации резонансных элементов из параэлектриков и других СВЧ-диэлектриков с величиной ТК $\epsilon < 0$. Например, составные диэлектрические резонаторы из рутила и ниобата лития позволяют получить в элементе ТК $\epsilon \approx 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при эффек-

Таблица 3.5. Основные параметры различных СВЧ-диэлектриков [31]

Материал	$\nu=1$ МГц		$\nu \approx 10$ ГГц		
	ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$\text{TK} \epsilon \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$
BaTi ₄ O ₉	40	10	38	2	-20
ТБНС	100	5	95	8	+20
T-80	85	7	83	4	-500
NaNbO ₃ (монокристалл)	220	50	200	20	+1000
NaNbO ₃ (керамика)	150	60	140	100	+1200
CaTiO ₃	160	6	160	10	-1600
LiNbO ₃ , ϵ_3	50	5	30	3	+200
LiNbO ₃ , ϵ_1	80	8	50	3	+300
LiTaO ₃ , ϵ_1	48	50	—	—	—
LiTaO ₃ , ϵ_3	43	80	45	4	+300
ZnTiO ₃	30	96	27	4	-60
Bi ₄ GeO ₂₀	43	8	43	8	+110
Bi ₄ SiO ₂₆	41	10	40	6	+40
Bi ₄ TiO ₂₀	46	8	44	4	+40
Bi ₄ Si ₃ O ₁₂	16	2	16	1	+180
LpAlO ₃ *	20—30	100—200	20—30	1	+50—600

* Lp — редкоземельные элементы.

тивной $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 50-60$. Кроме того, варьируя объемом составных частей резонатора, можно получить заданное значение ТК ϵ (как положительное, так и отрицательное).

Антисегнетоэлектрики типа смещения имеют высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_{\text{СВЧ}} = 30-150$) и низкие диэлектрические потери, потому что в них СВЧ-дисперсия отсутствует. В этих кристаллах и поликристаллах ТК $\epsilon > 0$, что обусловлено, как и в монокристаллических сегнетоэлектриках, повышением частоты «мягкой» моды по мере охлаждения кристалла и увеличения внутреннего поля. Антисегнетоэлектрики с высокой ϵ и положительным ТК ϵ могут также использоваться как термокомпенсаторы параэлектриков. Однако снизить величину ТК ϵ в пределах одного состава здесь, как и в сегнетоэлектриках, не представляется возможным.

Параэлектрики типа смещения (сегнето- или антисегнетоэлектрики выше точки Кюри, см. кривые 6 и 7 на рис. 3.13), виртуальные сегнетоэлектрики типа титаната стронция и танталата калия, потенциальные параэлектрики типа титаната кальция или рутила (см. кривую 4 на рис. 3.13) обладают высокой диэлектрической проницаемостью и большей частью достаточно малыми диэлектрическими потерями в СВЧ-диапазоне, но принципиально не термостабильны: их характеризует большой по абсолютной величине и отрицательный температурный коэффициент (ТК $\epsilon = -10^{-2} \div -10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Как уже указывалось выше, в ряде случаев можно компенсировать $\epsilon(T)$ параэлектриком или монокристаллическим сегнетоэлектрическим кристаллом, но это решение задачи является технически сложным. Одним из возможных путей снижения ТК ϵ параэлектриков является получение пленок на подложках с отличающимся от параэлектрика температурным коэффициентом термического расширения: в этом случае (подробно рас-

смотрен ниже) механическая деформация параэлектрической пленки может существенно сгладить температурную зависимость ϵ .

Термостабильные диэлектрики могут быть получены и при введении примесей в сегнетоэлектрики типа титаната бария. Таким способом получены и широко используются в технике керамические соединения типа Т-1000, Т-4000, Т-10000 и др., в которых сегнетоэлектрический температурный максимум ϵ расширяется. Однако в СВЧ-диапазоне этот метод приводит к составам с сильной дисперсией ϵ , так что их применение в качестве подложек или резонаторов невозможно из-за высокого диэлектрического поглощения.

Существует и другая (пока теоретическая) возможность «термостабилизировать» сегнетоэлектрики типа титаната бария: подавать в них температурную аномалию ϵ . Это может быть достигнуто технологическими приемами (закалкой, приводящей к гексагональному титанату бария, или введением примесей редких земель). Исследования показывают, что в титанате бария $\epsilon_{\text{СВЧ}} \approx 50$ как при криогенных температурах, когда все сегнетоэлектрические вклады в ϵ «вымораживаются», так и при весьма высоких температурах ($T \geq 1000$ К), когда вклад от кооперативных сегнетоэлектрических взаимодействий ($\Delta\epsilon = C/(T-\theta)$) ослаблен разупорядочивающим тепловым движением.

Величина ϵ_L различных сегнетоэлектриков типа смещения и близких к ним соединений (перовскитов) примерно одинакова ($\epsilon_L = 40-80$). Эта величина содержит оптический вклад $\epsilon_{\text{опт}} \approx 6$ и вклады от высокочастотных ИК-активных оптических фононов $\sum \Delta\epsilon_i \approx 10$. Но главным образом ϵ_L определяется вкладом

самого низкочастотного фонона, играющего роль мягкой моды при сегнетоэлектрическом переходе. Микроскопическая природа не зависящей от температуры поляризации, обуславливающей $\epsilon_{\text{ИК}} \approx 50$, не вполне ясна, так как этот ИК-вклад на порядок превосходит величину $\epsilon_{\text{ИК}}$ для других оксидов. Возможно, что в соединениях титана повышенная ИК-поляризуемость связана с электронным строением элементов с d - и f -орбиталями. При синтезе сложных окисных соединений с окислом титана TiO_2 обычно также получают $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 40-100$.

В некоторых монокристаллах сложных оксидов и соответствующих поликристаллических (керамических) соединениях описанная выше закономерность — повышение ТК ϵ с ростом ϵ — не выполняется. К таким веществам относятся оксид висмута и близкие к нему соединения — силлениты ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). Во всех этих соединениях $\epsilon \approx 40$, $\text{tg } \delta_{\text{СВЧ}} \approx 10^{-3}$ и $\text{TK}\epsilon = (4-8) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Возможно, что повышение качества этих монокристаллов позволит понизить величину $\text{tg } \delta_{\text{СВЧ}}$. В этом случае соединения на основе оксида висмута могут оказаться весьма перспективными для технического применения в технике СВЧ [31, 32].

В алюминатах редких земель ИК-диэлектрический вклад несколько меньше, чем в оксидах висмута: $\epsilon_{\text{СВЧ}} = 20-30$. Эти кристаллы с общей формулой LnAlO_3 , где $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Eu, Gd, Sm}$, обладают положительным ТК ϵ . Однако в них уже получены весьма низкие диэлектрические потери: $\text{tg } \delta = 10^{-4}-10^{-5}$. Положительный ТК ϵ и большая величина диэлектрического ИК-вклада дают основание предполагать, как и в антисегнетоэлектриках, существование сильного внутреннего поля. Однако в этих кристаллах фазовые переходы при высоких температурах обнаружить не удалось и петли диэлектрического гистерезиса не наблюдались. Аномальные свойства ИК-поляризации в этом случае не находят традиционного объяснения.

Исследования последних лет открывают еще одну возможность получения термостабильных СВЧ-диэлектриков с высокой ϵ — использованием малоинерционного механизма поляризации, возникающего в кристаллах с неустойчивым электронным спектром ниже температуры фазового перехода проводник — диэлектрик. Такие кристаллы известны среди соединений с d - и f -электронами, а также среди низкоразмерных структур (см. гл. 4). На рис. 3.13 приведена кривая ϵ — зависимость $\epsilon(T)$ для одного из кристаллов этого типа. Высокая диэлектрическая проницаемость в данном случае не соответствует сильному температурному изменению ϵ . Природа диэлектрического вклада в данных кристаллах приводит к тому, что дисперсия ϵ в них отсутствует до 10^{11} Гц. Это в принципе позволяет ожидать в этих веществах низкие диэлектрические потери. Однако СВЧ-свойства квазиодномерных кристаллов в настоящее время изучены недостаточно, чтобы давать практические рекомендации по их применению [30, 32].

Наибольшее практическое применение нашли разработки керамических сложных оксидных систем. По керамической технологии можно получить сложные многокомпонентные системы, не имеющие аналогов среди монокристаллов. К настоящему времени получены многие керамические материалы с высокой ϵ и малыми потерями, в основе которых лежат оксиды титана, цинка, циркония, бария, кальция, стронция и др. [33, 34].

Некоторые из этих поликристаллических материалов уже нашли широкое применение в технике СВЧ (см. табл. 3.5). Весьма перспективны, например, керамические материалы системы $\text{BaO}-\text{TiO}_2$, в особенности вблизи концентраций $\text{TiO}_2 \approx 70\%$, где величина $T\epsilon$ этой системы изменяет знак, проходя через нуль [31]. Температурная зависимость ϵ одного из этих материалов приведена на рис. 3.14 (кривая 3). Однако в системе $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ удается получать термостабильные СВЧ-диэлектрики с малыми потерями только при величине $\epsilon = 30-50$. В то же время стремление к микроминиатюризации аппаратуры СВЧ ставит задачу получения термостабильных СВЧ-диэлектриков с $\epsilon = 100-300$.

Повышение диэлектрической проницаемости при сохранении термостабильности и низких потерь получено в сложных оксидах редкоземельных элементов, имеющих перовскитовую или близкую к ней структуру. По-видимому, в таких диэлектриках большой вклад ϵ и К обусловлен несколькими низкочастотными фонами. Главным в вопросе о термостабильности ϵ таких соединений является возможность компенсации в значительном температурном интервале диэлектрических вкладов от колебаний нескольких подрешеток.

В титанатах редкоземельных элементов и их твердых растворах с титана-

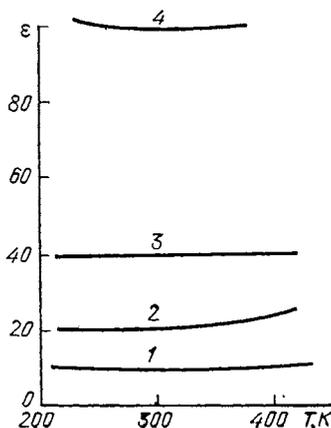


Рис. 3.14. Зависимость $\epsilon(T)$ для СВЧ-диэлектриков, используемых в СВЧ-технике:

1 — поликор или сапфир; 2 — алюминат редкоземельных металлов; 3 — диэлектрик на основе тетратитаната бария; 4 — диэлектрик на основе стабилизированного титаната бария-неодима-самария (ТБНС)

тами щелочно-земельных элементов удается получать СВЧ-диэлектрики с большой ϵ , невысокими потерями и с $TK\epsilon = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Предполагается, что ответственной за высокий диэлектрический вклад ($\epsilon_{\text{СВЧ}} \approx 100$) и его термостабильность является вакансионная («рыхлая») структура перовскита (см. рис. 3.14, кривая 4) [33].

В системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ образуется несколько химических соединений, в том числе и со структурой перовскита $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$. Поскольку лантан трехвалентен, в такой структуре ABO_3 в подрешетке ионов А возникают вакансии $(\text{La}_{2/3}\square_{1/3})\text{TiO}_3$, где \square — вакансия. Из-за наличия вакансий титанат лантана оказывается неустойчивым и при $\sim 900^\circ \text{C}$ разлагается на TiO_2 и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. С целью стабилизации перовскитовой структуры, в которой обеспечиваются приемлемые для СВЧ-техники параметры редкоземельных титанатов, используются различные твердые растворы, например $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3 - \text{BaTiO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3 - \text{RbTiO}_3$ и др. Таким образом удается стабилизировать структуру и получить СВЧ-диэлектрики с $\epsilon \approx 100$ [34].

Практически все термостабильные СВЧ-диэлектрики с большой ϵ имеют общую особенность — это оксиды металлов с d - и f -электронами. Известно, что такие электронные состояния склонны к пространственной локализации и поэтому могут считаться ответственными за высокий диэлектрический вклад [32].

Глава 4.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

4.1. ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

Для многих технических применений диэлектриков в электронике большое значение имеют фазовые превращения, происходящие в некоторых твердых и жидких веществах без изменения их агрегатного состояния — в пределах только твердой или только жидкой фазы. Эти превращения происходят вследствие электронных, дипольных, магнитных и других взаимодействий структурных элементов вещества — ионов, атомов, молекул или их комплексов. В окрестности фазовых превращений структура вещества оказывается чрезвычайно податливой к внешним воздействиям (тепловым, электрическим, магнитным или механическим), причем даже при малых изменениях T , E , H или X электрические, оптические и другие свойства веществ значительно изменяются. Необычно высокая чувствительность к слабым внешним воздействиям, имеющая место вблизи фазовых превращений, используется во многих видах приборов и устройств электронной техники (см. гл. 6—8).

Обычно при изменении внешних условий электрические свойства диэлектриков (проводимость, диэлектрическая проницаемость, оптическая активность и др.) изменяются плавно и непре-

рывно. Однако вблизи фазовых превращений данные параметры могут изменяться резко, скачком, иногда на несколько порядков по величине. Эти особенности свидетельствуют о качественном изменении свойств диэлектрика — о том, что в нем произошел фазовый переход (ФП).

Фазовые переходы, возникающие при изменении параметров окружающей среды в диэлектриках и полупроводниках некоторых классов, сопровождаются существенной перестройкой их электронной, фононной, дипольной, магнитной или иных подсистем. В кристаллах такая перестройка связана с изменением их симметрии в окрестности ФП [3, 4]. В полимерах разнообразие ФП определяется особенностями кинетики межмолекулярных взаимодействий: возникают ориентационное плавление, кристаллизация, стеклование и пр. В жидких кристаллах ФП соответствуют появлению или изменению линейного, плоскостного или винтообразного упорядочения анизотричных молекул.

С макроскопической точки зрения фаза — это физически и химически однородное состояние вещества, обладающее определенной совокупностью свойств. После перехода в другую фазу вещество остается однородным, но приобретает иные свойства (эти представления соответствуют самым разнообразным случаям ФП, включая изменение агрегатного состояния).

Микроскопической характеристикой фазы обычно считают параметр упорядочения (параметр порядка) η . В кристаллах он является мерой отклонения от состояния с более высокой симметрией [3]. В зависимости от того, какие микроскопические взаимодействия приводят к ФП и какие при этом происходят изменения структуры, параметр η имеет различный физический смысл. В сегнетоэлектриках параметр порядка соответствует степени упорядочения в системе электрических диполей, в ферромагнетиках η может описывать упорядочение в системе магнитных спиновых моментов и т. п. Параметру порядка можно придать и более широкий смысл — например, при ФП с изменением агрегатного состояния η характеризует степень регулярности во взаимном расположении атомов или молекул.

Несмотря на большое разнообразие ФП в различных веществах, можно ввести некоторые общие критерии для их классификации. Согласно Эренфесту, в основу классификации может быть положен характер изменения при переходе основных термодинамических функций и их производных. Род ФП определяется наименьшим порядком отличных от нуля частных производных от термодинамического потенциала Φ [4]. Последний представляет собой определенную функцию объема V , температуры T , давления p , энтропии S и других макроскопических параметров, которыми можно описать состояние термодинамической системы — вещества, испытывающего ФП. Классическим примером фазовых переходов первого рода (ФП1) могут служить плавление (или кристаллизация), испарение (или конденсация). Однако для круга вопросов, рассматриваемых в данной книге, наибольшее значение имеют

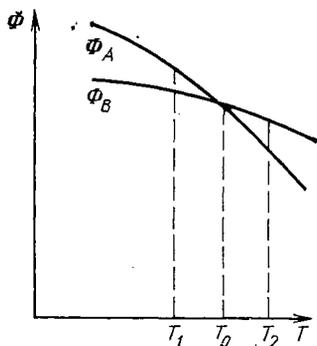


Рис. 4.1. Термодинамический потенциал фаз A и B в окрестности ФП

фазовые переходы второго рода (ФП2). В ряде случаев эти переходы, происходящие в пределах одного (обычно — кристаллического) агрегатного состояния, могут носить формальные черты переходов первого рода, оставаясь при этом близкими по своей природе к ФП2.

Если при переходе вещества из одной фазы в другую наблюдается резкое, скачкообразное изменение Φ и S , т. е. происходит освобождение (или поглощение) «скрытой теплоты», то такие переходы по классификации Эренфеста относятся к ФП1. На рис. 4.1 показан температурный ход термодинамического потенциала двух фаз — фазы A и фазы B .

Ниже температуры T_0 , как видно из рис. 4.1, энергетически более выгодна (более устойчива) фаза B , а выше T_0 — фаза A . Фазовый переход первого рода обычно характеризуется температурным гистерезисом, а именно: при охлаждении фаза A превращается в фазу B не при $T = T_0$, а при более низкой температуре T_1 , т. е. наблюдается переохлаждение фазы A , в то время как при нагревании возможен перегрев фазы B и превращение $B \rightarrow A$ происходит при температуре $T_1 > T_0$. Температурный интервал гистерезиса $T_2 - T_1$ зависит от многих условий, в том числе от скорости изменения температуры и от структурного совершенства и чистоты исследуемого вещества.

На рис. 4.2, a показан скачок энтропии ΔS , характеризующий изменение скрытой теплоты, и скачок объема ΔV при изменении

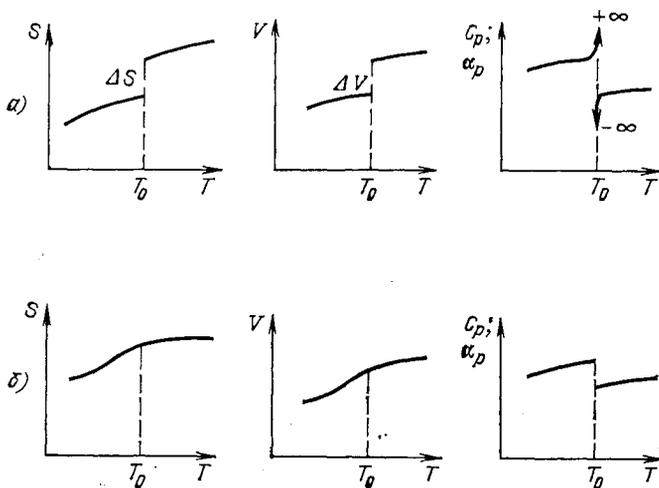


Рис. 4.2. Изменение термодинамических параметров вещества в окрестности ФП1 (a) и ФП2 (b)

температуры в окрестности ФП1. Величина этих скачков зависит от конкретных случаев тех или иных ФП в различных веществах. Чем меньше скачок ΔS и ΔV , тем ближе ФП1 по своему характеру к ФП2, при котором $\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta V \rightarrow 0$.

Производные от термодинамических функций вследствие наличия скачка в случае ФП1 должны испытывать бесконечный разрыв. Первыми производными энтропии и объема по переменной температуре и при постоянном давлении являются удельная теплоемкость C_p и термическое расширение α_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.1)$$

Экспериментальные зависимости $C_p(T)$ и $\alpha_p(T)$ свидетельствуют о том (см. далее рис. 4.8, з), что в окрестности ФП1 эти параметры имеют узкие и весьма значительные экстремумы.

К ФП2 относят такие изменения свойств кристалла, при которых термодинамический потенциал, энтропия, объем изменяются непрерывно, а их первые производные, в том числе C_p и α_p , испытывают конечный скачок. В эксперименте в окрестности ФП2 в критической точке (точке перехода) наблюдаются максимумы в температурном ходе C_p и α_p , однако они не столь велики, как в случае ФП1.

Большой скачок энтропии при ФП1 реально наблюдается лишь при переходах, связанных с изменением агрегатного состояния. В пределах только кристаллического состояния ФП обычно близки (но не полностью адекватны) высказанным выше представлениям о ФП2, при которых скачком изменяется симметрия (понижается ниже критической температуры T_k), а термодинамический потенциал изменяется почти непрерывно. Как в кристаллах, так и в жидких кристаллах при исследовании ФП во многих случаях наблюдаются более сложные закономерности, которые отличаются от идеализированных, предельных случаев ФП1 и ФП2. Теория Эренфеста удовлетворительно объясняет лишь некоторые качественные особенности изменения свойств вещества в окрестности ФП.

Термодинамической теорией, позволяющей количественно описать изменения свойств вещества в окрестности ФП2 (а также для ФП1 с малыми скачками энтропии, близких к ФП2), является теория Ландау. Эта теория относится лишь к ФП с изменением симметрии в пределах одного (только кристаллического или только жидкого) состояния вещества.

В теории Ландау зависящий от температуры параметр порядка связывается с симметрией кристалла. При этом в одной из фаз (как правило, в высокотемпературной фазе) система не упорядочена и $\eta = 0$. В упорядоченной фазе (обычно низкотемпературной) $\eta \neq 0$. Термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \quad (4.2)$$

где $\Phi_0(T)$ — не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты A, B, \dots могут зависеть от температуры (давление для простоты полагаем неизменным).

Из условия термодинамического равновесия (минимум свободной энергии, $\partial\Phi/\partial\eta=0$) следует, что коэффициент при первой степени η равен нулю ($A=0$), так как в неупорядоченной фазе $\eta=0$. Кроме того, в большинстве случаев неупорядоченная фаза является центросимметричной, вследствие чего минимум $\Phi(\eta)$ в окрестности $\eta=0$ должен быть симметричным. Поэтому все коэффициенты при нечетных степенях η обращаются в нуль. Это дает основание переписать выражение для термодинамического потенциала в следующем виде:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6 + \dots, \quad (4.3)$$

где α, β и γ — коэффициенты разложения $\Phi(\eta)$.

После анализа разложения (4.3) можно сделать заключение о резкой (критической) зависимости коэффициента α от температуры. Температурная зависимость β и γ не является критической, так что в ряде случаев ею можно пренебречь.

Предположим, что температура фазового превращения $T=\theta$. Из условия минимума термодинамического потенциала ($\partial^2\Phi/\partial\eta^2 > 0$) следует, что ниже θ в упорядоченной фазе, где $\eta \neq 0$, $\alpha > 0$. Из этих же соображений следует, что в высокотемпературной (неупорядоченной) фазе, где $\eta=0$, $\alpha < 0$. Таким образом, α зависит от температуры, причем в самой точке перехода $\alpha=0$. Разложив в ряд зависимость $\alpha(T)$ по малому (в окрестности перехода) параметру $(T-\theta)$ и ограничиваясь первым членом этого ряда, имеем

$$\alpha = \alpha_0(T - \theta), \quad (4.4)$$

где α_0 — не зависящий от температуры коэффициент.

В теории Ландау характер ФП (черты перехода второго рода или первого рода) определяется знаком коэффициента при η^4 . В случае $\beta > 0$ имеем ФП2, причем учет коэффициента при η^6 и при более высоких степенях параметра порядка становится ненужным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием $\beta > 0$.

Таким образом, для термодинамического описания ФП2 в случае центросимметричной неупорядоченной фазы разложение $\Phi(\eta, T)$ по параметру порядка имеет вид

$$\Phi(\eta, T) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4, \quad (4.5)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta > 0$.

При $\beta < 0$ имеем ФП1, причем для устойчивости системы необходимо учитывать член с η^6 , где $\gamma > 0$. Разложение термодинамического потенциала в этом случае имеет вид

$$\Phi(\eta, T) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6, \quad (4.6)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta < 0$; $\gamma > 0$.

Конкретный вид функций (4.5) и (4.6) зависит от физического смысла параметра η и будет раскрыт ниже на примере сегнетоэлектрических ФП.

Как показано в [35], какой бы классификации ФП мы ни придерживались: феноменологической-термодинамической Эренфеста — Ландау — Гинзбурга — Девоншира, кристаллохимической Бюргера, интегральных подходов Роя и Либау или теории катастроф Тома и Арнольда — как из феноменологических, так и из микроскопических теорий следует обязательность некоторых изменений в области ФП ряда физических свойств веществ, относительная величина которых обуславливается характером перехода и спецификой структуры.

Представляется уместным кратко остановиться на почти не освещенном в отечественной литературе вопросе о существовании большого числа кристаллов, которые подобно сегнетоэлектрикам и сегнетоэластичкам, рассматриваемым в § 4.2, 4.3 и гл. 6 и 8, переключаются в одно из двух состояний ориентации некоторого свойства в случае приложения определенной силы или сочетания сил. Эти более общие соотношения были впервые выведены Аизу и Шуваловым в 1970—1973 гг. и обстоятельно изложены в монографии Ньунхема [37].

Рассмотрим двойникованный по некоторому закону кристалл с двумя или более состояниями ориентации слагающих его микроробластей с тождественным знаком свойства — двойников. Подобные кристаллы широко известны кристаллографам и минералогам, но в интересующем нас плане впервые были рассмотрены в [19] и работах, на которые опирается Ньунхем. В общем случае соседние двойники-домены могут различаться знаком свойства при тождестве структуры или быть энантиоморфными (различающимися по знаку оптической активности).

Предложенная Аизу и Шуваловым классификация исходит из тензорных свойств состояний ориентации. Преимуществом подобной классификации является логическая связь между свободной энергией и структурой двойников, благодаря чему становится ясным, какие именно поля и силы окажутся эффективными при движении доменных стенок. Кроме сегнетоэлектрических и ферромагнитных кристаллов с доменной структурой домены различных знаков с различными механизмами переключения наблюдаются у большого числа структур, получивших наименование «ферроиков». В англоязычной литературе используются термины «ферромагнетик» и «ферроэлектрик». В советской и отчасти немецкой вместо последнего утвердились термины «сегнетоэлектрик» и (по аналогии) «сегнети»- и «антисегнетоэлектрик», а также «сегнетоэластик». Поэтому из-за неустановленности терминологии применительно к деталям классификации ферроиков, сохранив общее для двух групп классификации наименование «ферроик», в последующей иерархии применим дуалистический подход — во всех случаях, когда реориентируемость состояния обусловлена воздействием электрического поля, сохраним в

сложном термине префикс «сегнето», во всех остальных — «ферро», кроме уже «прижившегося» термина «сегнетоэластик» и его производных. За термодинамическим анализом различий в разложении свободной энергии, обуславливающих тот или иной механизм переключения, отсылаем к [36], где перечислена и обширная литература вопроса.

В табл. 4.1 приведен перечень главнейших первичных и вторичных ферроиков.

Как видно из физической природы рассматриваемых механизмов, у представителей всех классов ферроиков можно ожидать интересных выходов в практику — в том числе инженерную. Однако это справедливо в будущем, поскольку в настоящее время обстоятельно изучены и широко применяются лишь первичные ферроики и сегнетобиэластик — кварц. Но у последнего в основном используются только линейные упругие и электромеханические свойства, хотя уже известны попытки использования упругой нелинейности.

Для полноты картины укажем, что в рассматриваемой совокупности взаимодействий возможны ферроики третичные и более высокого ранга, в зависимости от ранга тензора ориентируемого состояния. Подобно сказанному ранее кристалл считается третичным ферроиком, если в нем представлены два или более состояния ориентации, различающиеся членом третьего порядка

Таблица 4.1. Первичные и вторичные ферроики

Класс ферроиков	Свойство, знак которого различен в соседних доменах	Переключающая сила	Пример
Первичные:			
сегнетоэластики	Спонтанная поляризация	Электрическое поле	Титанат бария $BaTiO_3$
сегнетобиэлектрики	Спонтанная деформация	Механическое напряжение	Анортит $CaAl_2Si_2O_8$
ферромагнетики	Спонтанная намагниченность	Магнитное поле	Магнетит Fe_3O_4
Вторичные:			
сегнетобиэлектрики	Диэлектрическая восприимчивость	Электрическое поле	Титанат стронция $SrTiO_3$
ферробимагнетики	Магнитная восприимчивость	Магнитное поле	Бунзенит NiO
сегнетобиэластики	Упругая податливость	Механическое напряжение	Кварц $\alpha-SiO_2$
сегнетоэластоэлектрики	Пьезоэлектрические коэффициенты	Электрическое поле и механическое напряжение	Нашатырь NH_4Cl
ферромагнетоэластики		Магнитное поле и механическое напряжение	Сидерит $FeCO_3$
ферромагнетоэлектрики	Магнетоэлектрические коэффициенты	Магнитное поле и электрическое поле	Эсколаит Cr_2O_3

в разложении свободной энергии, и если он может быть переключен из одного состояния в другое воздействием соответствующей силы или поля. Единственным известным примером тритичного ферроика является кристалл хлорапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{Cl}$ [37], который, по оговоренным ранее принципам построения классификационной номенклатуры, является сегнетотриэластиком. Теоретически возможно также существование ферротриэластиков, ферроэластобимагнетиков, ферроэлектробимагнетиков, сегнетомагнетобиэлектриков и ферромагнетоэластиков. Ожидаемая высокая полифункциональность подобных структур со сложным характером доменной структуры и богатством физических свойств позволяет считать достаточно перспективным проведение поисковых работ в этом направлении.

4.2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

При сегнетоэлектрическом переходе неполярный кристалл становится спонтанно поляризованным. Как правило, неполярная фаза является более высокотемпературной, чем полярная. Сегнетоэлектрические переходы могут быть близки к модели ФП как первого, так и второго рода, причем почти в каждом сегнетоэлектрическом кристалле ФП имеет свои особенности. Число известных сегнетоэлектриков и близких к ним кристаллов (антисегнетоэлектриков, сегнетиелектриков, виртуальных сегнетоэлектриков, несобственных сегнетоэлектриков) превосходит 600, а с твердыми растворами превышает 5000. Целесообразно поэтому остановиться на рассмотрении лишь наиболее общих явлений, связанных с ФП в сегнетоэлектриках.

С микроскопической точки зрения сегнетоэлектрические ФП делятся на два больших класса: ФП типа смещения и ФП типа порядок — беспорядок. В первом случае выше точки перехода (точки Кюри T_K) в кристалле существует неустойчивость по отношению к одному из решеточных колебаний, которое называется мягкой модой. По мере понижения температуры и приближения к T_K частота этой моды понижается и в пределе стремится к нулю. В результате в точке ФП происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, восстанавливающее динамическую устойчивость, причем в сегнетоэлектриках это смещение приводит к спонтанной поляризованности P_c (в антисегнетоэлектриках спонтанная поляризация скомпенсирована в подрешетках $P_c=0$). Механизм поляризации, связанный с мягкой модой, рассматривался в § 2.5; основные сегнетоэлектрики этого типа перечислены в табл. 6.4.

Особенностью переходов типа порядок — беспорядок является то, что структурные элементы кристалла (молекулы, радикалы, ионы) могут находиться в двух или нескольких равновесных положениях, которые можно охарактеризовать дипольными моментами. В неполярной фазе, при более высоких температурах, энер-

гия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, вследствие чего диполи в каждый момент времени направлены неупорядоченно и суммарная поляризация отсутствует ($P_c=0$). По мере понижения температуры за счет диполь-дипольных взаимодействий в области ФП происходит самопроизвольное упорядочение полярных структурных элементов; при этом в сегнетоэлектриках возникает спонтанная поляризация ($P_c>0$). В антисегнетоэлектриках диполи выстраиваются антипараллельно и, несмотря на упорядочение структуры, $P_c=0$. Основные кристаллы с переходом типа порядок — беспорядок перечислены в табл. 6.5. Применяя теорию Ландау (см. § 4.1), можно получить закон Кюри — Вейса для температурного изменения ϵ , описать температурную зависимость P_c , объяснить петлю диэлектрического гистерезиса и другие нелинейные свойства сегнетоэлектриков. В деталях термодинамическая теория сегнетоэлектриков была разработана Гинзбургом [3] и Девонширом [4]. В разложениях термодинамического потенциала (4.5) и (4.6) в случае сегнетоэлектрического ФП естественно считать параметром порядка поляризованность. В самом деле, выше точки Кюри $P=0$ ($\eta=0$), ниже T_k , где $\eta \neq 0$, поляризованность $P_c \neq 0$.

В случае ФП2 напряженность электрического поля, равная $\partial\Phi/\partial P$, как следует из выражения (4.5), может быть представлена в виде

$$E = \alpha P + \beta P^3. \quad (4.7)$$

Диэлектрическая восприимчивость, равная $\partial P/\partial E$, может быть найдена из выражения

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2. \quad (4.8)$$

При этом $\chi \approx \epsilon$, поскольку $\epsilon = 1 + \chi$, а для сегнетоэлектриков $\epsilon \gg 1$.

Исследуем сначала неполярную фазу, т. е. температурную область $\alpha > 0$ и $T > T_k$ (рис. 4.3). Условия устойчивости фазы следующие:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

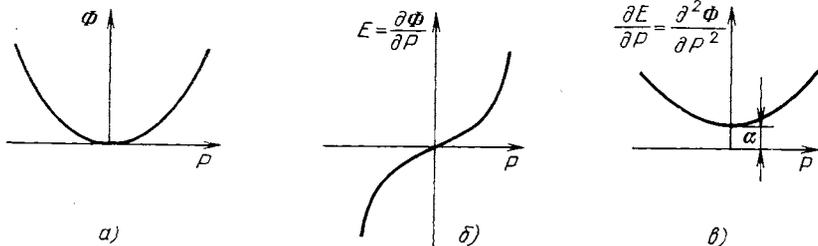


Рис. 4.3. Зависимость термодинамического потенциала (а) и его производных (б, в) от параметра порядка выше T_k

Первое из них сводится к кубическому уравнению $\alpha P + \beta P^3 = 0$. Это уравнение может иметь только один действительный корень $P_1 = 0$, так как поляризованность является параметром порядка. Корни $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ должны быть мнимыми (поскольку для ФП2 $\beta > 0$, то выше T_K и $\alpha > 0$).

Рассмотрим температурную зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 4.4,б). Характерный для неполярной фазы закон Кюри — Вейса следует из формул (4.5) и (4.8):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0 (T - \theta), \quad \varepsilon = \frac{C}{T - \theta}.$$

Фазовый переход должен происходить при температуре Кюри — Вейса θ , когда α меняет знак.

В неполярной фазе величина ε зависит не только от температуры, но и от напряженности поля. Из приведенных выше выражений (4.7) и (4.8) следует, что выше T_K в сегнетоэлектриках должна наблюдаться диэлектрическая нелинейность. Зависимость $P(E)$ характеризуется областью насыщения. Это означает, что диэлектрическая проницаемость в сильных полях уменьшается, поскольку $\varepsilon \sim \partial P / \partial E$ (рис. 4.4,в). Общая формула, учитывающая как нелинейность, так и температурную зависимость ε , имеет вид [9]

$$\varepsilon(T, E) = \frac{C}{T - \theta} \left[1 + 3\beta \varepsilon_0^3 E^2 \frac{C^3}{(T - \theta)^3} \right]^{-1/3}. \quad (4.9)$$

Нелинейность в неполярной фазе тем выше, чем ближе температура к точке ФП.

В полярной фазе появляется спонтанная поляризованность, поэтому все корни кубического уравнения $\partial \Phi / \partial P = 0$ являются действительными. Но поскольку $\alpha < 0$ (см. (4.3)), то корень $P_1 = 0$ теперь соответствует максимуму $\Phi(P)$. Полярная фаза устойчива, т. е. $\Phi(P)$ минимально при $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$. Подставляя в это выражение $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$, находим температурную зависимость спонтанной поляризованности (рис. 4.4,а):

$$P_c^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} (\theta - T). \quad (4.10)$$

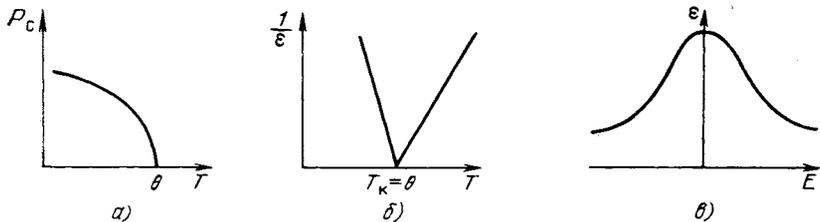


Рис. 4.4. Температурная зависимость спонтанной поляризованности (а), обратной диэлектрической проницаемости (б), а также диэлектрическая нелинейность в неполярной фазе (в)

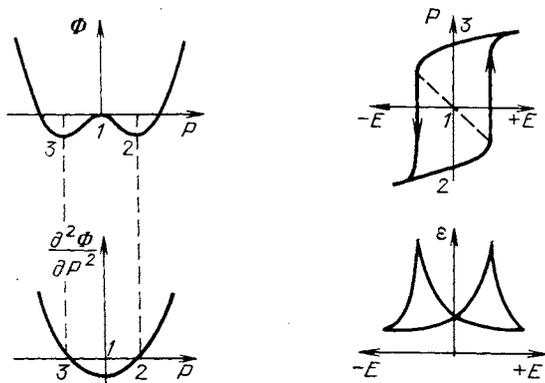


Рис. 4.5. Термодинамический потенциал и его производные для сегнетоэлектриков с ФП2 (точками 1—3 обозначены корни уравнения (4.8))

Температурный ход диэлектрической проницаемости может быть определен при подстановке (4.10) в (4.8):

$$1/\varepsilon = 2(\theta - T)/C; \quad \varepsilon = C/2(\theta - T). \quad (4.11)$$

Следовательно, термодинамическая теория предсказывает, что ниже точки Кюри ε в 2 раза меньше, чем при $T > T_k$, при равном удалении от T_k (см. рис. 4.4,б).

Остановимся теперь на нелинейных свойствах сегнетоэлектриков в полярной фазе. Соответствующие этой фазе характеристики термодинамического потенциала и его производных показаны на рис. 4.5. На зависимости $\Phi(P)$ обозначены точки экстремумов. В этих точках функция $E(P)$ пересекает ось P . Зависимость $P(E)$ характеризуется неустойчивой областью, границы которой показаны на рис. 4.5 штриховыми линиями. В этой области диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon \sim \partial P / \partial E$) была бы отрицательной. В результате возникает диэлектрический гистерезис. Дифференциальная диэлектрическая проницаемость, соответствующая мгновенным значениям ε , при изменении напряженности поля проходит через два максимума.

Термодинамическая теория позволяет достаточно детально описать также свойства сегнетоэлектриков с ФП1, близким к ФП2. Исходным является следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \quad (4.12)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - \theta)$; $\beta < 0$ и $\gamma > 0$.

Для исследования во всех деталях этой зависимости необходимо найти особые точки как для функции $\Phi(P)$, так и для ее производных.

Результат исследования неполярной фазы в окрестности ФП1 показан на рис. 4.6, где введен параметр $\xi = \alpha\gamma/\beta^2$. По мере пони-

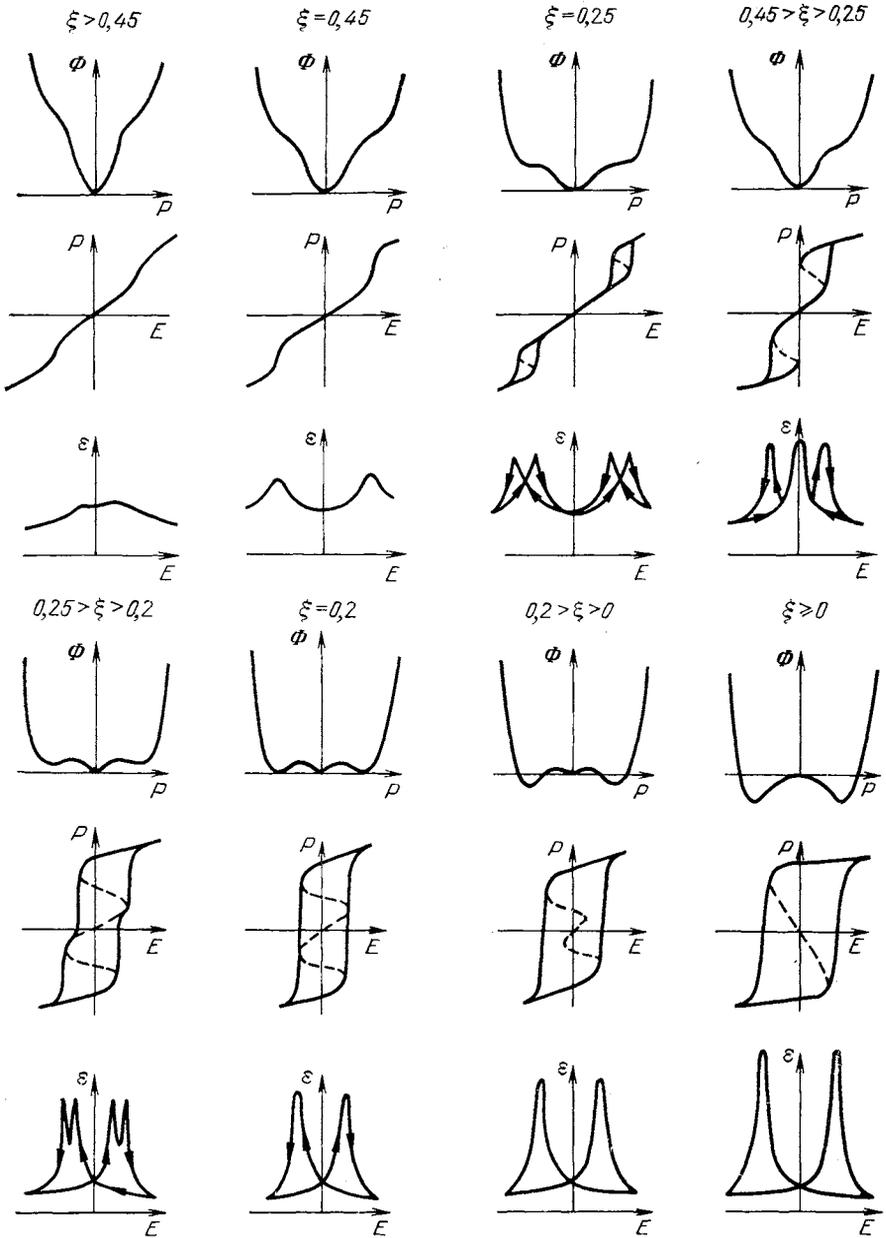


Рис. 4.6. Функции $\Phi(P)$, $P(E)$ и $\epsilon(E)$ при различных соотношениях констант в разложении термодинамического потенциала для сегнетоэлектриков с ФПТ

жения величины α с температурой и приближения к T_k изменяется соотношение между α , β и γ , вследствие чего меняется параметр ξ . При этом появляется двойная петля диэлектрического гистерезиса в некоторой температурной области выше T_k , а также имеют место другие интересные варианты зависимостей $P(E)$ и $\epsilon(E)$.

Представив функциональную зависимость $E(P)$ как $P(E)$, для полярной фазы получим ситуацию, аналогичную рис. 4.5 с областью неустойчивости и петлей диэлектрического гистерезиса. Соответственно изменяется и диэлектрическая проницаемость в зависимости от напряженности поля. Таким образом, основные характеристики сегнетоэлектриков в полярной фазе — петля гистерезиса и нелинейность $\epsilon(E)$ — не зависят от того, какого рода переход испытывает кристалл в точке Кюри.

Переход первого рода происходит не при $T=\theta$ и $\alpha=0$, а при $\alpha_k=3\beta^2/16\gamma$, где $\gamma>0$. Следовательно T_k в случае ФП1 будет больше θ . Спонтанная поляризованность при $T=T_k$ возникает скачком (в отличие от ФП2). Величина этого скачка

$$\Delta P_c^2 = 3\beta/4\gamma.$$

Скачком при T_k изменяется и величина ϵ , которая в точке ФП1 имеет вполне определенное (не бесконечное, как при ФП2) максимальное значение, равное $16\gamma/3\beta^2$. Скачок диэлектрической проницаемости при переходе в полярную фазу $\Delta\epsilon=4\gamma/3\beta^2$ (рис. 4.7).

Наиболее изученным сегнетоэлектриком, в котором переход имеет характер ФП1, является титанат бария. В этом сегнетоэлектрике действительно реализуются все особенности сегнетоэлектрического перехода первого рода, показанные на рис. 4.6. Температурный максимум ϵ в чистом BaTiO_3 наблюдается при $T_k=400$ К, а температура Кюри—Вейса на 12° ниже ($\theta=388$ К). Постоянная Кюри—Вейса в титанате бария $C=1,2 \cdot 10^5$ К, а величина $\epsilon_{\text{макс}}=10^5$. Максимум диэлектрической проницаемости и переход в неполярную фазу могут быть достигнуты не только при нагревании титаната бария, но и при повышении давления (рис. 4.8). Это также согласуется с термодинамической теорией, но для простоты при всех стадиях анализа давление предполагалось постоянным.

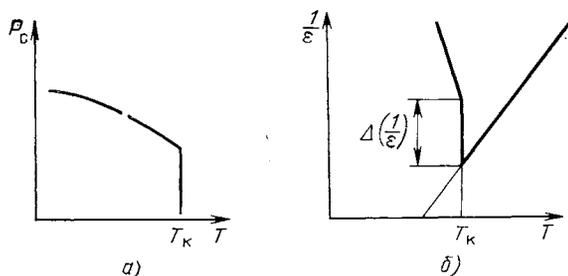


Рис. 4.7. Температурная зависимость спонтанной поляризованности (а) и обратной диэлектрической проницаемости (б) в сегнетоэлектриках с ФП1

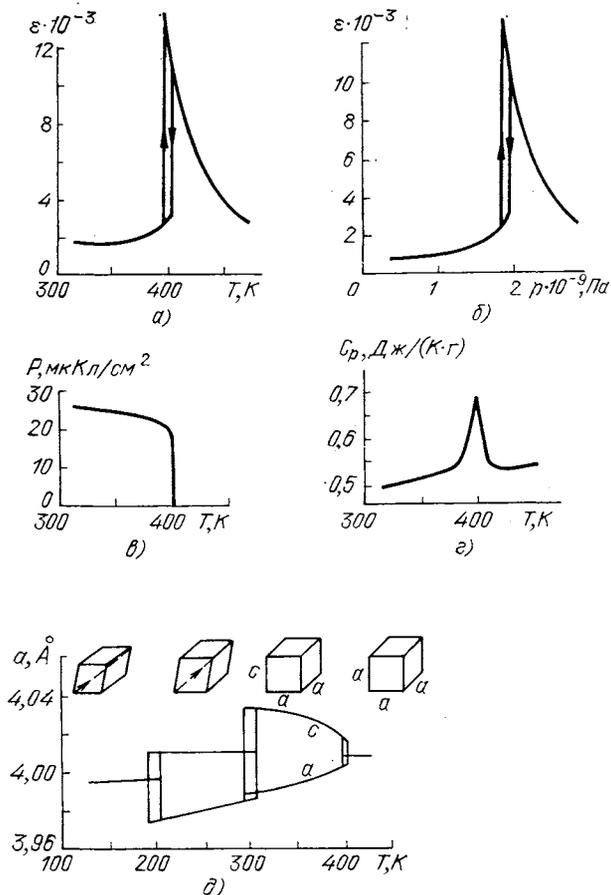


Рис. 4.8. Основные характеристики титаната бария в окрестности ФП (а—г), а также температурное изменение параметра кристаллической ячейки и симметрии кристалла BaTiO_3 при последовательности фазовых превращений (д)

Спонтанная поляризованность в BaTiO_3 при ФП появляется скачком, как и следует из теории ФП. Скачком понижается в точке Кюри и диэлектрическая проницаемость. Таким образом, важнейшие изменения диэлектрических свойств сегнетоэлектриков при ФП как первого, так и второго рода успешно объясняются термодинамической теорией. Выбор параметра порядка в феноменологической теории Ландау основан на выделении важнейшего свойства кристалла. В случае сегнетоэлектриков выбор поляризованности в качестве параметра порядка дает возможность объяснить не только температурный ход P_s , но и большой максимум диэлектрической проницаемости в окрестности ФП. Тем не менее известны случаи возникновения при ФП спонтанной поляризации без заметного максимума $\varepsilon(T)$, например в молибдате гадолиния.

Такие сегнетоэлектрики называются несобственными. В них поляризованность не является параметром ФП. В случае $Gd_2(MoO_4)_3$, например, причиной структурного упорядочения в точке Кюри являются механические деформации, а спонтанная поляризованность возникает при ФП как одно из свойств упорядоченной фазы.

Фазовые переходы с температурным максимумом ϵ не обязательно приводят к появлению полярной фазы. На рис. 4.9 приведены примеры зависимостей $\epsilon(T)$ нескольких кристаллов, которые называют антисегнетоэлектриками. Скачок диэлектрической проницаемости в точке перехода может быть как большим (в случае цирконата свинца $PbZrO_3$), так и вовсе отсутствовать (например, в магновольфрамате свинца $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3$). Соответственно ФП из неполярной фазы в антиполярную может быть ближе к ФП1 или к ФП2. Среди антисегнетоэлектриков известны как оксиды со структурой перовскита, так и водородсодержащие кристаллы (например, дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$).

Антисегнетоэлектрические ФП близки по своей физической природе к сегнетоэлектрическим, а антисегнетоэлектрики по своей структуре и химическому составу близки к сегнетоэлектрическим кристаллам. Однако в антисегнетоэлектриках $P_c=0$, потому что появляющаяся при ФП спонтанная поляризация скомпенсирована в пределах одной элементарной ячейки. Энергия антиполярного состояния близка к энергии полярной фазы, поэтому внешние воздействия могут превратить антисегнетоэлектрик в сегнетоэлектрик: сильное электрическое поле ($E > E_k$) вызывает ФП из антиполярной в полярную фазу, при этом возникает двойная петля диэлектрического гистерезиса.

Фазовый переход между антисегнето- и сегнетоэлектриком может происходить не только при воздействии сильного электрического поля, но и в результате изменения температуры. Такая ситуация наблюдается, например, в ниобате натрия $NaNbO_3$ (см. рис. 4.9). В этом кристалле антисегнетоэлектрическая фаза существует между температурами ФП 630 и 80 К. Ниже температуры 80 К $NaNbO_3$ превращается в сегнетиэлектрик, где сегнето- и антисегнетоэлектрические фазы сосуществуют. Если спонтанная поляризация в антисегнетоэлектрике скомпенсирована лишь частично, его принято называть сегнетиэлектриком (по аналогии с ферромагнетиками, в которых частично скомпенсирована спонтанная намагниченность). Кроме ниобата натрия к сегнетиэлектрикам относят WO_3 и $PbCd_{1/2}W_{1/2}O_3$ и некоторые изоструктурные соединения.

Антисегнетоэлектрические ФП происходят, как правило, с умножением элементарной ячейки. Следовательно, в антиполярной фазе величина элементарной ячейки в 4, 8 и более раз превышает размеры ячейки в неполярной фазе. Отметим, что в сегнетоэлектриках эффект умножения элементарной ячейки кристалла при ФП обычно не отмечается.

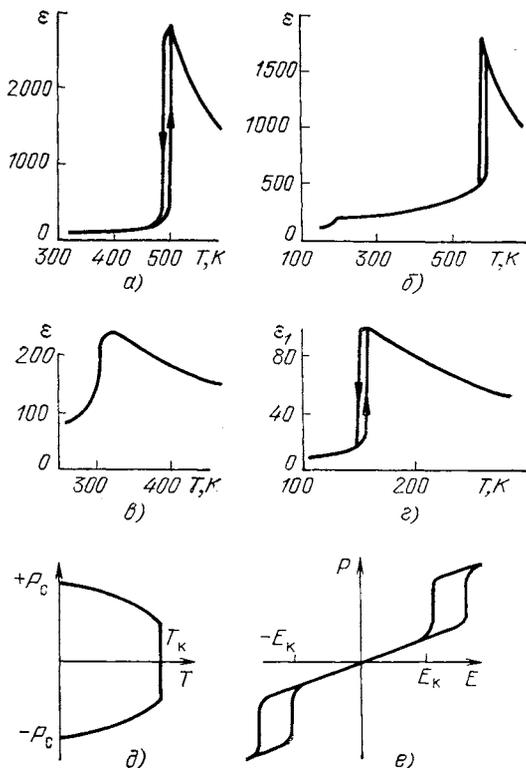


Рис. 4.9. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости антисегнетоэлектриков PbZrO_3 (а), NaNbO_3 (б), Pb_2MgWO_6 (в), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (г), а также компенсация спонтанной поляризованности в элементарной ячейке антисегнетоэлектрика (д) и двойная петля диэлектрического гистерезиса (е)

Благодаря умножению ячейки компенсация поляризации при ФП в антисегнетоэлектриках происходит на элементарном уровне и $P_c=0$. Умножение кристаллической ячейки при ФП приводит к изменению объема и симметрии зоны Бриллюэна антисегнетоэлектриков. Это позволяет предположить, что к антисегнетоэлектрическому ФП приводит динамическая неустойчивость кристалла на границе зоны Бриллюэна. Напомним, что в случае сегнетоэлектрического ФП оптическая ветвь с температурой понижается в центре зоны Бриллюэна, вследствие чего переход не должен изменять объем зоны. Если же критическое понижение частоты колебательной моды происходит на границе зоны Бриллюэна, то вследствие ФП и понижения симметрии кристалла объем этой зоны должен уменьшаться по крайней мере в 2 раза. Для антисегнетоэлектрического ФП параметр порядка, по которому раскладывается в ряд термодинамический потенциал, выбирается составным: он состоит из суммы поляризованностей взаимопроникающих подрешеток. При переходе в упорядоченную фазу эти поляризации компенсируются, приводя к $P_c=0$.

4.3. СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Существуют кристаллы, близкие по структурным свойствам к сегнетоэлектрикам. В них фазовые переходы сопровождаются критическими изменениями упругих постоянных, а ниже температуры T_k возникает спонтанно деформированное состояние, подобно тому, как в ферромагнетиках появляется спонтанно намагниченное, а в сегнетоэлектриках — спонтанно поляризованное состояние. По аналогии с сегнетоэлектриками эти вещества называют сегнетоэластиками.

В сегнетоэластической фазе кристалл может быть деформирован по-разному, причем переход от одной спонтанной деформации к другой может быть реализован внешними механическими напряжениями. Ниже T_k сегнетоэластик обычно разбивается на домены, в которых спонтанная деформация имеет различное направление. Подобно тому как электрическое поле переориентирует сегнетоэлектрические домены, механическая нагрузка монодоменизирует сегнетоэластик, превращая его в однодоменный кристалл.

Таким образом, к сегнетоэластикам относятся кристаллы, которые в определенном интервале температур спонтанно деформированы, причем эта деформация может быть переориентирована внешними механическими воздействиями [4].

При изменении знака механического напряжения X знак спонтанной деформации x также изменяется. В обычных кристаллах жесткость велика, деформация мала и линейно зависит от механического напряжения (рис. 4.10,а) по закону Гука. В сегнетоэластиках, напротив, механическая жесткость невелика — деформация резко нарастает с ростом X (см. рис. 4.10,б). Однако после достижения некоторого коэрцитивного усилия X_k жесткость возрастает. Снятие механического напряжения в отличие от обычных кристаллов не приводит в сегнетоэластиках к немедленному восстановлению недеформированного состояния: в них некоторое время сохраняется остаточная деформация, близкая по величине к спонтанной деформации $+x_c$ (см. рис. 4.10,б). Для того чтобы вызвать изменение деформации от $+x_c$ до $-x_c$ необходимо приложить к кристаллу усилие противоположного знака, превышающее коэрцитивную силу X_k . Таким образом, сегнетоэластик некоторое время может находиться в двух спонтанно деформированных состояниях — в состоянии растяжения ($+x_c$) или в состоянии сжатия ($-x_c$). Со временем, однако, появляются сегнетоэластические домены и общая (макроскопическая) спонтанная деформация релаксирует до среднего значения $x=0$.

Параметром порядка (см. § 4.1) для сегнетоэластического ФП служит механическая деформация кристалла. Поэтому в окрестности такого перехода в принципе могут отсутствовать как диэлектрические, так и магнитные аномалии. Однако вследствие изменения симметрии, в частности из-за появления или изменения пьезоэффекта и по другим причинам, небольшие скачки ϵ в окрестности сегнетоэластических переходов все же наблюдаются (см. рис.

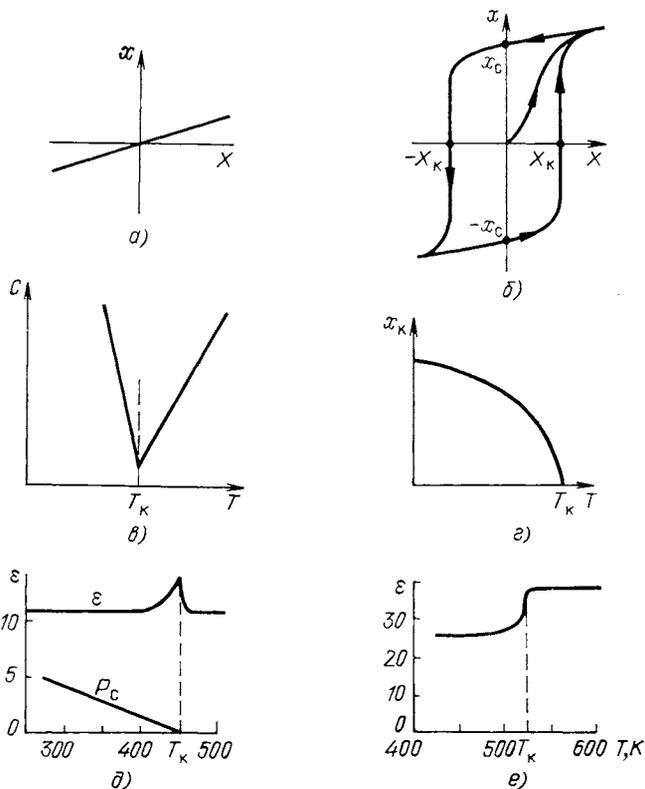


Рис. 4.10. Основные характеристики сегнетоэластиков:

a — линейная зависимость $x(X)$ в обычных кристаллах; *б* — «механический» гистерезис сегнетоэластиков; *в* — температурный ход критической составляющей упругой жесткости в окрестности ФП; *г* — температурное изменение спонтанной деформации; *д* — зависимость диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризованности молибдата гадолиния; *е* — зависимость $\epsilon(T)$ ортофосфата свинца

4.10, *д*, *е*). Например, такой скачок ϵ наблюдается в ортофосфате свинца $Pb_3(PO_4)_2$. В другом сегнетоэластике (молибдате гадолиния $Gd_2(MoO_4)_3$) параметр перехода упругий, но как следствие эластического перехода возникает и спонтанная поляризация (см. рис. 4.10, *д*). В этом кристалле в отличие от обычных сегнетоэлектриков P_C нарастает при охлаждении не по квадратичному закону (как уже указывалось), а линейно. Такие сегнетоэлектрики называются несобственными, так как в них параметром перехода является не поляризованность, а другая физическая величина (в данном случае — деформация). Таким образом, $Gd_2(MoO_4)_3$ представляет собой сегнетоэластик и сегнетоэлектрик одновременно. Небольшой пик ϵ при ФП (см. рис. 4.10, *д*) наблюдается только на низких частотах — для свободно деформирующегося в поле кристалла. В диапазоне СВЧ зависимость $\epsilon(T)$ для $Gd_2(MoO_4)_3$ не имеет существенных аномалий.

Спонтанная деформация кристаллов сегнетоэластиков изменяется с температурой по закону, близкому $x_c \sim (T_K - T)^2$, т. е. таким же образом, как намагниченность ферромагнетиков или спонтанная поляризованность сегнетоэлектриков (см. рис. 4.10,з). Параметром, критически изменяющимся в точке Кюри (подобно диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков или магнитной проницаемости ферромагнетиков), для сегнетоэластиков являются упругие «постоянные» — те компоненты тензора упругой жесткости c_{ijkl} , которые приводят к спонтанной деформации ниже T_K . На рис. 4.10,в приведен температурный ход критической компоненты тензора упругой жесткости (обратной s) для одного из сегнетоэластиков. Как и $1/\epsilon$ (см. рис. 4,4,б), этот параметр в точке Кюри близок к нулю. Соответственно в параэластической фазе и окрестности ФП сильно изменяется скорость звука: в некоторых направлениях в кристалле она снижается до 300—400 м/с, в то время как в обычных кристаллах $v_{зв} \approx 4000$ м/с, а в жидкостях — порядка 1500 м/с. После перехода в сегнетоэластическую фазу скорость звука опять повышается, но остается более низкой, чем в других кристаллах.

Все эти обстоятельства свидетельствуют о том, что динамические свойства сегнетоэластиков обусловлены акустической мягкой модой колебаний кристаллической решетки, частота которой критически понижается в области перехода точно так же, как в сегнетоэлектриках типа смещения понижается частота поперечной оптической моды колебаний. Сегнетоэластические переходы могут быть как второго, так и первого рода. В сегнетоэластике ортофосфате свинца ФП при 450 К происходит скачком и относится к ФП1. Однако в сегнетоэластике BiVO_4 ФП при 530 К относится к ФП2. Ниже температуры перехода в сегнетоэластиках может возникать сегнетоэлектрическая фаза. В этом случае сегнетоэластическая фаза одновременно является сегнетоэлектрической.

Низкая скорость звука свидетельствует о большой податливости упругих свойств сегнетоэластиков. Поэтому они применяются в оптике для дефлекторов света (осуществляющих пространственное сканирование светового луча, см. гл. 7). Упругие волны, возбуждаемые пьезоэлектрическим способом с частотой 30—300 МГц, образуют в сегнетоэластике (или параэластике) как бы дифракционную решетку, шаг которой зависит от частоты управляющего электрического поля. Изменяя частоту, можно управлять углом отклонения светового луча.

Кроме дефлекторов сегнето- и параэластики могут применяться в датчиках давлений и деформаций и других измерительных устройствах. Свойства сегнетоэластиков — «механических» аналогов ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, а также возможности их технического применения в электронике и приборостроении еще недостаточно изучены.

Кристаллофизические свойства сегнетоэластиков детально описаны в [14], а перспективы их технического использования — в [36, 37].

4.4. КРИТИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Как указывалось в § 1.2, проводимость диэлектриков является сложной функцией многих параметров ($\sigma(\omega, T, E, p)$). В большинстве случаев изменения σ от температуры, частоты, электрического поля и давления происходят плавно и являются обратимыми. Только электрическим пробой (см. § 2.3) приводит к резкому и необратимому скачку $\sigma(E)$. Но имеются и другие важные для электронной техники и физики твердого тела случаи (рис. 4.11), когда при изменении внешних условий, а также конфигурации или размеров образцов (тонкие пленки, сверхтонкие проволоочки) наблюдается скачкообразное и весьма большое, но обратимое изменение проводимости.

Одно и то же по химическому составу вещество может, таким образом, устойчиво находиться в двух различных состояниях: быть проводником электрического тока или изолятором. В состоянии с высокой проводимостью перенос электрического заряда может в одних случаях осуществляться электронами (см. рис. 4.11,а,б), а в других — ионами (см. рис. 4.11,в). С повышением температуры проводимость, как правило, возрастает (см. рис. 4.11,а,в), но может и падать (см. рис. 4.11,б). И наконец, скачок проводимости может вызываться изменениями электрического поля (см. рис. 4.11,г), давления (см. рис.

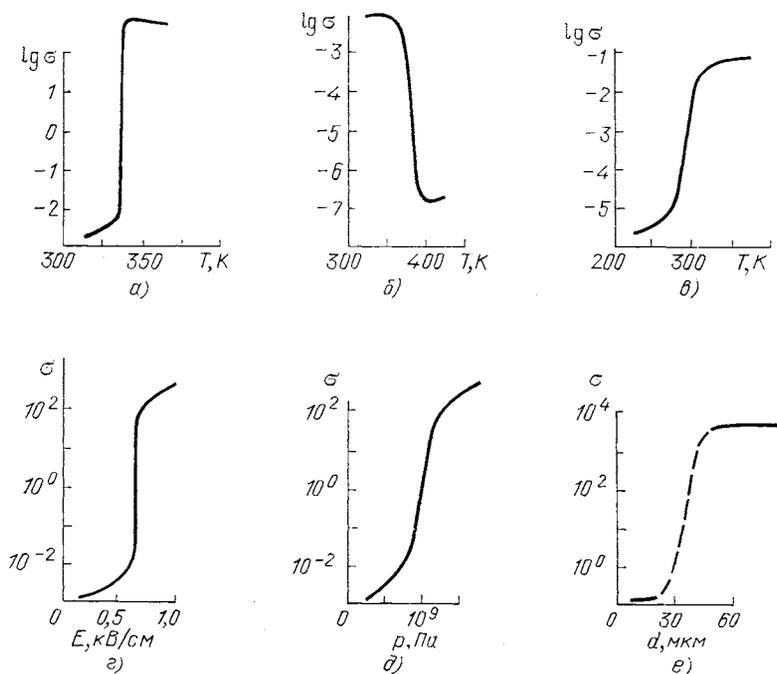


Рис. 4.11. Изменение проводимости σ (См/м) от температуры (а—в), электрического поля (г), давления (д) и толщины пленки (е): а, г, д — двуокись ванадия; б — легированный титанат бария, в — йодистое серебро; е — пленочный полуметалл висмут

4.11,δ) и геометрических размеров образца (см. рис. 4.11,ε). Резкие скачки проводимости, в частности в температурной зависимости, нельзя объяснить в рамках обычных представлений о механизме переноса заряда в диэлектриках и полупроводниках (см. § 3.2—3.4). Дело в том, что электропроводность неметаллических веществ имеет активационную природу: носители заряда генерируются термическим, радиационным, оптическим и другими путями. Поэтому σ по мере увеличения активирующего фактора должна повышаться постепенно, а не скачком. Наблюдаемые в эксперименте скачки σ обусловлены, очевидно, фазовыми переходами.

Если скачок проводимости имеет электронную природу, то он означает фундаментальное изменение электронного спектра кристалла, который из диэлектрического (со щелью в спектре электронных состояний) превращается в металлический (непрерывное распределение состояний). Условно такие переходы могут быть названы ФП типа диэлектрик — металл.

Если возрастает ионная составляющая тока, то это обусловлено обычно «плавлением» одной из подрешеток кристалла (обычно катионной) и ФП называют суперионным, т. е. предполагают, что твердый диэлектрик переходит в состояние электролита.

Электронная проводимость в окрестности ФП диэлектрик — металл. Переходы этого типа имеют принципиальное значение для физики твердого тела, поскольку связаны с коренной перестройкой электронного спектра кристалла [26]. Изучение природы ФП из металлического в диэлектрическое состояние представляет не только научный, но и технический интерес, так как резкие изменения электрических и оптических свойств кристаллов в окрестности таких переходов находят применения в устройствах электроники и автоматики [30].

Возможность ФП типа диэлектрик — металл была теоретически предсказана Моттом при анализе применимости зонной теории электронных спектров твердых тел, в которой обычно используется одноэлектронное приближение, т. е. предполагается, что каждый электрон движется в силовом поле ионов и всех электронов (кроме рассматриваемого), а парные взаимодействия не учитываются даже для ближайших соседних электронов (эти взаимодействия включены в среднее поле, см. § 1.1). В одноэлектронном приближении решением уравнения Шредингера в кристалле являются функции Блоха, а собственные значения энергии образуют энергетические полосы. Число уровней в каждой полосе определяется числом атомов в решетке, вследствие чего образуются квазинепрерывные энергетические зоны, заполнение которых определяется принципом Паули (см. § 1.1, рис. 1.3). Вещества, у которых в основном состоянии нет частично заполненных зон, относятся к диэлектрикам и полупроводникам; полуметаллы и металлы, напротив, характеризуются наличием частично заполненных зон (см. рис. 1.5).

Каким же образом эти представления, развитые на основе одноэлектронной теории, допускают возможность превращения диэлектрика в металл?

1. При сжатии кристалла, по мере уменьшения параметра кристаллической решетки, для любых веществ должно произойти перекрытие зон валентных электронов (см. рис. 1.3). Поэтому при весьма высоких давлениях (которые пока еще не получены в лабораторных условиях) все диэлектрики должны превращаться в металлы (см. рис. 1.5,δ).

2. При расширении кристаллов по мере увеличения расстояния между атомами перекрытие зон валентных электронов уменьшается, так что металлы с

четным числом электронов в узле кристаллической решетки должны по своим свойствам сначала приблизиться к полуметаллам, а затем и к полупроводникам. Такие явления наблюдались, например, при нагревании металлов Hg и Ca.

3. При испарении любого металла он превращается в диэлектрик, так как атомы настолько удаляются друг от друга, что перекрытие их валентных оболочек становится невозможным.

Иных возможностей фазовых превращений металла в диэлектрик из одноэлектронной теории не следует. Поэтому приведенные на рис. 4.11 экспериментальные характеристики по резкому изменению проводимости различных веществ выходят за пределы предсказаний этой широко распространенной теории. Дело в том, что приближение блоховских волновых функций, принятое одноэлектронной теорией, основано на особенностях строения волновых функций s - и p -электронов, орбитали которых имеют большую пространственную протяженность и значительное взаимное перекрытие. На рис. 4.11, $a, z-e$ приводились, однако, примеры других соединений (с f - и d -электронами), волновые функции которых локализованы вблизи соответствующих ядер. Прежде чем перечислить различные теоретические интерпретации ФП типа диэлектрик — металл, целесообразно привести более полно, чем на рис. 4.11, данные об изменении совокупности физических свойств кристаллов в окрестности такого перехода.

На рис. 4.12 приводятся электрические характеристики полупрозрачной окиси ванадия. При низких температурах этот кристалл является диэлектриком, в котором зависимость $\sigma(T)$ имеет обычный для диэлектриков активационный характер. При критической температуре $T_K = 150$ К V_2O_5 переходит в металличе-

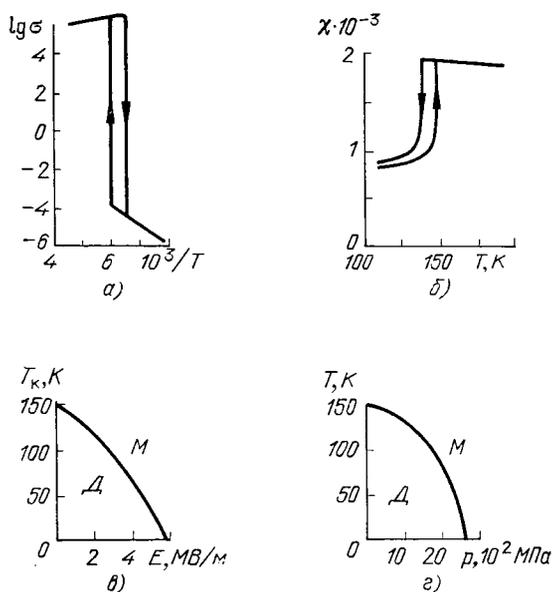


Рис. 4.12. Особенности ФП в V_2O_5 :

a — температурный скачок проводимости σ (См/м); b — температурное изменение магнитной восприимчивости; v — фазовая диаграмма температура — напряженность поля; z — фазовая диаграмма температура — давление

скую фазу со скачком проводимости примерно на десять порядков, причем в окрестности ФП наблюдается температурный гистерезис. Выше T_K зависимость $\sigma(T)$ имеет уже металлический характер. Критическая температура зависит от напряженности электрического поля (см. рис. 4.12,а), которое стабилизирует металлическую фазу, а также от давления (см. рис. 4.12,б), которое уменьшает расстояние между атомами, что ускоряет переход. В сильных электрических полях и при повышенных давлениях диэлектрическая фаза в V_2O_3 не реализуется.

Важно отметить, что рассматриваемый ФП характеризуется не только скачком проводимости вблизи T_K , но и изменением магнитных свойств кристалла (см. рис. 4.12,б). Диэлектрическая фаза является антиферромагнитной, а металлическая — парамагнитной. Подобные ФП со скачком проводимости и изменением магнитной упорядоченности наблюдались во многих оксидах переходных металлов: в Fe_2O_3 рост проводимости в 10^3 раз обнаружен при 120 К, в WO_3 при 240 К — в 10^4 раз; в VO_2 при 340 К — в 10^6 раз, а в EuO при 50 К — в 10^{13} раз.

Общая теория ФП типа диэлектрик — металл не разработана: сложность заключается не только в решении «многоэлектронной» задачи, но и в большом разнообразии кристаллических структур и химических составов, где эти переходы имеют место (кроме оксидов переходных металлов близкие по характеру фазовые превращения обнаружены во многих халькогенидах). Поэтому ограничимся перечислением трех основных теоретических моделей, объясняющих разные стороны этого сложного физического явления.

1. Переход Мотта происходит в кристаллах с выраженной локализацией электронных орбиталей. Пространственная локализация и образование квазисвязанных состояний характерны для d - и f -электронов, свойственных соединениям переходных металлов и редких земель. Локализация заключается в том, что валентный электрон большую часть времени (τ) проводит вблизи своего иона. По этой причине в силу соотношения неопределенности $W\tau \ll \hbar$ ширина соответствующей зоны электронного спектра W должна быть узкой по сравнению с зонами s - и p -электронов, для которых величина τ на несколько порядков меньше [20].

В диэлектрической фазе узкие зоны энергетического спектра электронов затрудняют перенос заряда: переходу электронов от атома к атому препятствует кулоновское отталкивание локализованных электронов. Энергия этого отталкивания в диэлектрике Мотта играет роль запрещенной зоны — энергетической щели в электронном спектре. Локализованные электроны, не участвуя в электропроводности, существенно повышают поляризуемость кристалла и его диэлектрическую проницаемость.

Однако квазилокализованные состояния не являются устойчивыми. При воздействии на кристалл внешних полей или при небольшом изменении параметра кристаллической решетки, вызванном давлением или другими причинами, может оказаться, что переход электронов в нелокализованное состояние выгоден энергетически: кинетическая энергия движения по зоне освободившихся электронов может сравниться с энергией кулоновского отталкивания, препятствующей этому движению. Неустойчивость приводит к возможности перехода, при котором ширина зоны локализованных состояний скачком возрастает и энергетическая щель «захлопывается».

Локализация электронов в диэлектрике Мотта сопровождается магнитным (чаще всего — антиферромагнитным) упорядочением. Высокотемпературная фа-

за, где локализация исчезает, соответствует парамагнитной фазе. Возможно, что именно магнитное упорядочение способствует образованию специфического спектра электронов моттовского диэлектрика: возникающая ниже T_K антиферромагнитная сверхрешетка расщепляет низкотемпературную зону электронных состояний на две подзоны — заполненную и пустую, которые разделены энергетической щелью, препятствующей электропроводимости.

Предполагается, что к теоретической модели Мотта близки ФП со скачком проводимости и магнитным разупорядочением, которые наблюдаются в оксидах ванадия и редких земель.

2. Теоретическая модель ФП типа диэлектрик — металл должна главным образом объяснить, почему газ свободных электронов при низких температурах конденсируется в непроводящее состояние. Одной из наиболее простых моделей, допускающих такую конденсацию, является модель Вигнера — так называемая модель «желе». В ней локализованные в периодическую решетку положительные ионы заменяются распределенным по решетке положительным зарядом, компенсирующим заряд электронного газа. Конденсация соответствует в этой модели случаю сильной связи, т. е. когда потенциальная энергия электрически заряженных взаимодействующих частиц U больше их кинетической энергии \mathcal{E} : $e^2/r > \hbar^2/mr^2$, где r — расстояние между электронами; e и m — их заряд и масса. Из этого неравенства легко определить, что $r > \hbar^2/me^2 = a$, где a — боровский радиус водородоподобной орбиты электронов. Значит, условию конденсации электронного газа в непроводящую решетку соответствует неравенство $r > a$, означающее, что среднее расстояние между электронами «вигнеровского диэлектрика» больше радиуса их орбиты [30].

Это предположение эквивалентно преобладанию кулоновской энергии над кинетической. Последняя при повышении температуры возрастает, что и приводит при некоторой критической температуре к «плавлению» электронной подрешетки и образованию газа свободных электронов с металлической проводимостью. Модель «желе» обычно используется для объяснения металлической проводимости в сильнолегированных полупроводниках, а также в значительной мере описывает особенности ФП типа диэлектрик — металл в оксидах со смешанной валентностью (типа V_2O_3).

3. Критический рост концентрации свободных носителей заряда и температурный гистерезис при переходе из диэлектрической фазы в металлическую могут быть объяснены в модели экситонного диэлектрика. Как было показано Моттом, электронный спектр кристалла с небольшим перекрытием двух зон подобен полуметаллу, что способствует локализации электронно-дырочных пар в виде экситонов. Их образование в кристаллической решетке повышает поляризуемость, электронная составляющая которой пропорциональна кубу расстояния электрона от положительного заряда. С изменением поляризуемости изменяется и фоннный спектр кристалла, поскольку возрастает его диэлектрическая проницаемость.

Взаимодействие экситонов друг с другом и кристаллической решеткой приводит к тому, что по мере повышения концентрации экситонов в кристалле облегчается процесс их образования, так как понижается энергия рождения связанной электронно-дырочной пары. Условия для лавинного нарастания экситонов могут появиться даже при небольшом изменении параметра кристаллической решетки под влиянием внешних воздействий (например, электрического поля и давления). Так возникает неустойчивость экситонного диэлектрика, в кото-

ром выше пороговой концентрации экситоны распадаются на свободные электроны и дырки, вследствие чего кристаллический диэлектрик превращается в хорошо проводящий полуметалл.

Взаимодействие экситонов с фононами и повышение диэлектрической проницаемости в экситонном диэлектрике понижает частоту оптических фононов. Это эквивалентно образованию связанной экситонно-фононной моды, частота которой вблизи ФП понижается (мягкая мода), т. е. возникает характерная для ФП динамическая неустойчивость решетки.

Таким образом, объяснение ФП в диэлектрике со скачком электронной проводимости может быть весьма различным. По-видимому, разные экспериментальные случаи таких переходов целесообразно объяснять с позиций различных (перечисленных выше) теоретических моделей. Главное, что объединяет эти модели, — неустойчивость электронного спектра диэлектриков, для которых наблюдается скачок проводимости. Весьма интересными представляются случаи, когда вместо скачка проводимости возникает весьма высокая поляризуемость.

Диэлектрики с неустойчивым электронным спектром. Кристаллы с высокой плотностью экситонных состояний перспективны для получения высокотемпературных сверхпроводников. В известных сверхпроводниках — металлах и сплавах — ФП в сверхпроводящее состояние теоретически ограничен температурным пределом 25—30 К, потому что притяжение между электронами проводимости, образующими куперовские пары, обусловлено взаимодействием электронов с решеткой, т. е. фононным механизмом. Теоретические предпосылки свидетельствуют о принципиально иной возможности притяжения электронов — за счет экситонного обмена. При таком механизме в принципе возможно получить сверхпроводимость даже при 300 К. Понятие «экситон» при этом следует трактовать шире — подразумеваются любые поляризационные возбуждения в электронной подсистеме кристалла, в том числе различные колебательные моды объемного или поверхностного типа. Поскольку сверхпроводником должен быть металл, а экситоны могут распространяться только в диэлектриках, то экситонный сверхпроводник должен быть одновременно и металлом, и диэлектриком, представляя собой систему «кристалл в кристалле». При этом металлическая подсистема такого сложного кристалла обеспечивает движение электронов, а диэлектрическая — представляет собой среду для распространения экситонов, связывающих электронные пары.

Для осуществления экситонного механизма сверхпроводимости были теоретически предложены две основные системы [38]:

1. Одномерная система (1М, модель Литтла), представляющая собой, например, длинную хорошо проводящую молекулу с легко поляризующимися боковыми радикалами, которые могли бы обеспечить притяжение электронов проводимости за счет передачи экситонных возбуждений. Последние делают возможным высокотемпературную сверхпроводимость, так как компенсируют куперовское отталкивание электронов.

2. Двумерная система (2М, «сэндвич», модель Гинзбурга), состоящая из металлической пленки, окруженной с двух сторон диэлектрическими слоями, по которым должен осуществляться экситонный обмен, способствующий образованию куперовских пар электронов и высокотемпературной сверхпроводимости металлической пленки.

В экспериментальной реализации обеих моделей достигнуты определенные успехи, хотя высокотемпературная проводимость пока не была получена. Однако в ряде случаев при высокой температуре (50—150 К) наблюдалась парапроводимость (рис. 4.13,а), при которой величина $\sigma(T)$ в температурном пике превышает проводимость металлов и, возможно, обусловлена флуктуациями сверхпроводящего состояния. Особенно важно отметить, что в тех кристаллах, где выше T_k (температуры перехода), отмечается парапроводимость, а где ниже T_k , наблюдается аномально высокая и мало изменяющаяся с температурой диэлектрическая проницаемость (рис. 4.13,а).

Электрические свойства 1М- и 2М-систем оказались чрезвычайно интересными не только для теории ФП, но и для новых приложений в электронике. Исследования последних лет привели к открытию нескольких классов квазиодномерных и квазидвумерных кристаллов с резкой анизотропией ϵ и σ и с различными структурными ФП, обусловленными неустойчивостью электронного спектра и электрон-фононным взаимодействием.

Рассмотрим сначала металлическую решетку с размерностью 1М. Расчеты показывают, что условие одномерности и металлическая проводимость при низких температурах несовместимы: одномерная система металлических атомов любой валентности в основном состоянии ($T=0$) должна приобрести свойства диэлектрика. Реальные квазиодномерные системы при понижении температуры также большей частью превращаются в диэлектрики.

На рис. 4.13,а приведена температурная зависимость проводимости одного из наиболее изученных одномерных проводников — полимера TTF—TCNQ. Плоская молекула-ион (TCNQ)⁻ обладает сильными акцепторными свойствами и может образовывать соли с переносом заряда. Среди многих таких солей, имеющих квазиодномерную структуру, следует отметить хорошо проводящее при 300 К соединение TCNQ⁻ с TTF⁺, играющим роль катиона. В настоящее время исследовано много кристаллов-полимеров этого типа, образующих целый

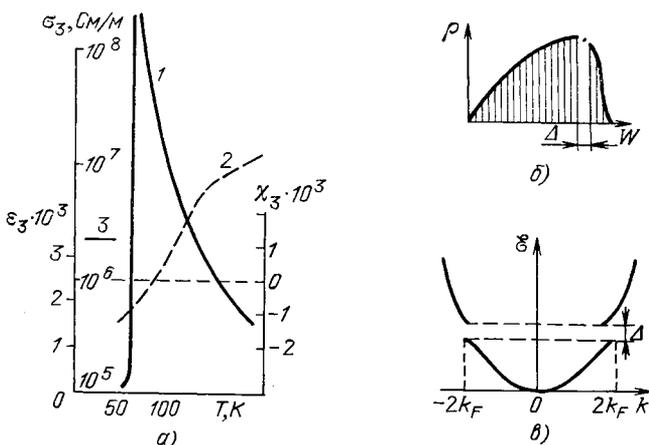


Рис. 4.13. Особенности фазового перехода кристаллов TTF—TCNQ:

а — температурный ход проводимости σ_3 (1), магнитной восприимчивости χ_3 (2) и диэлектрической проницаемости ϵ_3 (3); б — появление ниже перехода энергетической щели Δ в распределении плотности состояний электронов ρ ; в — энергетическая щель в электронном спектре квазиодномерного кристалла

класс одномерных металлов, большинство из которых переходит при низких температурах в диэлектрическую фазу. Такие же переходы наблюдались и в другом классе квазиодномерных кристаллов — циановых комплексах платины (кристаллы КСР).

Игольчатые кристаллы типа ТТФ—ТСНҚ обладают резкой анизотропией электрических свойств. При высоких температурах (на стороне металлической фазы) проводимость ТТФ—ТСНҚ вдоль и поперек кристалла различается примерно в 500 раз, а в точке ФП отношение σ_3/σ_1 достигает 10^5 . При низких температурах (на стороне диэлектрической фазы) проводимость мала, но резко анизотропна диэлектрическая проницаемость. На частоте 100 ГГц при $T=4,2$ К, когда низкочастотные релаксационные процессы уже не могут давать диэлектрического вклада, в ТТФ—ТСНҚ $\epsilon_3=3200$, а $\epsilon_1=6$. Чрезвычайно высокое значение ϵ_3 при низких температурах напоминает свойства параэлектриков типа смещения — титаната стронция или танталата калия, в которых высокое и не испытывающее СВЧ-дисперсии значение ϵ обусловлено мягким фононом, т. е. динамической неустойчивостью кристаллической решетки. В случае ТТФ—ТСНҚ причина высокой ϵ заключается в особенностях электронного спектра.

Магнитная восприимчивость кристаллов типа ТТФ—ТСНҚ мала и во всем интервале температуры становится диамагнитной (см. рис. 4.13,а), что существенно отличается от рассмотренных выше 3М-размерных кристаллов типа V_2O_5 , в которых также происходит ФП типа металл — диэлектрик, но с антиферромагнитным упорядочением. Следовательно, в данном случае переход не может быть переходом моттовского типа, поскольку низкотемпературная фаза соответствует диэлектрику с полностью заполненной валентной зоной [3, 5].

Фононный спектр квазиодномерных кристаллов, как следует из рассеяния нейтронов (см. рис. 4.13,б), характеризуется провалом в дисперсионной зависимости $\omega(p)$ при определенном значении квазимпульса фононов p . Эта коновская аномалия обусловлена электрон-фононным взаимодействием и наблюдается при квазимпульсе фононов, равном удвоенному фермиевскому квазимпульсу электронов ($k=2k_F$). В одномерных металлах поверхность Ферми состоит из двух плоскостей: $+k_F$ и $-k_F$. Процессы рассеяния электронов с сохранением энергии происходят только между этими плоскостями и сопровождаются изменением импульса на $2k_F$. Именно при этом значении импульса максимально проявляется электрон-фононная связь.

В кристаллах ТТФ—ТСНҚ, так же как и в другом типе квазиодномерных кристаллов — КСР, аномалия (провал в зависимости $\omega(p)$) по мере понижения температуры и приближения к ФП становится гигантской. Эта аномалия в конечном итоге приводит к умножению элементарной ячейки при ФП с отщеплением оптической ветви (или ветвей). Одна из отщепленных ветвей оказывается мягкой, и именно она обуславливает связь фононного спектра с волнами зарядовой плотности, что и приводит к высокой ϵ_3 ниже ФП.

Вышесказанное иллюстрируется на рис. 4.14. По мере приближения к ФП со стороны металлической фазы постепенно возрастает коновская аномалия на акустической ветви одномерного металла (см. рис. 4.14,а). Для упрощения модели коновская аномалия дана при $k=\pi/2a$, но на самом деле такое совпадение может быть только случайным и в действительности не наблюдалось. На рис. 4.14,б показан промежуточный случай расщепления ветвей. Из рис. 4.14,в видно, что в принятой модели после ФП элементарная ячейка увеличилась в 4 раза, а некоторые из отщепившихся оптических ветвей (O_1 и O_2) являются мяг-

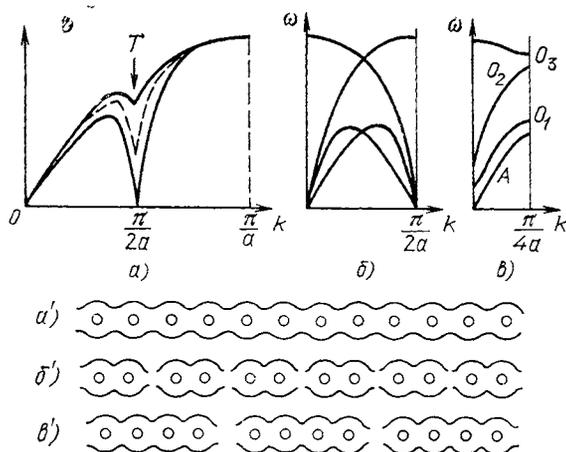


Рис. 4.14. Изменения в фоновом спектре (а—в) и образование модулированной структуры (а'—в'), обуславливающие связанные электрон-фононные моды в одномерном кристалле

кни. В исходной ячейке одномерного металла (см. рис. 4.14,а') все узлы нейтральны и электронная плотность распределена равномерно. Ниже ФП возникают смещения атомов: в удвоенной ячейке атомы группировались бы по два (см. рис. 4.14,б'), но в рассматриваемом случае они группируются по четыре (см. рис. 4.14,в', соответствующий рис. 4.14,в). Это и приводит к перераспределению электронной плотности: на атомах эта плотность повышается и возникает отрицательный эффективный заряд, а области разрежений соответствует положительный заряд. Возникает волна электронной плотности, которая в данном (идеализированном) случае оказывается соизмеримой с параметром кристаллической решетки. Однако в общем случае, который реализуется во всех известных экспериментах, коновская аномалия возникает не при $\pi/2a$, а в произвольной точке зоны Бриллюэна и структура оказывается модулированной (несоизмеримой параметру исходной решетки).

Коновские аномалии в фоновом спектре характерны и для квазиодномерных сверхпроводящих металлов и сплавов, в которых электрон-фононное взаимодействие также является основной причиной фазового перехода [38]. Однако в рассматриваемом случае неустойчивость типа аномалии Кона приводит не к сверхпроводимости, а к диэлектрику со сверхвысокой величиной ϵ . Диэлектрическая (низкотемпературная) фаза квазиодномерного металла имеет некоторые свойства, аналогичные сверхпроводникам: в этом диэлектрике появляется щель в энергетическом спектре электронов (см. рис. 4.13,в), но парное взаимодействие электронов и дырок происходит из разных зон, в то время как куперовское взаимодействие в сверхпроводниках происходит между электронами, принадлежащими одной зоне. Квазиодномерные системы из радикалов с металлическим характером проводимости относятся к диэлектрикам с неустойчивым электронным спектром, которые при повышенных температурах превращаются в металлы. Проводимость выше T_k свидетельствует об их близости к сверхпроводникам, а коновская аномалия — об электронной природе перехода [38].

Теория одномерных проводящих систем была разработана задолго до их экспериментальной реализации. Впервые Пайерлсом было показано, что структура одномерного металла при понижении температуры должна измениться так, чтобы он превратился в диэлектрик. Кристаллическая решетка при этом перестраивается. Вызванные электрон-фононным взаимодействием искажения решетки расщепляют частично заполненную зону одномерного металла (см. рис. 1.5,а) на полностью заполненную зону и пустые подзоны, что соответствует диэлектрику (см. рис. 4.13,б и 1.5,б). В теории Пайерлса не учитывалось кулоновское взаимодействие электронов. Однако из рассмотренной выше теории Мотта следует, что такое взаимодействие только способствует низкотемпературной неустойчивости металлической фазы. Дефекты кристаллической решетки также благоприятны для возникновения диэлектрической фазы из металлической.

В электронном спектре пайерлсовского диэлектрика образуется энергетическая щель Δ (см. рис. 4.13,в), которая при понижении температуры увеличивается, стремясь к максимуму при $T=0$ К. Такая зависимость $\Delta(T)$ еще более расширяет аналогию между ФП металл—диэлектрик и металл—сверхпроводник. Кроме того, явления парaproводимости можно трактовать как флуктуации сверхпроводящей фазы, происходящие на границе перехода квазиодномерного металла в высокополяризуемый диэлектрик. Этот переход оказывается несоразмерным, поскольку величина $2k_F$ не кратна π/a (a — параметр решетки в металлической фазе). Волны зарядовой плотности на модулированной структуре образованного диэлектрика обуславливают большой малоинерционный высокочастотный вклад в величину ϵ [30].

На свойства 1М-структуры в окрестности ФП сильно влияют флуктуации. Теоретически для нарушения дальнего упорядочения в такой структуре достаточно, чтобы разрыв упорядочения возник только в одной точке. Но в реальных квазиодномерных структурах ситуация изменяется, и устойчивость системы к флуктуациям существенно повышается из-за взаимодействия между соседними «нитями» такой структуры. Степень «трехмерности» качественно оценивается величиной анизотропии σ или ϵ этих кристаллов. Трехмерные взаимодействия не только «гасят» флуктуации, но и могут подавлять пайерлсовский переход. За счет такого подавления в некоторых квазиодномерных структурах возможна и сверхпроводимость: например, полимер $(SN)_x$ — квазиодномерный сверхпроводник при $T \leq 0,3$ К (диэлектрическая фаза в нем не возникает).

Влияние флуктуаций на ФП типа металл—диэлектрик минимально в 3М-структурах, где для нарушения упорядоченности разрыв должен происходить на целой поверхности в кристалле. 2М-структуры в отношении устойчивости к флуктуациям занимают промежуточное положение, так как для разрушения упорядоченности в них необходим флуктуационный «разрыв» периодичности на линии (а не в точке, как для 1М-структур). Поэтому в квазидвумерных структурах вероятность получения сверхпроводящего состояния выше (а высокополяризуемого диэлектрика — ниже), чем в случае квазиодномерных систем [38].

Двумерные (2М) структуры типа металл—диэлектрик в настоящее время также реализованы, причем не только на макроскопическом уровне (в виде чередующихся пленок металла и диэлектрика), но и на микроскопическом (атомные слои). Последние представляют собой наибольший интерес как системы с электрон-фононной неустойчивостью, приводящей к фазовым переходам. В 2М-структурах обнаружена сверхпроводимость (что открывает большие воз-

возможности для технических применений в криогенной электронике), но их диэлектрические свойства исследованы недостаточно [38].

В слоистых дихалькогенидах типа TaS_2 или $NbSe_2$ взаимодействие атомов внутри слоев является частично металлическим, частично ковалентным, и ведут себя они как полуметаллы. В то же время связи между слоями слабые (ван-дер-ваальсовского типа) и соответствуют связям в диэлектриках. Вследствие этого волновые функции электронов, принадлежащих различным слоям, перекрываются мало, а в электрических свойствах дихалькогенидов заметно проявляется анизотропия. Например, отношение проводимостей вдоль слоя и поперек слоя $\sigma_1/\sigma_3=20-50$.

Анизотропия еще более возрастает при интеркаливании, т. е. при введении между слоями полуметалла молекул диэлектрика. Технологическая реализация промежуточных диэлектрических слоев возможна именно из-за слабой связи между этими слоями. Можно ввести различные даже весьма большие по размеру (органические) молекулы, повысив расстояние между слоями до $50-100 \text{ \AA}$ при толщине металлического слоя $5-7 \text{ \AA}$. Движение электрона в таких изолированных тонких слоях металла становится практически двумерным, а анизотропия проводимости повышается до $\sigma_1/\sigma_3=10^5-10^7$. Интересно отметить, что температура сверхпроводящего перехода при интеркаливании иногда повышается.

Электрон-фононная неустойчивость в двумерных системах, как и в одномерных, повышена, вследствие чего в них происходят ФП, аналогичные пайерсовскому. Но если в 1М-структурах наиболее типичны переходы металл—полуметалл—диэлектрик, то в 2М-структурах наиболее типичны переходы типа металл—полуметалл [38]. Механизм этих переходов также обусловлен электрон-фононным взаимодействием.

Особенность электронного спектра полуметаллов приводит к тому, что в них кроме электронно-дырочного спаривания (образования диэлектрической щели, т. е. диэлектризации) возможно и электронно-электронное спаривание (образование куперовских пар и возникновение сверхпроводимости). В последнем случае необходимо, чтобы притяжение электронов за счет их фононного обмена превышало их кулоновское отталкивание. Интересно проследить влияние диэлектризации на сверхпроводящий ФП. При диэлектризации полуметалла ниже структурного перехода возникает энергетическая щель (как и при пайерсовских переходах). Но дву- или трехмерный полуметалл в отличие от 1М-системы остается электропроводящим, несмотря на появление диэлектрической щели за счет других, не «свернувшихся» при переходе частей поверхности Ферми. Диэлектризация определяет возможность образования куперовских пар при последующем (более низкотемпературном) сверхпроводящем переходе. Поскольку плотность электронных состояний на оставшейся части поверхности Ферми вблизи диэлектрической щели возрастает, вероятно, что именно диэлектризация может повысить температуру сверхпроводящего ФП.

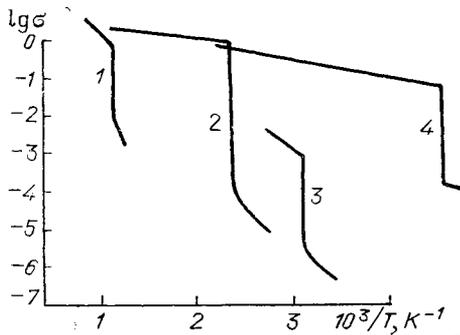
Не только в металлах, но и в кристаллах с энергетической щелью в электронном спектре (полупроводниках и диэлектриках) проводимость при низких температурах вместо плавного снижения до нуля может иногда при большой концентрации носителей заряда обращаться скачком в бесконечную величину. Как указывалось выше, энергетическая связь куперовской пары электронов осуществляется за счет электрон-фононного взаимодействия, вследствие чего ниже

ФП электроны этих пар не рассеиваются на колебаниях решетки, что и приводит к сверхпроводимости. Образованию куперовских пар способствует высокая диэлектрическая проницаемость, которая резко уменьшает кулоновское отталкивание электронов. Высокой ϵ при гелиевых температурах обладают некоторые параэлектрики и сегнетоэлектрики. Сверхпроводящие ФП в диэлектриках при весьма низких температурах были первоначально обнаружены в легированном титанате стронция ($\epsilon \approx 4000$) и узкощелевых сегнетополупроводниках (SnTe , $\epsilon \approx 2000$). Хотя температура этих переходов не превышала 0,3 К, сама их возможность имела принципиальное значение [9].

Впоследствии были обнаружены сложные оксиды — вольфраматы типа $A_x\text{WO}_3$ (где А — ионы щелочного металла) с ФП в сверхпроводящем состоянии при более высокой температуре (до 7 К). В других сложных оксидах ФП происходит даже при 13 К, например в соединении $\text{Li}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ и в сегнетоэлектрике $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$. Последний твердый раствор представляет собой интерес не только потому, что сверхпроводимость возникает в веществе с малой плотностью носителей заряда при сравнительно высокой температуре [39]. Как и большинство керамических материалов, $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ обладает химической и термической стойкостью, может быть получен по стандартной технологии (в том числе и в виде тонких пленок). Пленки этого оксидного сегнетоэлектрика — сверхпроводника перспективны для применения в различных устройствах криогенной (гелиевой) электроники.

В последнее время удалось существенно повысить температуру сверхпроводящих ФП в керамических оксидных соединениях первоначально до 40 К и в керамике $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CuO}_4$ [40], а затем получить ФП выше азотной (77 К) температуры. Механизм этой сверхпроводимости, возможно, биполяронный (см. § 2.1) — поляроны связаны в куперовские пары подобно электронам в металлических сверхпроводниках. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в конце 1986 г. в поликристаллических оксидных соединениях, например в $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_4$ или $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [40] при $T_K \approx 100$ К, может оказать существенное влияние на электронную технику, давая основание для новой элементной базы (благодаря сверхпроводимости могут быть сконструированы быстродействующие устройства памяти ЭВМ, СВЧ-преобразователи и генераторы, перестраиваемые устройства и т. п.). Не исключено, что будут разработаны сверхпроводящие материалы с рабочей температурой выше 300 К (имеющаяся информация противоречива).

В ионных кристаллических диэлектриках могут происходить ФП с резким изменением ионной составляющей электрического тока (рис. 4.15). Как и в



случае скачка электронной проводимости, изменение $\sigma(T)$ может достигать нескольких порядков по величине.

Обычно ионными проводниками являются жидкие электролиты — рас-

Рис. 4.15. Скачки температурного хода проводимости σ (См/см) при суперионных переходах различных кристаллов:

1 — Li_2SO_4 ; 2 — AgJ ; 3 — Ag_2HgJ_4 ; 4 — Rb_4AgJ_3

плавы или растворы солей, кислот или щелочей, в которых происхождение электрического тока обуславливают положительные или отрицательные ионы (катионы или анионы). Проводимость электролитов ($\sigma = 10^{-3} - 10^3$ См/м) несколько меньше, чем электротехнических металлов, но достаточно велика для технического использования электролитов как проводников (главным образом — в химических источниках тока). При прохождении постоянного тока химический состав электролитов изменяется вследствие электролиза.

В твердых ионных соединениях (кристаллах, поликристаллах, стеклах или керамике) ионная проводимость, как правило, невелика (при 300 К $\sigma = 10^{-12} - 10^{-8}$ См/с) вследствие устойчивой связи ионов в кристаллической решетке. Исключением являются твердые электролиты, которые иногда называются также суперионными проводниками. В них за счет особенностей кристаллической структуры (разупорядоченная решетка, межкаркасные каналы и др.) некоторые ионы могут занимать несколько эквивалентных положений и поэтому легко мигрируют при приложении к проводнику электрического поля. Например, в β -глиноземе ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, $n = 5 - 11$) катионы легко перемещаются между блоками Al_2O_3 , а в смешанном кристалле $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ могут легко мигрировать анионы F^- . Твердые электролиты широко применяются в современных источниках тока повышенной надежности и энергоемкости [41].

Обычным случаем является ФП кристалла из состояния обычного ионного проводника с проводимостью порядка 10^{-10} См/м в суперионное состояние с проводимостью $1 - 10^2$ См/м (см. рис. 4.15). Большая ионная электропроводность в суперионных проводниках наблюдается при температурах, значительно меньших, чем температура плавления. После плавления этих кристаллов проводимость даже несколько уменьшается по сравнению с суперионной фазой.

С микроскопической точки зрения ФП в суперионное состояние принято рассматривать как «плавление» одной из подрешеток кристалла (частичное плавление). Таким образом, выше температуры ФП суперионный проводник состоит как бы из двух подрешеток. Одна из них представляет собой жесткую регулярную структуру ионов (как правило, анионов). Вторая — сильно разупорядочена, состоит из мобильных ионов (обычно — катионов) и имеет большое число вакансий. Предполагается, что первостепенную роль в создании суперионной проводимости играют ионы в междоузлиях (дефекты Френкеля). Высокая подвижность катионов в суперионной фазе объясняется кооперативным взаимодействием дефектов Френкеля: чем больше их возникает, тем легче катионы переходят из узлов в междоузлия. При некоторой температуре наступает лавинообразный рост числа дефектов и проводимость резко повышается (см. область скачков $\sigma(T)$ на рис. 4.15).

Заселенность междоузлий катионами может критически повышаться также из-за перестройки кристаллической структуры в окрестности ФП. При этом основная решетка изменяется таким образом, что катионы буквально «вытесняются» в междоузлия и повышают электропроводность. Резкое повышение подвижности катионов выше ФП связано с понижением потенциальных барьеров между энергетически эквивалентными незанятыми междоузлиями [41].

В зависимости от структурных особенностей суперионного проводника его проводимость может быть не только изотропной, но и анизотропной. В последнем случае высокая ионная проводимость появляется в каком-либо одном из направлений кристалла, вдоль которого потенциальные барьеры существенно понижены (порядка 0,1 эВ). Одномерная суперионная проводимость возникает

при ФП, например, в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiAlSiO_4 и др. В кристаллах AgJ , Rb_4AgJ_5 и др. суперионная проводимость почти не зависит от направления (как и следует ожидать для кристаллов кубической симметрии).

В настоящее время исследованы многие кристаллы с суперпроводимостью ионов Li^+ , Na^+ , Ag^+ , H^+ . Частным, но особенным случаем такой проводимости является протонная проводимость. Лишенный электронной оболочки ион H^+ обладает по сравнению с другими катионами не только меньшей массой, но и малым сечением рассеяния. Это обуславливает необычно высокую подвижность протонов, определяющих электропроводность многих водородсодержащих кристаллов (лед, упорядочивающиеся сегнетоэлектрики, полимеры и др.).

Высокая проводимость твердых электролитов, а также скачок проводимости в области ФП в суперионном состоянии используются в устройствах автоматики и приборостроения. Твердые электролиты применяются в качестве компонентов сверхминиатюрных элементов электропитания с высокой энергоемкостью. На основе твердых электролитов удастся также осуществить миниатюрные электрические конденсаторы. Многие свойства суперионной проводимости, например перенос вещества (обычно перенос серебряного электрода через кристалл), позволяют использовать суперионные кристаллы в элементах электроавтоматики (измерители или ограничители количества электричества и т. п.). Скачок ионной проводимости вблизи суперионного ФП может быть использован для контроля температуры.

Позисторный эффект в сегнетополупроводниках. Как отмечалось в § 4.2, в большинстве сегнетоэлектриков энергетическая щель в спектре электронных состояний велика, так что они относятся скорее к диэлектрикам, чем к полупроводникам. Как правило, аномалия температурной зависимости проводимости в сегнетоэлектриках вблизи ФП невелика и существенно изменяет общий характер активационного повышения $\sigma(T)$. Однако в некоторых случаях вблизи точки Кюри отмечается резкий спад проводимости в 10^2 — 10^6 раз (см. рис. 4.11,б), в то время как в суперионных диэлектриках и в окрестности ФП типа диэлектрик—металл проводимость с температурой возрастает.

Необычное изменение проводимости сегнетополупроводников при переходе из полярной в неполярную (параэлектрическую) фазу называется позисторным эффектом — в отличие от термисторов, где проводимость с ростом температуры повышается. Позисторный эффект наблюдается в легированных окисных полупроводниках типа титаната бария [43]. При введении в BaTiO_3 примесей ионов переменной валентности или редких земель (Mn^{2+} , Dy^{3+} и др.) возникают донорные и акцепторные уровни и проводимость этого диэлектрика повышается в миллиарды раз до значений $\sigma \approx 10^{-2}$ См/см, соответствующих типичным полупроводникам. Однако столь высокая проводимость наблюдается лишь в полярной фазе при температурах ниже точки Кюри. В окрестности перехода в неполярную фазу σ резко падает,

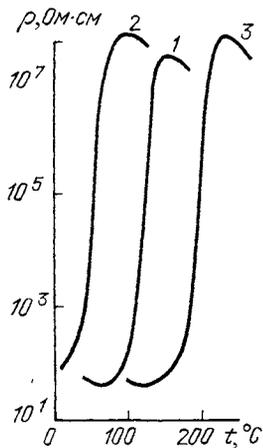


Рис. 4.16. Критические изменения удельного объемного сопротивления позисторных керамических материалов, легированных неодимом и марганцем сегнетоэлектрических твердых растворов:

1 — BaTiO_3 ; 2 — $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$;
3 — $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$

т. е. электрическое сопротивление растет (рис. 4.16). Лишь при дальнейшем нагреве много выше точки Кюри опять наблюдается типичный для диэлектриков и полупроводников активационный рост $\sigma(T)$.

Повышенная проводимость в полярной фазе сегнетополупроводников объясняется активирующим воздействием спонтанного электрического поля. На границах доменов и зерен керамики действуют градиенты электрических напряжений, которые повышают концентрацию свободных носителей заряда и проводимость. Выше точки Кюри внутренние поля исчезают вместе со спонтанной поляризованностью и проводимость снижается. Точка Кюри титаната бария в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ может повышаться до 800 К, а в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ понижаться до 50 К, т. е. сегнетополупроводники могут быть изготовлены со скачком проводимости в широком интервале температур [12].

Практическое применение позисторов — керамических элементов с низким («холодным») сопротивлением и высоким («горячим») сопротивлением — является весьма широким. Они применяются в системах теплового контроля и в измерительной технике. Их, например, используют в устройствах предохранения от тепловых и токовых перегрузок, в пусковых системах двигателей и других устройств, а также для авторегулировки в системах управления.

Глава 5.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

5.1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ПЬЕЗОЭФФЕКТА И ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ

В электрическом поле в диэлектриках возникают различные электромеханические эффекты (см. § 1.2): свободный кристалл деформируется, а в зажатом возникают упругие напряжения. Тензор деформаций x_{ij} в кристаллах линейно связан с тензором упругих напряжений X_{kl} : $x_{ij} = s_{ijkl}X_{kl}$, где s_{ijkl} — тензор упругой податливости. Физической причиной электромеханических эффектов являются микроскопические смещения электрических зарядов в приложенном электрическом поле, т. е. электромеханические эффекты сопровождают электрическую поляризацию (см. § 2.1).

Характер зависимости $x(E)$ — деформации диэлектрика от напряженности электрического поля — определяется симметрией структуры. В центросимметричных диэлектриках знак деформации не зависит от электрической полярности, так что зависимость $x(E)$ может быть представлена четной функцией электрического поля в виде ряда

$$x_{ij} = N_{ijkl}E_kE_l + N'_{ijklmn}E_kE_lE_mE_n \quad (5.1)$$

Как правило, в этом разложении достаточно учитывать только первый член с коэффициентом N_{ijkl} — тензором четвертого ранга, описывающим электрострикцию. В зависимости от граничных условий — механических (кристалл свободен

или зажат) и электрических (кристалл электрически замкнут или разомкнут) — электрострикцию в принципе можно описывать четырьмя тензорами:

$$x_{ij} = N_{ijkl} E_k E_l, \quad X_{mn} = N''_{mnkl} E_k E_l,$$

$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l, \quad [X_{mn} = Q''_{mnkl} P_k P_l.$$

На практике, однако, электрострикция исследуется в свободных образцах, вследствие чего приводятся только компоненты тензоров N_{ijkl} и Q_{ijkl} . В большинстве диэлектриков в направлении приложенного поля происходит механическое растяжение и $N_{1122} > 0$. Например, в кристалле NaCl $N_{1122} = 2,4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{В}^2$, в то время как компонента $N_{1111} = -6,7 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2/\text{В}^2$ [42].

В обычных кристаллах эффект электрострикции мал и не влияет существенно на их электрофизические свойства. Однако в сегнетоэлектрических оксидных соединениях в окрестности размытого ФП электрострикция настолько велика, что находит важное техническое применение (см. § 5.5). Но и в этих веществах весьма больших значений достигают некоторые компоненты тензора $N_{\mu\lambda}$, в то время как компоненты тензора $Q_{\mu\lambda}$ остаются в обычных для кристаллов пределах (этот тензор практически не изменяется даже в окрестности сегнетоэлектрического перехода). Поскольку тензоры деформаций и упругих напряжений симметричны, они описываются шестью (а не девятью) компонентами. Поэтому тензоры четвертого ранга целесообразно представлять с двумя индексами $\mu, \lambda = 1, 2, \dots, 6$.

Для титаната бария, например, $Q_{11} = 11 \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}$; для титаната свинца $Q_{11} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ м}^4/\text{Кл}$ и $N_{12} = 0,12 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$. Однако для твердых растворов $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ коэффициент N_{12} возрастает на два порядка: $N_{12} = (5-20) \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{В}^2$, в то время как компоненты тензора $Q_{\mu\lambda}$ остаются в обычных пределах.

В диэлектриках с нецентросимметричной структурой наблюдается нечетный электромеханический эффект:

$$x_{kl} = d_{kli} E_i + d'_{klijp} E_i E_j E_p + \dots \quad (5.2)$$

В сравнительно слабых электрических полях в приведенном разложении достаточно ограничиться первым членом, в котором d_{kli} — тензор пьезомодуля. Можно предположить, что причиной нечетного (а в слабых полях — линейного) электромеханического эффекта являются сильные внутренние поля, обусловленные в нецентросимметричных структурах электрическим взаимодействием ионов или молекул. Как показано на рис. 5.1,б, в сильном электрическом смещении $E_{\text{см}}$ парабола, характеризующая электрострикцию, выходит на практически линейный участок, где деформация x практически линейно зависит от внешнего электрического поля E .

В этом случае знак механической деформации изменяется при перемене полярности электрического напряжения. Кроме того, линейный электромеханический эффект обратим: в тех диэлектриках, где он имеет место, механическое напряжение X_{mn} вызывает электрическую поляризацию [6, 14]:

$$P_i = d_{imn} X_{mn}. \quad (5.3)$$

Прямым пьезоэффектом называют электрическую поляризацию нецентросимметричного диэлектрика под действием механических напряжений, обратным — деформацию такого диэлектрика в электрическом поле. Оба эффекта — линейные.

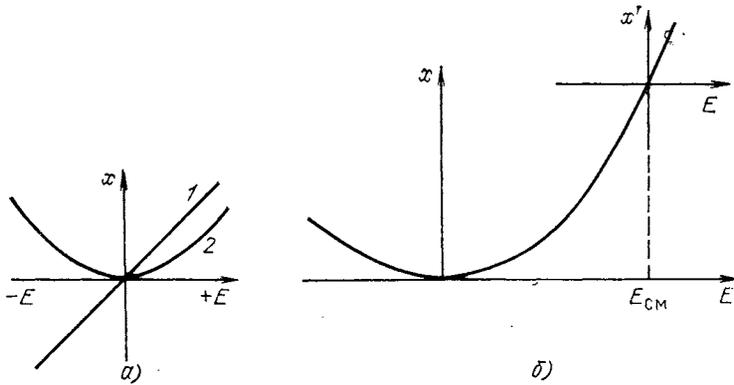


Рис. 5.1. Зависимость деформаций от напряженности электрического поля: *a* — традиционное сравнение пьезоэффекта (1) и электрострикции (2); *б* — пьезоэффект — частный случай электрострикции в поле E_{CM}

В случае прямого пьезоэффекта электрический момент (поляризованность) возникает за счет смещения связанных заряженных частиц нецентросимметричного диэлектрика. В центросимметричном диэлектрике такое смещение не приводит к поляризованному состоянию именно в силу наличия центра симметрии: происходит компенсация электрических моментов, создаваемых смещением положительно и отрицательно заряженных частиц. Поэтому электрострикция не имеет обратного эффекта.

Механизм прямого пьезоэффекта в нецентросимметричном кристалле можно проследить на простой модели (рис. 5.2). В ней использован «структурный мотив» кварца SiO_2 — первого из пьезоэлектриков, открытых П. Кюри и Ж. Кюри в 1880 г. В условно изображенной тригональной ячейке кварца положительные ионы представляют кремний, а отрицательные — кислород. Исходная ячейка (см. рис. 5.2, *a*) электронейтральна и нецентросимметрична. Предположим, что под действием внешних механических усилий ячейка растягивается в горизонтальном направлении (см. рис. 5.2, *б*) и относительная деформация $x = \Delta a/a$, где a — параметр элементарной ячейки. В направлении растяжения возникает электрический момент $P = ex$. Индексы у тензорных величин при расчете модели опускаем, поскольку изменяется относительное расположение положительных и отрицательных зарядов. Согласно закону Гука, деформация пропорциональна механическому напряжению $X = cx$, где c — коэффициент упругой

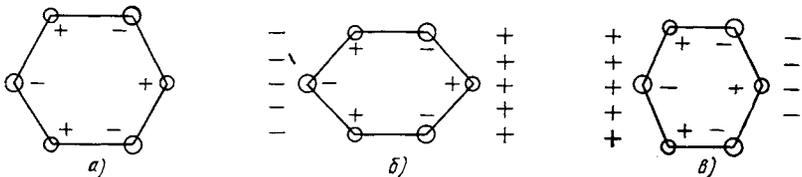


Рис. 5.2. Модель прямого пьезоэлектрического эффекта в гексагональной ячейке: *a* — в отсутствие деформации (поле не индуцируется); *б* — растяжение ячейки в горизонтальном направлении (индуцируется электрическое поле); *в* — сжатие ячейки в горизонтальном направлении (полярность пьезоэффекта изменяется)

жесткости, связывающий пьезомодули e и d ($e=dc$). Таким образом, из рас-
смотренной модели следует приведенное выше уравнение пьезоэффекта $P=dX$

Из нее следует также, что пьезоэффект анизотропен, т. е. по-разному про-
является в различных направлениях. Если деформирующие механические уси-
лия приложить в горизонтальном направлении (рис. 5.2, б, в), то пьезоэффект
окажется продольным, так как поляризация возникает в том же направлении.
Если же механическое усилие действует в вертикальном направлении, то пьезо-
эффект оказывается поперечным — в вертикальном направлении в любых слу-
чаях в данной модели поляризация не происходит.

Анизотропия пьезоэлектрических материалов приводит к тому, что для
описания их электромеханических свойств необходимо использовать несколько
компонент пьезомодулей. Максимальное число этих компонент в сокращенных
(матричных) обозначениях не может превосходить 18, так как механическая де-
формация твердого тела характеризуется шестью компонентами x_λ ($\lambda=1, 2, \dots$
 $\dots, 6$), а вектор электрического поля — тремя компонентами E_i ($i=1, 2, 3$).
Поэтому матрица пьезомодулей в общем случае содержит 18 компонент $x_\lambda =$
 $= d_{\lambda i} E_i$, где матрица $d_{\lambda i}$ имеет вид

$$\|d_{\lambda i}\| = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix}. \quad (5.4)$$

Из 32 классов кристаллов 20 являются нецентросимметричными и могут
быть пьезоэлектриками. В зависимости от набора элементов симметрии различ-
ных классов кристаллов в матрице пьезомодулей сохраняются лишь некоторые
компоненты, а остальные обращаются в нуль. Например, для кристалла α -кварца
матрица $d_{\lambda i}$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad (5.5)$$

причем компоненты $d_{11} = -d_{12}$, $d_{25} = -d_{14}$, $d_{26} = -2d_{11}$. Таким образом, пьезо-
свойства кварца можно описать всего двумя пьезомодулями.

Принимая условно запись тензоров второго ранга с одним индексом ($\lambda, \mu =$
 $= 1, 2, \dots, 6$), можно упростить запись закона Гука через тензор упругой жест-
кости $c_{\mu\lambda}$ или упругой податливости $s_{\lambda\mu}$:

$$X_\mu = c_{\mu\lambda} x_\lambda; \quad x_\lambda = s_{\lambda\mu} X_\mu,$$

где $c_{\mu\lambda}$ и $s_{\lambda\mu}$ характеризуются в общем случае матрицей, содержащей $6 \times 6 =$
 $= 36$ компонент. Для пьезоэлектрических кристаллов компоненты этих матриц
могут зависеть от электрических условий исследования упругих свойств (кри-
сталл разомкнут — кристалл короткозамкнут):

$$c_{\mu\lambda}^E \neq c_{\mu\lambda}^D.$$

В зависимости от граничных условий — как механических, так и электри-
ческих — прямой пьезоэффект описывается четырьмя уравнениями:

$$\begin{aligned} P_j &= d_{j\mu} X_\mu, & E_i &= -h_{i\lambda} x_\lambda, \\ P_j &= e_{j\lambda} x_\lambda, & E_i &= -g_{i\mu} X_\mu. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Столько же уравнений характеризует и обратный пьезоэффект:

$$\begin{aligned}x_{\lambda} &= d_{\lambda i} E_i, & X_{\mu} &= -e_{\mu i} E_i, \\x_{\lambda} &= g_{\lambda j} P_j, & X_{\mu} &= -h_{\mu j} P_j.\end{aligned}\tag{5.7}$$

Тензоры третьего ранга, входящие в эти уравнения, содержат в общем случае не более 18 компонент и называются пьезомодулями¹: d характеризует деформации, возникающие в «свободном» кристалле при приложении электрического поля; g — электрическое напряжение в разомкнутой цепи при заданной механической нагрузке; e — механическое напряжение, возникающее в зажатом кристалле под действием приложенного электрического поля; h — электрическое напряжение в разомкнутой цепи при заданной механической деформации.

На практике необходимо учитывать как электрические, так и механические условия использования (или исследования) пьезоэлектрика, для чего пользуются более сложными уравнениями, чем (5.6) или (5.7).

5.2. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В современной электронике, радиотехнике, акустике и автоматике широко применяются различные пьезоэлектрики — монокристаллы, пьезокерамика, композиционные материалы, полимеры. Использование тех или иных пьезоматериалов для конкретных устройств (электромеханических преобразователей) обусловлено электрическими, механическими и конструктивными особенностями различных пьезоматериалов, а также экономическими соображениями.

В зависимости от области применения пьезоэлектриков и от физических эффектов, используемых в устройствах, можно выделить следующие классы электромеханических преобразователей (рис. 5.3):

преобразователи механических колебаний среды в электрические сигналы (устройства, работающие в режиме приема);

преобразователи электрических сигналов в упругие волны или механические перемещения (излучающие устройства);

устройства, использующие механический резонанс, возбуждаемый в кристаллах или поляризованной сегнетокерамике электрическим полем.

Пьезопреобразователи электрических сигналов (резонаторы, фильтры, линии задержки, устройства свертки сигналов и др.) делятся на две основные группы, использующие соответственно объемные и поверхностные акустические волны (ПАВ). В первой группе преобразователей используются резонансные свойства и особенности распространения упругих волн в объеме пьезоэлектрика. Вторая группа преобразователей сигналов основана на амплитудно-фазовых изменениях спектров сигналов, происходящих при возбуждении, распространении и детектировании акустичес-

¹ В ранней литературе тензоры d и g называются пьезокоэффициентами, а тензоры e и h — пьезомодулями.

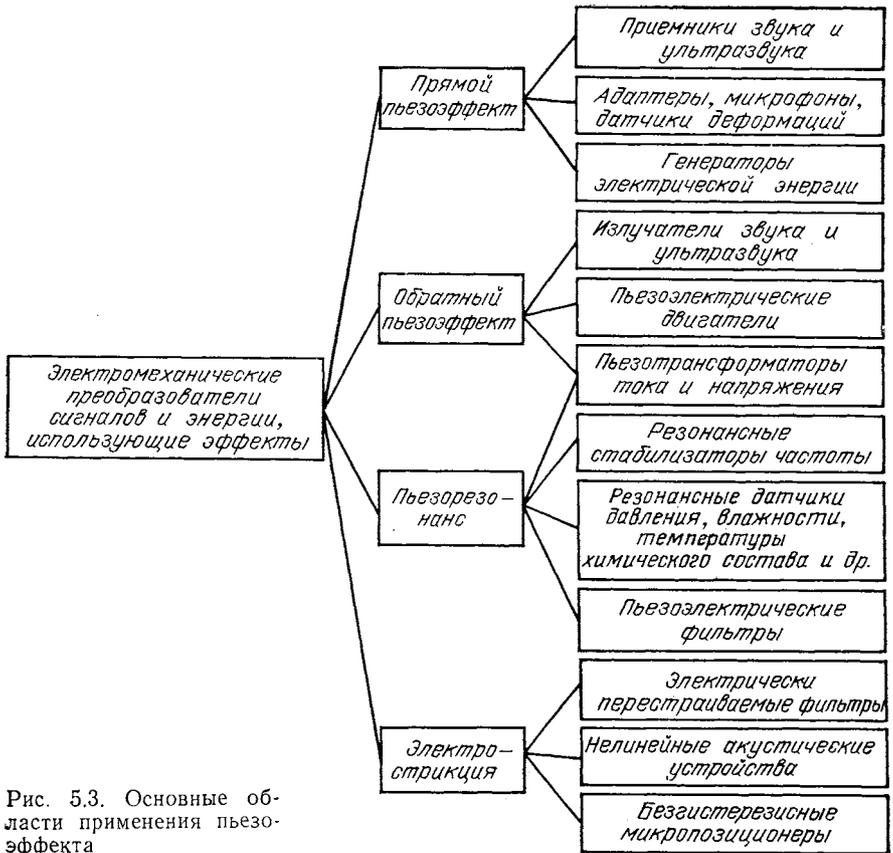


Рис. 5.3. Основные области применения пьезоэффекта

ких волн в тонком приповерхностном слое пьезоэлектрика-звукопровода.

Каждая из областей применения предъявляет свои требования, и очевидно, что сопоставление и выбор материалов должны вестись по некоторой системе специализированных оценочных коэффициентов, являющихся мерой пригодности данного материала для соответствующего назначения. Естественно, что отбор характеристик для сопоставления возможен лишь из числа обычно измеряемых или рассчитываемых. Основными параметрами пьезоэлектрических монокристаллов и поляризованных сегнетокерамических и полимерных текстур обычно являются тензоры диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} , пьезомодуля $d_{i\lambda}$ и упругой податливости $s_{\mu\lambda}$. В некоторых случаях подлежат учету величины коэффициентов электромеханической связи k_{ij} и коэффициента механической добротности Q_m .

Параметр k_{ij} характеризует пьезоэлектрический преобразователь энергии вдали от частоты собственного акустического резонанса.

нанса пьезоэлемента и показывает, какая часть механической энергии превращается пьезоэлементом в электрическую энергию при прямом пьезоэффекте (или, наоборот, какая часть электрической энергии превращается в механическую при обратном пьезоэффекте). Остальная энергия запасается пьезоэлементом в виде механической (упругой) в первом случае или в виде электрической энергии заряженного конденсатора в противоположном случае.

Параметр Q_m также энергетический, но характеризует пьезопреобразователь вблизи резонансного режима, показывая, какая часть электромеханической энергии теряется в пьезоэлектрике, превращаясь в тепло. Эта энергия, пропорциональная $1/Q_m$, включает в себя как диэлектрические потери, пропорциональные $\operatorname{tg} \delta$, так и потери упругой (механической) энергии на вязкое трение в пьезоэлектрике.

Пьезоэлектрические материалы получают различными способами. Монокристаллы выращиваются различными методами из растворов и расплавов. Керамику получают высокотемпературным синтезом из смеси оксидов или предварительно синтезированной шихты заданной стехиометрии [12]. После синтеза сегнетоэлектрическая керамика не обладает пьезоэффектом, так как ее доменная структура разупорядочена. Поэтому керамику поляризуют, нагревая в сильном электрическом поле. Поскольку коэрцитивное поле сегнетоэлектриков понижается с ростом температуры (см. § 4.2), домены в нагретом состоянии ориентируются и после охлаждения пьезокерамики образуют текстуру, сохраняющуюся в течение многих лет.

Пьезомодули полярной текстуры — пьезокерамики — характеризуются следующей матрицей:

$$\left\| \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right\|,$$

где $d_{24}=d_{15}$ (сдвиговый пьезомодуль) и $d_{32}=d_{31}$ (поперечный пьезомодуль). Эти параметры пьезокерамики вместе с продольным пьезомодулем d_{33} приводятся в табл. 5.1.

Пьезоматериалы, использующие прямой пьезоэффект (см. рис. 5.3, табл. 5.2), в том числе и приемники акустических сигналов, должны обладать высокой чувствительностью и низким уровнем шумов (часто пьезоприемники используются в жидких средах и называются гидрофонами). Чувствительность их тем выше, чем больше пьезомодуль и чем ниже диэлектрическая проницаемость ϵ . Поэтому в гидрофонах часто используют монокристаллы сульфата лития. В последнее время разработаны обладающие высокой эффективностью в режиме приема кристаллы тетрабората лития. Значительные успехи достигнуты в создании пьезоэлектрических текстур с высокой гидростатической чувствительностью. Из них выделим керамику со структурой «коралла», в которой керами-

Таблица 5.1. Пьезоэлектрические параметры материалов для гидрофонов [43]

Параметр	Монокристалл тетрабората лития	Поляризованная керамика	Пьезоситалл	Поляризованный поливинилденфторид
ϵ	10	1600	10	13
d_{33} , 10^{-12} Кл/Н	24	450	20	30
d_{31} , 10^{-12} Кл/Н	-4,8	-205	1,5	-18
d_h , 10^{-12} Кл/Н	14,4	40	10	10
g_{33} , 10^{-3} В·м/Н	270	28	100	250
g_h , 10^{-3} В·м/Н	160	2,5	100	100
$d_h g_h$, 10^{-15} м ² ·/Н	2000	100	1000	1000
z , 10^7 Па·с/м	20	30	25	3

Примечание. d_h , g_h — объемные пьезомодули; $d_h g_h$ — коэффициент качества; $z = \rho c$ — акустический импеданс, ρ — плотность материала, c — коэффициент упругой жесткости.

ческий каркас размещен в полимерной матрице (эпоксидной или полисилоксановой), что снижает эффективную величину диэлектрической проницаемости. Макрокомпозитными являются материалы для гидрофонов, созданные на основе различным образом мутурованных тонких стержней поляризованной керамики, размещенных в отверждаемой полимерной матрице. Микрокомпозитными материалами являются пьезоситаллы, представляющие текстуру игольчатых микрокристаллов тетрабората лития, фресноита и (или) β -эвкриптита в стеклофазной матрице, получаемой быстрым отверждением расплава в резком температурном градиенте.

Последним видом «гидрофонных» текстур являются текстуры поляризованных полимеров поливинилиденфторида, сополимеры винилиденфторида, трифторэтилена и винилиденцианида-винилацетата, ориентируемые вытяжением, а в последнем случае — при пленкообразовании — улетучиванием растворителя.

Пьезоматериалы, в которых используется обратный пьезоэффект (см. рис. 5.3, табл. 5.3), применяют главным образом для генерации ультразвука в жидкой среде. В ряде случаев их используют и в контакте с твердым веществом, где с помощью пьезоэффекта возбуждается ультра- или гиперзвук.

В качестве излучателей в жидкой среде применяют главным образом пьезокерамику с высоким коэффициентом электромеханической связи и большой механической добротностью. Эти излучатели используются в ультразвуковой гидролокации и дальней подводной связи. Для излучателей упругих волн в твердые среды, которые работают до СВЧ-диапазона (уже в области гиперзвука), обычно применяют тонкие пленки пьезополупроводников — оксида цинка, сульфида кадмия или нитрида алюминия. В ряде случаев используют также предельно утонченные ионным травлением пластинки ниобата лития. Учет реальных условий эксплуатации, например в режимах работы гидроакустических устройств, возможен лишь при проведении конкретных инженерных расчетов,

Таблица 5.2. Основные характеристики пьезоэлектрических материалов для «приемников»

Пьезоэлектрик	$\rho, 10^3$ кг/м ³	ϵ_{ij}	$d_{i\lambda},$ 10 ⁻¹² Кл/Н	$d_{i\lambda}/\epsilon_{ij},$ 10 ⁻¹² Кл/Н	$d_{i\lambda}/\sqrt{\epsilon_{ij}},$ 10 ⁻¹² Кл/Н	$T_K, ^\circ\text{C}$	Примечание
<i>Монокристаллы</i>							
Кварц	2,6	4,5 ⁽¹¹⁾	2,31 ⁽¹¹⁾	0,51	1,1	—	Срез 0°X
Дигидрофос- фат аммония	1,8	15,3	24,0 ^{(36)/2}	1,1	6,1	—150	Срез 45°Z
Сульфат лития	2,05	10,3 ⁽²²⁾	16,3 ⁽²²⁾	1,53	5,1	—	Срез 0°Y
Сегнетова соль	1,77	350 ⁽¹¹⁾	275	0,78	14,7	24—18	Срез 45°X
Сульфоидид сурьмы	5,2	2200 ⁽³³⁾	$\frac{150^{(31)}}{1300^{(33)}}$	$\frac{0,07^{(31)}}{0,59^{(33)}}$	$\frac{3,2^{(32)}}{27,6^{(33)}}$	19	Поляризован вдоль оси Z
Ниобат лития	4,64	$\frac{28,6^{(33)}}{84,6^{(11)}}$	$\frac{16,2^{(22)}}{7,1^{(33)}}$	$\frac{0,25^{(33)}}{0,19^{(22)}}$	$\frac{2,4^{(33)}}{1,75^{(22)}}$	1210	То же
<i>Пьезокерамика типа ЦТС</i>							
ЦТВС-3	7,2	2300	$\frac{160}{320}$	$\frac{0,07}{0,14}$	$\frac{3,34}{6,7}$	180	Пьезоэле- менты поля- ризованы вдоль оси (3)
ЦТСНВ-1	7,3	2200	$\frac{200}{430}$	$\frac{0,09}{0,20}$	$\frac{4,26}{9,2}$	250	То же
PZT-5Н	7,5	3400	$\frac{274}{590}$	$\frac{0,08}{0,17}$	$\frac{4,7}{10,1}$	193	»

Примечание. $d_{i\lambda}/\epsilon_{ij}$ и $d_{i\lambda}/\sqrt{\epsilon_{ij}}$ — параметры приема; ЦТС — цирконат-титанат свинца; значения всех констант даны для температуры 16—20°С; цифры в скобках у монокристаллов определяют индексы соответствующих тензорных характеристик; для пьезокерамики верхние значения имеют индексы (11) или (31), нижние — (33).

имеющих целью оптимизацию результата при жестко заданных граничных условиях.

Для принципиальной оценки места данного материала в ряду известных применимы коэффициенты Гутина:

$d_{i\mu}/\sqrt{\epsilon_{ij}}$ — эффективность в режиме приема, т. е. при преобразовании механической энергии в электрическую;

$d_{i\mu}/s_{\lambda\mu}$ — эффективность в режиме излучения, т. е. при преобразовании электрических сигналов в упругие волны.

В табл. 5.4 и 5.5 даны диапазоны изменения критериев эффективности для типичных пьезоэлектрических материалов с использованием табличных величин соответствующих коэффициентов (полученные значения критериев нормированы относительно кварца, принимаемого за единицу).

Таблица 5.3. Основные характеристики пьезоэлектрических материалов для «излучателей»

Пьезоэлектрик	$\rho, 10^3$ кг/м ³	ϵ_{ij}	$\frac{E}{s_{\mu\lambda}}$ 10^{-12} м ² /Н	$\frac{d_{i\lambda}}{10^{-12}}$ Кл/Н	$10^2 \operatorname{tg} \delta$	Q_M	k_{ij}	$\frac{d_{i\lambda}}{s_{\mu\lambda}}$ Кл/м ²	$k_{ij}^2/\operatorname{tg} \delta$	$T_R, ^\circ\text{C}$	$\sigma_K, 10^6$ Н/м ²	Примечание
<i>Монокристаллы</i>												
Кварц	2,6	4,55 ⁽¹¹⁾	12,8 ⁽¹¹⁾	2,3 ⁽¹¹⁾	<0,5	>10 ⁴	0,095	0,033 ⁽¹¹⁾	>2,0	—	—	Срез 0°X
Дигидрофосфат аммония	1,8	15,3	52,6 ⁽³³⁾	24,0 ^{(36)/2}	<1	>10 ²	0,28	0,21	>8	—150	—	Срез 45°Z
Сегнетова соль	1,77	350 ⁽¹¹⁾	37 ⁽²²⁾	265	>5	—	0,65	53,6	>8	24—18	—	Срез 45°X
<i>Пьезокерамика</i>												
Титанат бария (ТБ-1)	5,3	1500	$\frac{8,9}{10,7}$	$\frac{45}{100}$	2—3	400	$\frac{0,2}{0,5}$	$\frac{26}{87}$	$\frac{1,3}{8,0}$	120	19,6	Пьезоэлементы поляризованы вдоль оси (3)
Титанат бария- кальция (ТБК-3) Группа ЦТС:	5,4	1200	$\frac{8,4}{9,5}$	$\frac{51}{113}$	1,3—2,5	450	$\frac{0,17}{0,37}$	$\frac{37}{140}$	$\frac{1,2}{5,5}$	105	18,2	То же
ЦТС-23	7,4	110	$\frac{13,2}{15,0}$	$\frac{75}{150}$	0,75—2,0	300	$\frac{0,2}{0,41}$	$\frac{32}{100}$	$\frac{2}{8,4}$	285	18,2	»
ЦТБС-3	7,2	2300	$\frac{11,3}{13,5}$	$\frac{160}{320}$	1,2—2,0	350	$\frac{0,32}{0,65}$	$\frac{200}{550}$	$\frac{5,1}{21}$	180	19,6	»
ЦТСНВ-1	7,3	2200	$\frac{16,3}{20,2}$	$\frac{200}{430}$	1,9—9,0	60	$\frac{0,34}{0,72}$	$\frac{150}{450}$	$\frac{1,3}{5,7}$	250	19,6	»
PZT-5Н	7,3	3400	17,0	274	2,0—9,0	65	0,39	260	1,7	193	69,4	Пьезоэлементы поляризованы вдоль оси (3). Прочность на из- гиб
PZT-8	7,6	1000	$\frac{11,4}{13,7}$	$\frac{93}{217}$	0,4—0,7	1000	$\frac{0,29}{0,62}$	$\frac{66}{250}$	$\frac{1,2}{5,5}$	300	69,4	То же

Примечание. k_{ij} — коэффициент электромеханической связи; $d_{i\lambda}/s_{\mu\lambda}$, $k_{ij}^2/\operatorname{tg} \delta$ — параметры излучения; σ_K — статическая прочность; цифры в скобках у монокристаллов определяют индексы соответствующих тензорных характеристик; для пьезокерамики верхние значения имеют индексы (11) или (31), нижние — (33); $\operatorname{tg} \delta$ — для кристаллов в полях, меньших 0,05 кВ/см, а для керамики — в полях, меньших 1 кВ/см.

Таблица 5.4. Сравнительная эффективность некоторых пьезоэлектриков в режиме приема по сравнению с кварцем $\left(K_{\text{пр}}^{\text{эф}} = \frac{d_i \mu}{\sqrt{\epsilon_{ij}}} \right)$

Пьезоэлектрик	$K_{\text{пр}}^{\text{эф}}$, усл. ед.	Пьезоэлектрик	$K_{\text{пр}}^{\text{эф}}$, усл. ед.
α -кварц	1,0	Поляризованный поливинилиденфторид	10—12
Пьезокерамика	2—4	Иодат лития	15
Танталат лития	4	Сегнетова соль	25
Ниобат лития	8	Композитные материалы	3—30

Из табл. 5.4 и 5.5 следует очевидное преимущество композитных пьезоматериалов для работы в режиме приема и поляризованной сегнетокерамики в качестве основного материала для излучателей. Эти выводы общего характера, естественно, уточняются применительно к заданным параметрам подлежащих разработке устройств.

Пьезорезонанс, т. е. акустический резонанс, возбуждаемый электрическим способом за счет пьезоэффекта, используется в различных устройствах электронной техники (см. рис. 5.3).

Пьезоэлектрические резонаторы применяются в радиотехнике уже более 60 лет. Их основное назначение — стабилизация частоты радиотехнических генераторов. Поскольку добротность и стабильность пьезорезонаторов может быть очень высокой, их применяют также в качестве датчиков в различных приборах (с помощью которых измеряется давление, ускорение, перемещение, температура, скорость потоков газов и жидкостей, определяется их химический состав и т. п.), так как параметры окружающей среды влияют на его добротность и собственную частоту.

Основным материалом для пьезорезонаторов в течение десятилетий был и остается монокристаллический кварц. Раньше для изготовления резонаторов использовался природный кварц (горный хрусталь). В настоящее время кварц получают искусственно гидротермальным способом. Различные по конструкции квар-

Таблица 5.5. Сравнительная эффективность некоторых пьезоэлектриков в режиме излучения по сравнению с кварцем $\left(K_{\text{изл}}^{\text{эф}} = \frac{d_i \mu}{s_{\lambda\mu}} \right)$

Пьезоэлектрик	$K_{\text{изл}}^{\text{эф}}$, усл. ед.	Пьезоэлектрик	$K_{\text{изл}}^{\text{эф}}$, усл. ед.
α -кварц	1	Сегнетова соль	13
Дигидрофосфат аммония	2	Ниобат лития	15
Германосилленит	5	Пьезокерамика	50—150

цевые резонаторы могут перекрывать диапазон частот 10^3 — 10^8 Гц. В них используются не только простые колебания типа сжатие — растяжение кварцевых пластинок по длине, ширине или толщине, но также изгибные, крутильные или сдвиговые колебания сложных по конструкции резонаторов.

Широта применения кварца обусловлена уникальным сочетанием превосходных упругих свойств, обеспечивающих достижение механической добротности до $Q_m \approx 10^7$ и более, с наличием ряда кристаллографических ориентаций (срезов), обладающих крайне малыми изменениями резонансной частоты в эксплуатационных интервалах температур. Современные кварцевые резонаторы обеспечивают длительную стабильность частоты до 10^{-8} , а кратковременную — на два-три порядка выше. Высокая отработанность технологии выращивания пьезокварца и изготовления из него резонаторов, в том числе микроминиатюрных (например, для электронных часов), делает его практически незаменимым в устройствах стабилизации частоты и прецизионных узкополосных фильтрах.

Для обеспечения температурной и временной стабильности рабочие пластины для кварцевых резонаторов вырезаются специальной ориентации и с высокой точностью. Ось третьего порядка в тригональных кристаллах кварца обозначается Z . Пластинки, вырезанные перпендикулярно этой оси (Z -срезы), не обладают пьезоэффектом — в матрице пьезокоэффициентов кварца (5.5) все модули в последней строке равны нулю. Условились ось X выбирать по направлению ребра шестигранного сечения кристалла (рис. 5.4), а ось Y — перпендикулярно грани.

Пластинки Y -среза, как видно из матрицы пьезокоэффициентов, могут обеспечивать только сдвиговые колебания за счет пьезомодулей d_{25} и d_{26} . Пластинки X -среза имеют максимальный коэффициент электромеханической связи в соответствии с пьезомодулем d_{11} (см. табл. 5.3). Для повышения термостабильности пьезоэлементов пластинки вырезают под углом 5° к оси X : этот срез обозначается $5^\circ X$. В специальных целях применяют также срезы $18^\circ X$ и др. На практике обычно важнее всего обеспечить максимальную температурную стабильность пьезорезонаторов или заданный температурный ход их собственной частоты. Поэтому для разных целей применяют срезы различных ориентаций. Наиболее термостабильным является так называемый AT -срез, когда пластинки вырезаются вдоль оси X под углом 35° к оси Z . В последнее время получил распространение другой двоякоповёрнутый ST -срез.

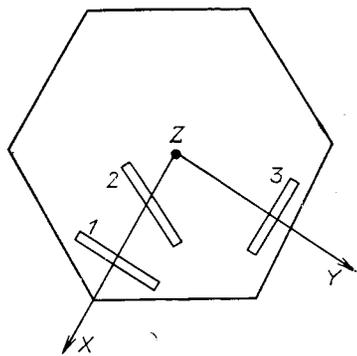


Рис. 5.4. Различные срезы в гексагональном сечении кристалла кварца:
1 — X -срез; 2 — срез $18^\circ X$; 3 — Y -срез

Кроме кварца в резонаторах используются и другие пьезоэлектрики. Практически все они имеют более низкую механическую добротность, кроме кристаллов ниобата, танталата лития, тетрабората лития и берлинита, ряд срезов которых по добротности даже превосходит кварц в области мегагерцевых частот. В этих кристаллах к тому же гораздо выше коэффициент электромеханической связи, что обеспечило им возрастающее использование в широкополосных фильтрах, в том числе на ПАВ (см. § 5.4). В качестве примера укажем на получение у тетрабората лития температурного коэффициента частоты (ТКЧ) $-3 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ при Q_M более 10^4 и выявление у берлинита среза с ТКЧ $10^{-9}/^\circ\text{C}$ [44—46].

Особой и быстро расширяющейся областью применения в последние годы стало использование пьезоэлектрических трансформаторов [47, 48], позволяющих эффективно заменить трудоемкие и не всегда допустимые по массогабаритным характеристикам намоточные трансформаторы. В них прямое и обратное преобразования электроэнергии осуществляются в результате использования прямого и обратного пьезоэффектов. Эти устройства работают в резонансном режиме.

По особенностям применения и конструктивного использования различают пьезоэлектрические трансформаторы напряжения и тока (табл. 5.6). Наиболее общей характеристикой пьезотрансформаторов является величина так называемой пьезодобротности, определяющая их коэффициент полезного действия

$$G_p = k_p^2 Q_M. \quad (5.8)$$

В качестве рабочего материала для пьезотрансформаторов используют различные виды пьезоэлектрической керамики, поскольку именно пьезокерамика позволяет конструктивно объединять в одной пластине (диске, стержне) оба элемента пьезотрансформатора — возбудитель и генератор. Это обусловлено технологической возможностью дифференцированного задания ориентации вектора пьезоэлектрической поляризации в процессе изготовления соответствующих монокристаллических керамических пьезоэлементов.

Описание свойств пьезоэлектриков проводилось выше в предположении строгой линейности пьезоэффекта. Исследования последних лет показали, что при сильных электромеханических воз-

Т а б л и ц а 5.6. Пьезокерамические материалы, используемые в трансформаторах

Пьезокерамика	ϵ_{33}	$\text{tg } \delta$	$T_K, ^\circ\text{C}$	k_p	Q_M	G_p
ТБК-3	1200	0,02	95	0,20	300	12
ЦТБС-3	2400	0,015	180	0,45	200	40
ЦТСС-1	1150	0,005	260	0,43	500	90
ЦТС-19 *	1900	0,025	290	0,50	50	12
ЦТС-23 *	1300	0,007	275	0,50	200	50

* Горячепрессованная керамика.

действиях в кристаллах наблюдаются различные нелинейные эффекты. Наличие линейной и нелинейной связи электрической и механической подсистем приводит к многообразию откликов систем на условия внешнего возмущения: генерации упругих волн удвоенной и комбинационной частот при упругом возбуждении, генерации упругой и электрической второй гармоники соответственно при электрическом и упругом возбуждениях, зависимости скорости распространения упругих волн от внешнего статического воздействия, зависимости резонансной частоты пьезоэлектрических резонаторов от амплитуды возбуждающего поля. Особое значение пьезоэлектрические нелинейные эффекты приобрели в технике ПАВ, которая будет рассмотрена в § 5.4. Более подробно эти вопросы рассмотрены в [42, 46, 49, 50].

5.3. ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭНЕРГИИ

Линейный электромеханический преобразователь — пьезоэлектрик — широко используется в устройствах, преобразующих в результате обратного пьезоэффекта высокочастотный электрический ток или в энергию упругих волн, или в механическое вращение ротора двигателя, или в поступательное перемещение магнитной ленты в видеомагнитофоне и др. За счет прямого пьезоэффекта механические колебания превращаются в электрические сигналы, которые удобно анализировать, преобразовывать, усиливать и т. п. В ряде случаев пьезопреобразователи энергии используют как обратный, так и прямой пьезоэффект (см. рис. 5.3).

Одни из технических применений пьезопреобразователей энергии традиционны и общеизвестны, другие в настоящее время уже внедряются в электронные устройства, а третьи только находятся в стадии лабораторных экспериментов. Например, без пьезоадаптеров, телефонов или микрофонов трудно представить себе современную радиоаппаратуру — эти элементы, разнообразные по конструкции [51] и использующие как пьезокерамику, так и монокристаллы, десятки лет применяются как в бытовой, так и специальной радиотехнике. Точно так же широко довольно недавно вошли в бытовую аппаратуру пьезобудильники, пьезозажигалки, пьезосигнализаторы и другие пьезоустройства [49, 52]. Менее известны эксперименты по получению (с использованием пьезоэффекта) электрической энергии, например, за счет энергии морских волн [43]. Здесь в качестве механоэлектрического преобразователя используется многослойная тонкая полимерная пленка (типа PVF₂) площадью в сотни квадратных метров.

По данным Тэйлора, в модельном эксперименте с единичного 100-слойного неоптимизированного пакетного модуля площадью 30 м² при частоте генерируемого тока 0,1 Гц получен энергосъем 33 Вт/м², что соответствует КПД всего 10⁻³%. При достижимом КПД 0,03% стоимость киловатт-часа энергии «затопленных» пьезогенераторов сравнивается со стоимостью киловатт-часа на обычных ТЭС и АЭС при установочной стоимости системы генерато-

ров-преобразователей и коммутации, не превышающей традиционную. Сказанное подчеркивает существенную перспективность выхода пьезоэлектрических материалов в «макроэнергетику», использующую как энергию океанских течений, так и энергию ветра. При этом очевидна возможность значительного повышения КПД подобных систем при переходе от полимерных пьезоэлектриков к композитным с оптимальными характеристиками, в частности с наибольшим коэффициентом электромеханической связи на избранном виде колебаний податливой поляризованной полимерной матрицы с ориентированными кристаллами пьезоэлектрика-наполнителя [43].

По последним данным¹, при ожидаемом улучшении характеристик пленки PVDF для погружной пьезоэлектрической волновой электростанции мощностью 1 МВт потребуется всего 5 т пленки, что обеспечит резкое уменьшение стоимости электроэнергии в береговой сети против оценочных 2,5 ц/(кВт·ч). Успешно проверены также имплантируемые пленочные конвертеры, преобразующие механическую энергию дыхания в электрическую, например, для привода непрерывно действующего дозатора инсулина и т. д.

Далее рассматриваются важнейшие современные и перспективные технические применения пьезопреобразователей энергии.

Пьезоэлектрические трансформаторы используются в радиотехнических устройствах в маломощных и малогабаритных источниках питания. От электромагнитных трансформаторов их отличает путь преобразования энергии: электрическая — акустическая — электрическая, что приводит к существенному упрощению конструкции пьезотрансформатора (рис. 5.5), в котором отсутствуют какие-либо провода или обмотки. Пьезоэлектрическая пластинка-трансформатор в простейшем случае имеет две пары электродов, образующих возбудитель и генератор. Используя обратный пьезоэффект, возбудитель создает в пластинке механическую деформацию, охватывающую в виде акустической волны весь объем пьезоэлемента (пьезотрансформаторы работают в режиме акустического резонанса). В генераторной секции пьезотрансформатора в результате прямого пьезоэффекта возникает переменный сигнал, гальванически разделенный со входным напряжением. Как было показано выше (формула (5.8)), наиболее общей характери-

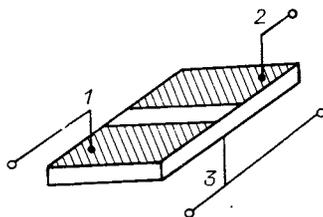


Рис. 5.5. Простейший макет пьезотрансформатора:

1, 3 — секция возбудителя; 2, 3 — секция генератора

¹ Häusler E., Stein L. Hydromechanical and Physiological Mechanical — to Electrical Power Converter With PVDF Film//Ferroelectrics — 1987. — Vol. 75.— P. 363—369.

кой пьезотрансформаторов является так называемая пьезодобротность, которая определяет их КПД и, в свою очередь, зависит от коэффициента электромеханической связи и механической добротности конкретного пьезоэлектрического материала на используемом виде колебаний.

Использование современных пьезокерамических материалов позволяет добиться коэффициента трансформации по напряжению более 1000, что обеспечивает получение выходных напряжений до 10 кВ. Помимо режима трансформатора напряжений эти устройства успешно применяются и как трансформаторы тока. Авторами работы [48] принята следующая классификация пьезотрансформаторов по рабочей частоте: 1) низкочастотные — на резонансную частоту $f_p < 10$ кГц, в том числе на промышленные частоты 1000, 400 и 50 Гц. В них используются низкочастотные пьезоэлементы, работающие на колебаниях изгиба, биморфные или многослойные, свободные или механически нагруженные для уменьшения рабочей частоты; 2) среднечастотные — на диапазон $f_p = 10—500$ кГц, с однослойными или многослойными пьезоэлементами, работающими на продольных акустических колебаниях основной или высших мод; 3) высокочастотные — на $f_p > 500$ кГц. В них используются тонкие пьезопластины на высших модах продольных акустических колебаний по ширине или многослойные конструкции, работающие на колебаниях вдоль толщины пьезоэлемента.

По мощности, передаваемой на нагрузку, выделяются следующие конструкции пьезотрансформаторов [47, 48]: 1) маломощные (до 1 Вт); в них используются однослойные пьезоэлементы с собственной массой менее 1 г; 2) средней мощности (1—50 Вт); это однокассетные пьезотрансформаторы, содержащие 1—6 пьезоэлементов; 3) большой мощности (более 50 Вт); представляют собой составные многокассетные пьезотрансформаторы.

Удельная передаваемая мощность пьезотрансформаторов составляет 1—10 Вт/г или 15—75 Вт/см³ при КПД, достигающем 90—98%. Известны также конструкции комбинированных пьезотрансформаторов, объединяющие оба основных типа трансформаторов, но они существенно сложнее и не нашли широкого применения в технике. Основной областью применения пьезотрансформаторов является их использование во вторичных источниках питания радиоэлектронных устройств.

Пьезоэлектрические излучатели являются частным случаем пьезоэлектрических преобразователей, используемых для излучения акустических колебаний в первую очередь в жидкие и твердые среды. В табл. 5.3 проводилось сравнение некоторых пьезоэлектриков и режиме излучения по коэффициенту эффективности Гутина $d_{i \mu} / s_{\mu}$ и было показано бесспорное преимущество пьезокерамики как материала для пьезоэлектрических излучателей. Более развернутое сопоставление пьезоизлучателей по совокупности характеристик (см. табл. 5.3) позволяет полнее оценить пьезоэлект-

рические материалы для излучателей применительно к оптимальным условиям их использования.

В качестве дополнительных критериев сравнения в табл. 5.3 включены параметр излучения $k^2/tg\delta$, который характеризует электромеханический КПД преобразователей, и механическая добротность Q_m , определяющая акустомеханический КПД излучателя при заданной нагрузке.

Кристаллы кварца, дигидрофосфата аммония и сегнетовой соли, применявшиеся на ранних этапах развития ультразвуковой-гидроакустической техники, в настоящее время практически полностью вытеснены пьезокерамикой, имеющей более высокую пьезоэлектрическую эффективность, стабильность характеристик и возможность промышленного изготовления из нее пьезоэлементов сложной конструкции и больших размеров. Для мощных излучателей, в которых можно опасаться разогрева, применяют керамику с большой механической добротностью и малыми диэлектрическими потерями: ЦТС-23, ТБК-3, PZT-8. Интенсивность излучения может достигать нескольких ватт на квадратный сантиметр при КПД порядка 50—90% [54, 55].

Если мощность излучателя невелика и нагрев незначителен, а также в режиме приема применяют пьезокерамику с высокими значениями пьезомодуля: ЦТБС-3, ЦТСНВ-1, PZT-5Н. При оценке применимости излучателей из пьезокерамики для конкретных условий эксплуатации необходимо учитывать, что при одноосном сжатии вдоль оси поляризации пьезомодули при давлении 10^8 Н/м² снижаются на 30—70%, а диэлектрическая проницаемость возрастает на 5—60%. Кроме того, в полях более 1 кВ/см следует учитывать нелинейную зависимость ϵ_{im} , $tg\delta$ и $d_{i\mu}$ от величины поля.

Пьезоизлучатели из монокристаллов используются в более высокочастотной области, пока не начинают сказываться прочностные ограничения (на частотах более 200 МГц толщина преобразователя-излучателя составляет несколько микрометров). В СВЧ-диапазоне используют пьезоизлучатели на основе пьезополупроводников с истощенным слоем. Создание тонкого высокоомного слоя пьезоэлектрика, работающего на резонансной частоте продольных или поперечных колебаний, позволяет достигать частот до 75 ГГц. Подобные пьезополупроводниковые преобразователи получают методом диффузии компенсирующей примеси в приповерхностный слой, осаждением тонкой пленки пьезоэлектрика на подложку, созданием блокирующего слоя на поверхности ацентрического полупроводника или использованием эффекта поля. Пьезоизлучатели этих типов в основном используются в акустоэлектронике — в устройствах, работающих на ПАВ, которые будут рассмотрены в § 5.4.

Пьезоэлектрические приемники. В табл. 5.2 приведено сопоставление сравнительной эффективности некоторых пьезоэлектриков в режиме приема и показана высокая эффективность сегнетовой соли и композитных материалов. Анализируя табл. 5.2, ука-

жем на то, что использование обладающих весьма высокой чувствительностью в режиме приема кристаллов сегнетовой соли ограничено их низкой температурой Кюри, малой прочностью и гигроскопичностью. Примерно тем же набором недостатков (исключая гигроскопичность) обладают и игольчатые монокристаллы сульфоиодида сурьмы. Тем не менее эти кристаллы, характеризующиеся высоким пьезоэффектом при действии всестороннего давления, представляют значительный интерес в качестве гидроакустических приемников звука (гидрофонов). В качестве одного из материалов для гидрофонов применяются композиты на основе легированного сульфоиодида сурьмы с различными связующими [56]. В табл. 5.6 не включены обладающие рекордными характеристиками пьезоэлектрические композитные материалы со специальной структурой [57]. После первых образцов «ЦТС со структурой коралла» в настоящее время перешли к композитам с трехмерным каркасом из пьезокерамики, погруженным в эпоксидную смолу или полисилоксановый каучук.

Усиленно разрабатываются в последнее время конструкции высокочувствительных широкоапертурных гидрофонов с пленочными рабочими элементами из текстурированных двумерным вытяжением или поляризацией в коронирующем разряде высокополимеров типа поливинилиденфторида и сополимеров на его основе. Сводка характеристик современных материалов для гидрофонов приведена в табл. 5.1.

Особо необходимо подчеркнуть требующееся для обеспечения качества дальнейшее повышение многокомпонентности керамических пьезоматериалов, сочетающееся с обеспечением жесткого соблюдения локальной и интегральной стехиометрии с точностью до 10^{-4} .

Применение высокочувствительных пьезоприемников позволило добиться значительных успехов в визуализации ультразвуковых полей, что при повышении рабочей частоты зондирующих пучков обеспечило значительный рост разрешения, в том числе при работе методами акустической голографии. Не будет преувеличением сказать, что прогресс в разработке пьезоприемников существенно способствовал широкому внедрению в практику, в том числе медицинскую, различных видов ультразвуковой дефектоскопии и акустического эмиссионного анализа, а также эхокардиографии и акустической визуализации рентгенопрозрачных внутренних органов, обеспечивающих резкое повышение возможностей диагностики в ряде сложных случаев.

Одним из наиболее ярких достижений современной пьезотехники объемных волн является создание сканирующего акустического микроскопа сверхвысокого разрешения, в пределе (при переходе к рабочим частотам порядка 100 ГГц) достигающего разрешения менее 10 нм. Это открывает широкие перспективы неразрушающего контроля СБИС с субмикронными (вплоть до нанометровых) элементами. В качестве согласующей среды используется жидкий гелий при температуре ниже 0,1 К, в котором вследствие

практически нулевого затухания возможно прохождение гиперзвуковых волн более чем на 1 мм, что позволяет осуществлять неповреждающее подповерхностное сканирование кристаллов микросхем, не выдерживающих воздействия сфокусированных пучков электронного микроскопа, рентгеновского или оже-зонда [58].

В пьезоэлектрических двигателях колебания пьезопластинок преобразуются во вращательное движение ротора; какие-либо обмотки и магнитные поля в таких двигателях отсутствуют. В радиотехнических устройствах пьезодвигатели применяются в лентопротяжных и других механических приводах магнитофонов и электрофонов; они также используются в робототехнике. Достоинствами пьезодвигателей являются экономичность и простота конструкции, высокая стабильность хода, способность ко мгновенному включению и остановке и отсутствие магнитных полей (последнее особенно важно для электромеханических устройств магнитной записи).

Основным материалом для пьезодвигателей является поляризованная пьезокерамика. Место контакта колеблющейся керамической пластины с вращающимся ротором выполняется из твердых материалов (металлов или металлокерамики), устойчивых к износу: от долговечности этого механического контакта зависит срок службы пьезодвигателя.

Специально пьезодвигателям посвящена монография [59], в которой описаны различные двигатели: нереверсивные и реверсивные, с пьезоэлектрически пассивным ротором и активным статором, с пьезоэлектрически активным ротором и пассивным статором, с электрическим возбуждением колебаний одного и двух типов.

В двигателях могут быть возбуждены колебания сжатия — растяжения, изгиба, сдвига, крутильные и радиальные колебания. Сочетания этих видов колебаний приводят к возможности создания большого числа существенно различных конструкций пьезодвигателей, многие из которых только проходят инженерную проверку. Большое значение имеет разработка более износостойких материалов, что позволит довести ресурс пьезодвигателя до современного уровня, хотя уже в настоящее время получена наработка не менее 2000 ч для двигателей мощностью до 2 Вт и более 10 000 ч для двигателей мощностью до 100 мВт.

В табл. 5.7 приведены характеристики некоторых типов отечественных пьезодвигателей, разработанных в Киевском политехническом институте.

Существующий уровень разработки пьезокерамических, сверхтвердых и износостойких материалов ограничивает в настоящее время применение пьезодвигателей мощностью до 10 Вт. Однако анализ параметров этих устройств по сравнению с электромагнитными двигателями близких назначений по данным табл. 5.7 однозначно указывает на существенную перспективность применения пьезодвигателей в современных электронных устройствах, включая системы автоматизации и бытовую технику.

Т а б л и ц а 5.7. Сравнительные характеристики некоторых электромагнитных и пьезоэлектрических двигателей

Тип или назначение	Напряже- ние пита- ния, В	Частота вращения, мин ⁻¹	Момент на валу, Н·см	Мощность на валу, Вт	Удельная мощность, Вт/кг	КПД, %
<i>Электромагнитные двигатели</i>						
ДРВ-02	4	4000	0,04	0,2	2,7	12,5
ДПМ-20Н1/Н2-07	27	6000	0,20	1,2	19	30
ДПР-62-Н1/Н2-04	27	2500	2,00	5	12,5	57
КД-6-4	220	1400	4,00	6	6	31
<i>Пьезоэлектрические двигатели</i>						
Широкого назначения	150	600	7,00	3	1,5	30
	400	900	25,00	9	96	40
Шаговый	200	1200	5,00	4	80	40
	200	600	8,00	2,5	—	30
Для привода боковых узлов магнитофона	60	240	2,50	0,5	—	25
Для привода ведуще- го вала магнитофона	200	60—80	2—6	0,4	—	12

В заключение рассмотрим особенности применения **пьезоэлектрических датчиков** в биомедицинской технике и «сенсоризации роботов», интенсивно развивающихся в последние годы [70]. При введении внутрь кровеносного сосуда поливинилхлоридного катетера с оболочкой из поляризованного поливинилиденфторида удается прецизионно диагностировать стеноз клапанов, кардиомиопатию и т. п. На основе поливинилиденфторида разработан полифункциональный термотактильный датчик — «искусственная кожа» для протезов и роботов, обеспечивающая оценку температуры, мягкости, шероховатости, проскальзываемости осязаемой или удерживаемой поверхности объекта. Многообещающие результаты получены при лечении переломов костей в случае обертывания сращиваемых обломков биморфной пленкой пьезополимера; наблюдается резкое ускорение роста остеонов по направлению силовых линий пьезополя с лучшими конечными результатами [43]. При использовании этих датчиков в робототехнике сравнительно легко превышаются пороговые характеристики биорецепторов по временному разрешению (10 кГц), но еще не достигнута чувствительность биологических механорецепторов, превосходящая 10^{-19} Вт·с⁻¹.

5.4. ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ

Кроме пьезоприемников, использующих прямой пьезоэффект, и генераторов упругих волн, использующих обратный пьезоэффект (см. § 5.3), в электронике и радиотехнике широкое применение находят пьезоэлектрические преобразователи сигналов, в которых

применяется как прямой, так и обратный эффект (рис. 5.3). Эти преобразователи могут работать как в режиме стоячих упругих волн (пьезорезонанс), так и в режиме бегущих волн, причем в различных устройствах используются как объемные, так и поверхностные акустические волны. Пьезорезонаторы и их основные технические применения были рассмотрены в § 5.2. Весьма важной областью применения пьезоэлектриков являются также пьезоэлектрические фильтры [60—62].

Фильтры на объемных волнах представляют собой резонансные устройства, используемые для селекции сигналов. По принципу работы они классифицируются на трансфильтры и фильтры на «захвате» энергии. Приведем сводные характеристики различных типов фильтров (табл. 5.8, 5.9).

Конструкции трансфильтров в принципе подобны конструкциям пьезотрансформаторов (см. 5.5). Их частотный диапазон — от десятков килогерц до десятков мегагерц и более, хотя при большей частоте в пьезокерамике возрастают диэлектрические потери. Такие фильтры (полосовые или режекторные) обеспечивают в области пропускания затухание сигнала ниже 3 дБ, а в области заграждения — выше 30 дБ. В зависимости от технических требований к фильтру акустические колебания в пьезопластинке возбуждаются по ширине, длине или толщине; применяется также склеивание нескольких пластинок, что обеспечивает возбуждение сдвиговых, изгибных или крутильных колебаний.

В фильтрах на «захвате» энергии, которые также называют монолитными [62—64], электроды на пьезоэлектрическую пластинку наносятся таким образом, чтобы энергия механических колебаний локализовалась только в подэлектродной области (рис. 5.6). Этому способствует избранная ориентация срезов монокристалла или специальная поляризация пьезокерамики. В подэлектродной области образуется резонатор, геометрические размеры которого наряду с пьезомодулем диэлектрика определяют резонансную частоту и полосу пропускания пьезофильтра. Несколько резонаторов, сформированных на одной и той же пластине, позволяют расширить полосу и сформировать частотную характеристику фильтра с «захватом» энергии. Акустическая связь между

Таблица 5.8. Рабочие диапазоны частот и ширина полос пропускания различных типов фильтров

Фильтр	Возможный диапазон рабочих частот, Гц	Достижимая ширина полос
Механический	100—5·10 ⁵	10 ⁻¹ —10 ⁻³
Кристаллический	5·10 ² —3·10 ⁸	10 ⁻² —10 ⁻³
Керамический	5·10 ² —10 ⁹	2·10 ⁻¹ —10 ⁻³
С использованием ПАВ	10 ⁷ —2·10 ⁹	3·10 ⁻¹ —10 ⁻⁴

Таблица 5.9. Предпочтительные моды колебаний керамических фильтров для диапазона частот 500 Гц—1 ГГц

Колебания	Диапазон частот
Изгибные	500 Гц—60 кГц
Продольные	50 кГц—1 МГц
Радиальные	100 кГц—5 МГц
Толщинные	1—10 МГц
«Захваченные»	2—100 МГц
Поверхностные акустические	10 МГц—2 ГГц

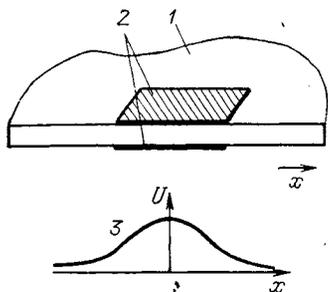


Рис. 5.6. Фрагмент пьезофильтра на «захвате» энергии: 1 — кристалл; 2 — электроды; 3 — распределение амплитуды пьезоколебаний

соседними резонаторами регулируется их формой и расстоянием между ними. Это позволяет, применяя современную планарную технологию нанесения электродов, изготавливать фильтры с различными характеристиками. Прецизионные фильтры на «захвате» энергии изготавливают главным образом из термостабильного АТ-среза монокристаллического кварца (см. § 5.2). Пьезоматериалом для монокристаллических фильтров в аппаратуре широкого применения (где не требуется особенной стабильности параметров) служит различного типа пьезокерамика (см. табл. 5.3). Перспективными кристаллами для высокостабильных фильтров являются берлинит AlPO_4 , танталат лития LiTaO_3 и тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. У этих пьезоэлектриков высокая (как у кварца) термостабильность сочетается с большими коэффициентами электромеханической связи, что позволяет существенно улучшить характеристики монолитных фильтров, в частности ширину полосы пропускания.

Для оценки эффективности пьезоэлектриков, подлежащих использованию в фильтровых устройствах, необходимо различать их применение в широкополосных и узкополосных фильтрах. В первом случае материал должен обладать высоким коэффициентом электромеханической связи, зависящим, в свою очередь, от величины эффективного пьезокоэффициента. При этом к величинам механической добротности и ухода частоты с температурой предъявляются сравнительно невысокие требования, ограниченные допустимыми искажениями затухания в заданном диапазоне температур в полосе пропускания и вне ее.

Во втором случае необходимо обеспечить высокую добротность при малом или нулевом ТКЧ. Кроме того, резонаторы узкополосных фильтров должны быть практически лишены дополнительных резонансов в довольно широкой полосе вблизи основной частоты, что в еще большей степени осложняет выбор ориентации и соотношения геометрических размеров для этих резонаторов. Известно, что резонансная частота пластины (стержня) зависит от геометрических размеров, плотности и коэффициента упругой податливости материала для соответствующего вида колебаний. Геометрические размеры изменяются с температурой пропорционально линейному и объемному коэффициентам теплового расширения, которые, как правило, на 2—3 порядка меньше температурных коэффициентов упругих постоянных. Поэтому величина изменения частоты с температурой, или ТКЧ, преимущественно определяется величиной температурных коэффициентов упругой податливости. Установлено, что срезы с нулевым ТКЧ могут быть получены у кристаллов, имеющих разные знаки коэффициентов $s_{\lambda\mu}$.

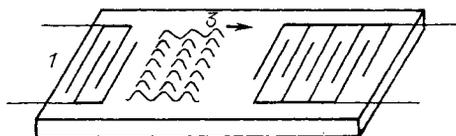
В широкополосных пьезоэлектрических фильтрах в последнее время успешно используются кристаллы танталата лития и отчасти берлинита, обладающие существенно большим коэффициентом электромеханической связи, чем кварц, при наличии срезов с нулевыми ТКЧ и высокой механической добротностью. Широкому применению кристаллов тетрабората лития препятствует трудность технологии их выращивания. Недавно появились указания на возможность использования при разработке широкополосных фильтров нового пьезоэлектрического кристалла — таллиевого сульфаниита (ортотиованадата таллия Tl_3VS_4), также обладающего срезами с нулевыми ТКЧ и относительно высоким k_{14} . Но его основной областью использования, по-видимому, станет не пьезотехника, а акустоэлектроника. В последнем случае малые скорости звука, присущие данному материалу, позволяют добиться значительного уменьшения габаритов элементов радиоэлектронной аппаратуры, работающих на ПАВ в пьезоэлектронике.

Поверхностные акустические волны в пьезоэлектриках. Акустоэлектроника начиная с 60-х годов стала одним из наиболее бурно развивающихся направлений в технике преобразования и аналоговой математической обработки радиосигналов в широком диапазоне частот и реальном масштабе времени. Основные возможности акустоэлектроники обусловлены малой скоростью звука по сравнению со скоростью света и малым затуханием ультразвука в высокодобротных монокристаллических колебательных системах. Наибольшее развитие за последнее время получили акустоэлектронные устройства, использующие ПАВ и находящие все более широкое применение в радиоэлектронике, автоматике, телевидении и связи. Вопросы техники и теории ПАВ подробно рассмотрены в [46, 49, 50, 52, 62—69]. В рамках настоящего изложения ограничимся, как и в предыдущих случаях, краткой характеристикой основных областей применения устройств на ПАВ, сводкой важнейших свойств преимущественно используемых материалов и оценкой вероятных тенденций дальнейшего развития. Наиболее приближенная к задачам практики классификация устройств на ПАВ дана в [49]. В согласии с нею основными элементами акустоэлектронных радиокомпонентов (АРК) являются преобразователи ПАВ и элементы акустического тракта.

Преобразователи ПАВ, в первую очередь электродные преобразователи периодического (однофазные) или встречно-штыревого типа (двухфазные), получают методами фотолитографии и обеспечивают работу устройств на ПАВ в диапазоне 10^6 — 10^9 Гц (рис. 5.7). Работа электродных преобразователей основана на возбуж-

Рис. 5.7. Принципиальная схема фильтра на ПАВ:

1 — гребенчатый возбуждатель ПАВ; 2 — выходная гребенка; 3 — схематическое изображение дуга бегущих поверхностных волн



дении в пьезоэлектрическом кристалле упругих деформаций вследствие пьезоэффекта, созданного приложением к системе переменных в пространстве и времени электрических полей. Эти упругие деформации распространяются от электродной решетки в виде поверхностных и объемных волн и сопровождаются переменным электрическим полем. Варьирование параметров преобразователей создает одну из возможностей управления параметрами устройств.

К элементам акустического тракта относятся переизлучатели и отражатели ПАВ, акустические волноводы, линзы и т. п., использование совокупности которых позволяет синтезировать устройства с заданными характеристиками. Типичными переизлучателями ПАВ являются однонаправленные многополосковые и двунаправленные встречно-штыревые ответвители. Конструктивные варианты исполнения перечисленных элементов акустического тракта многообразны и продолжают непрерывно развиваться.

Одними из первых были разработаны и относительно широко применяются различные типы линий задержки электрических сигналов. Их можно разделить на линии с фиксированной и регулируемой задержками, многоотводные и дисперсионные, каждый вид которых имеет свои области применения, рассматриваемые в специальной литературе.

Наиболее широко используемыми АРК на ПАВ являются различные полосовые фильтры. Например, телевизионные фильтры промежуточной частоты выпускаются в количестве многих миллионов штук при невысокой стоимости. Полосовые фильтры на ПАВ широко используются в диапазоне частот 10—2 ГГц, т. е. покрывают метровый и дециметровый диапазоны, при весьма широком диапазоне относительной полосы пропускания, варьируемом в пределах 0,01—100%. При этом вносимые фильтром потери достаточно малы при обеспечении хорошего подавления отраженных сигналов. Сказанное является лишь общей оценкой ситуации. В каждом конкретном случае разработчики сталкиваются с необходимостью выбора оптимальных параметров. Как правило, современный уровень расчета конструкций и отработанности используемых материалов позволяет успешно решать эти задачи, включая проектирование и использование резонаторов на ПАВ, конкурентоспособных с интегральными (монолитными) пьезоэлектрическими фильтрами.

В последнюю группу элементов тракта обработки сигналов входят акустические трансформаторы, разветвители и сумматоры сигналов, акустические фазовращатели и акустические аттенюаторы. Эти устройства используются в многофункциональных устройствах обработки сигнала, обеспечивая выполнение наиболее распространенных операций, отраженное в их названиях, т. е. энергетическое согласование в тракте распространения сигналов, их разветвление и суммирование, а также заданные изменения амплитуды и фазы сигналов. Такие преимущества устройства на ПАВ перед обычно используемыми радиокомпонентами, как высокая технологичность и воспроизводимость характеристик при малом

собственном энергопотреблении, обусловили все возрастающее внимание к расширению возможностей их использования.

Совокупность перечисленных выше элементов акустоэлектронных трактов обеспечила создание многофункциональных устройств обработки сигналов. К их числу можно отнести, например, десятиканальный преселектор, выполненный на звукопроводе из ниобата лития, адаптивный многоканальный фильтр, осуществляющий выборочное изменение амплитуд составляющих сигнала, режекторный фильтр с изменяемой частотой и глубиной режекции, согласованные фильтры модулированных по фазе или частоте сигналов, в частности используемые для достижения весьма больших (до 2500) коэффициентов сжатия сигнала при высоком уровне подавления боковых лепестков. Одним из перспективных направлений развития техники ПАВ является разработка генераторов сигналов. При этом собственные частоты ПАВ-генераторов, изготавливаемых методами оптической фотолитографии, могут достигать 2 ГГц, а при использовании электронно-лучевой и рентгеновской технологии — 3 ГГц, что совершенно недоступно для кварцевых резонаторов на объемных волнах. При этом удается реализовать ПАВ-резонаторы с ТКЧ около 10^{-6} и более.

Особое место занимают устройства свертки и корреляции сигналов на ПАВ, использующие акустическую нелинейность пьезоэлектрика, возникающую в системе пьезоэлектрик — полупроводник. Конвольверы-корреляторы на ПАВ успешно применяются в радиолокации и автоматике для обработки больших потоков информации в реальном масштабе времени.

Заслуживает внимания и применение в технике записи ТВ-сигнала со звуковым сопровождением с помощью ПАВ-рекордера. В качестве рекордера используется трехгранная пирамидальная игла из ниобата лития с площадью вершины 10 мкм^2 и системой (встречно-штыревых преобразователей) на гранях пирамиды. Достигаемая плотность мощности ПАВ на конце иглы 12 кВт/см^2 . Запись осуществляется сочетанием трех механизмов: разогревом конца иглы высокой концентрацией энергии ПАВ с последующей передачей ее в термопластическую среду для записи наряду с механическими деформациями материала колеблющейся иглой. У иглы из ниобата лития, возбуждаемой на частоте 7,2 МГц, смещение конца достигает 100 нм, что обеспечивает запись видеосигнала и квадрофонического звукового сопровождения. Успешно опробована и дюралевая игла с напыленными ПАВ-преобразователями из оксида цинка.

Современный уровень разработки и использования основных материалов акустоэлектроники, производимых серийно или подготавливаемых к этому, иллюстрируется табл. 5.10. Необходимо подчеркнуть, что перечисленные в табл. 5.10 материалы отнюдь не исчерпывают все многообразие исследуемых веществ. Вместе с тем можно ожидать, что до стадии массового производства будет доведено еще меньшее количество материалов, обладающих оптимальным сочетанием необходимых для практики свойств. Напри-

Таблица 5.10. Важнейшие материалы акустоэлектроники

Материал	Ориентация	Коэффициент электромехани- ческой связи на ПАВ	Скорость зву- ка, м/с	Наличие срезов с нулевым темпера- турным коэффи- циентом задержки	Акустические по- тери на воздухе на $f=100$ МГц, дБ/мкс	Примечание
α -кварц	ST-, X-срезы	0,0017	3138	Есть	0,03	Промышленный выпуск
SiO ₂	Y, Z-срезы	0,045	3488	Нет	0,04	То же
Ниобат лития LiNbO ₃						
Танталат лития LiTaO ₃	срез 112°X	0,05	3295	Есть	0,03	»
Тетраборат лития Li ₂ B ₄ O ₇	срез 6,7°X	0,014	3808	Нет	0,04	Лабораторная технология
Германосилленит Bi ₁₂ GeO ₂₀	[110], [111]	0,015	1681	Нет	0,0145	Промышленный выпуск
Фресноит Ba _{1,2} Sr _{0,8} TiSi ₂ O ₈	[110]	0,015	2640	Есть	0,03	Лабораторная технология
PKN	Срез	0,073	2505	»	0,05	Трудно воспроиз- водимая лабора- торная технология
Pb ₂ KNb ₅ O ₁₅	74,4°Z					
KLN	[100]	0,09	3100	»	0,05	То же
K _{2,98} Li _{1,55} Nb _{5,11} O ₁₅						
Таллиевый сульфанид Tl ₃ VS ₄	[110], Срез 24°	0,062	1010	»	0,05	»
Керамика фирмы «Тосиба»	0,01	2270	Нет	Нет	0,10	Промышленно производится горя- чим прессованием для ТВ-фильтра промежуточной ча- стоты
Pb _{0,41} In _{0,03} [Zr _{0,44} Ti _{0,53} · (Li _{3/5} W _{2/5}) _{0,08}]O ₃						
Керамика фирмы «Ниппон электрик»	—	0,01	2300	Нет	0,10	То же
Pb[(Mn _{1/3} Sb _{2/3}) _{0,08} · Zr _{0,42} Ti _{0,50}]O ₃						

мер, трудно будет реализовать, по-видимому, какой-то из «медленных» сульфанидов с нулевыми температурными коэффициентами задержки, а наиболее технологичной окажется пьезокерамика.

Отметим наблюдаемую в последние годы концентрацию усилий на создание слоистых систем типа пьезоэлектрик с оптимальными ПАВ-свойствами на подложке из полупроводника или высокодобротного диэлектрического кристалла. Иллюстрацией служит табл. 5.11 [46], где сопоставлены характеристики ПАВ-монокристаллов и слоистых систем.

Из табл. 5.11 следует перспективность для разработки ПАВ-структуры нитрида алюминия на лейкосапфире. Представляют интерес также выявление экстремально низкого затухания акустических волн на 9,4 ГГц в нелинейно-оптическом кристалле ИАБ

Таблица 5.11. Слоистые системы для ПАВ-устройств

Материал	k	ϵ	α на 1 ГГц, дБ/мкс	μ , см ² /(В·с)
«Оптимальный»	0,010	<10	<1	>5000
Ниобат лития	0,045	36	1,0	—
Германосилленит	0,013	38	1,6	—
Тетраборат лития	0,012	10	1,0	—
Кварц	0,012	4,5	2,6	—
Нитрид алюминия на лейкосапфире	~0,010	~10	1	—
Оксид цинка на кремнии	0,010	9	3	200
Сульфид кадмия на кремнии	0,005	9,5	8,5	340
Арсенид галлия на кремнии	0,002	11	4,2	8500
Кремний	—	12	1,6	1500

Примечание. k — коэффициент электромеханической связи; α — затухание; μ — подвижность носителей заряда.

(см. гл. 7) и рекордное (на 20%) уменьшение скорости звука в оптических волноводах из ниобата лития, одновременно становящихся акустическими волноводами. Ужесточение технологических допусков позволило значительно улучшить характеристики ПАВ-резонаторов на *ST*-срезах кварца, приблизив их к классическим объемным *AT*-срезам с одновременным повышением верхней границы частот для ПАВ до 1,5 ГГц (табл. 5.12).

Достигнутые характеристики ПАВ-кварцевых резонаторов хотя и уступают показателям классических резонаторов на объемных колебаниях, но удовлетворяют большинству требований практики при массогабаритном выигрыше и лучшей технологичности.

Ожидаемые тенденции в разработке материалов для устройств на ПАВ. Исходя из сказанного ранее попытаемся выделить наиболее перспективные (по нашей оценке) тенденции в разработке устройств на ПАВ. К ним относятся в первую очередь работы по слоистым структурам пьезоэлектрик — полупроводник, позволившие создать полностью интегральные акустоэлектронные устройства, в том числе эпитаксиальные приборы с зарядовой связью,

Таблица 5.12. Сравнение характеристик кварцевых резонаторов

Характеристика	Резонаторы	
	на ПАВ	на объемных акустических волнах
Ориентация	<i>ST</i> -срез	<i>AT</i> -срез
Основные частоты, МГц	50—1500	0,5—100
Механическая добротность на 100 МГц	$1,1 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
Стабильность частоты при воздействии:		
температуры (0—50 °С)	$\pm 11 \cdot 10^{-6}$	$\pm 4 \cdot 10^{-6}$
ускорения	$10^{-9}/g$	$10^{-9}/g$
старения	$10^{-6}/год$	$10^{-8}/год$

хорошо совместимые с устройствами интегральной оптики. Необходимо отметить также успешную разработку широкополосных перестраиваемых фильтров на ПАВ для волоконно-оптических линий связи. Значительный интерес для линий связи представляют работы по освоению акустооптического взаимодействия в волноводах среднего ИК-диапазона (см. гл. 7).

Выявлены новые физические механизмы, например нелинейное взаимодействие ПАВ в пьезодиэлектриках со вторичными электронами, существенно превосходящее нелинейность в слоистой системе пьезоэлектрик — полупроводник. Использование этого же типа взаимодействия позволило осуществить визуализацию процесса свертки, открыв перспективу создания нового класса приборов на ПАВ с оптическим выходом. Показана также возможность низкопорогового параметрического возбуждения звука СВЧ-диапазона в непьезоэлектрических твердых телах, основанного на электрострикционной нелинейности некоторых диэлектриков, что создает условия для дальнейшей микроминиатюризации электронных устройств и дополнительно подчеркивает целесообразность расширения работ в области электрострикционных материалов, рассмотренных в § 5.5.

Значительный интерес представляет использование зарядовых решеток в слоистых структурах пьезоэлектрик — полупроводник. Эти решетки, являясь перестраиваемыми и высокотехнологичными, могут найти широкое применение в приборах с отражательными структурами. К числу успешно решаемых материаловедческих задач можно отнести работы по созданию дешевых эпитаксиальных структур типа окиси цинка на стекле, а также по управлению скоростью звука и ее температурным ходом с помощью программного легирования активной матрицы или регулируемого механического напряжения.

Дополнительно отметим открытие в СССР нового типа канальных упругих волн в поликристаллических сегнетоэлектриках [70], существенно расширивших полосу перестройки частоты пьезокерамических фильтров благодаря аномально низким значениям коэрцитивных полей и диэлектрической проницаемости поверхностных слоев пьезокерамики, обуславливающим повышенную крутизну управления и нелинейности упругих констант.

Обобщая сказанное, можно полагать особо актуальными следующие основные задачи обеспечения развития акустоэлектроники:

создание материалов с k на ПАВ, равным или превышающим 10% при рабочих частотах до 10 ГГц и более. Решение этой задачи в сочетании с прогрессом в субмикронной литографии (фоторентгено-электронолитографии), включая сухую вакуумную УФ-литографию, обеспечивает резкое улучшение характеристик универсально применимых устройств функциональной электроники на ПАВ;

создание материалов для акустоэлектроники с полевым управлением скоростью звука в пределах 0,05—0,10 от номинальной.

Это позволит существенно продвинуться в расширении функциональных возможностей в многоканальных радиоэлектронных устройствах обработки больших и сверхбольших (терабитных) потоков информации в реальном масштабе времени;

создание материалов с высокой акустоэлектронной и акустооптической эффективностью, как «быстрых» — типа тетрабората лития, нитрида алюминия, лонсдэйлита, метабората бария, так и «медленных» — типа полигалогенидов таллия, кордеронита, эллисита, селенида таллия-серебра;

применительно к микроволновым устройствам субмиллиметрового диапазона возрастающее внимание будет уделяться квазинепрерывной импульсной лазерной термоупругой генерации ПАВ в специально подобранных средах с ультранизким затуханием гиперзвука [46].

Решение этих задач в сочетании с продолжением работ по перечисленным выше новым направлениям, безусловно, закрепит ведущую роль акустоэлектроники в обеспечении прогресса электронной техники в целом.

В заключение укажем, что достижение перечисленных и ряда других технически изощренных результатов оказалось и оказывается возможным благодаря разработке более совершенных процессов синтеза исходных веществ и шихтовых материалов с заданными стехиометрией и гранулометрией (включая форму и характеристики поверхности частиц шихт), широкому применению и технологии керамики горячего и изостатического прессования, существенному прогрессу в автоматизации процессов выращивания кристаллов, а также резкому улучшению процессов формообразования рабочих элементов, таких, как прецизионная размерная обработка, ионная, электронная и лазерная обработка, литография субмикронного разрешения, специальные приемы текстурирования, поляризации и монодоменизации и ряд других. Более детально эти вопросы рассматриваются в [22, 51].

5.5. ЭЛЕКТРОУПРАВЛЯЕМЫЙ ПЬЕЗОЭФФЕКТ И МИКРОПОЗИЦИОНЕРЫ

Из предыдущих параграфов следует, что пьезоэлектрические кристаллы, пьезокерамика и текстуры находят важное техническое применение в радиотехнике, электронике и приборостроении в качестве функциональных элементов различного назначения. Новые функциональные возможности для пьезоэлектрических устройств возникают, когда основными параметрами пьезоэлектрика можно управлять с помощью электрического поля. Особенным случаем такого управления является возможность электрического индуцирования пьезоэффекта в непьезоэлектрических веществах. Электроуправляемому и электроиндуцированному пьезоэффекту в последнее десятилетие было посвящено немало работ [42, 71—74]. К ним близки исследования и разработки, посвященные безгистерезисному управлению механическим смещением, возникаю-

щим в управляющем электрическом поле в результате пьезоэффекта или электрострикции (см. рис. 5.1). Соответствующие устройства (микрораздвижатели) весьма перспективны для применения в системах адаптивной оптики и других электромеханических приборах [22, 73].

Очевидным применением электроуправляемого пьезоэффекта является возможность перестройки фильтров объемных и поверхностных волн. Электроуправляемые фильтры объемных волн могут найти применение в частотных и фазовых модуляторах, параметрических усилителях, позволяя реализовать новые радиотехнические устройства. В материалах, применяемых для таких фильтров, электромеханическая связь, пьезомодуль и добротность изменяются в управляющем электрическом поле. Для электрического управления пьезосвойствами используются следующие физические эффекты:

1. Изменение скорости звука в классических пьезоэлектриках (кварц, дигидрофосфат калия, силикосилленит) с помощью электрического управления упругими постоянными кристалла [73]. Из-за больших собственных внутренних полей пьезоэлектриков этот эффект невелик и позволяет, например, перестраивать частоту пьезорезонатора на несколько сотых долей процента (рис. 5.8,а). Тем не менее благодаря высокой добротности таких пьезоэлектриков, как кварц или ниобат лития, этот эффект перестройки находит техническое применение, например в ПАВ-конвольверах [46, 64].

2. Изменение электрическим полем поляризации сегнетокерамики с помощью влияния на доменную ориентацию. Управляющее поле изменяет как скорость, так и затухание звука, что приводит к электрической перестройке частоты пьезорезонаторов из керамики на десятые доли процента (рис. 5.8,б). Электрическое управление пьезоэффектом в сегнетокерамике отличается гистерезисом и сравнительно низким быстродействием, определяемым инерционностью доменных переориентаций. Одновременно с изменением скорости звука существенно изменяется в электрическом поле и его затухание [72, 73].

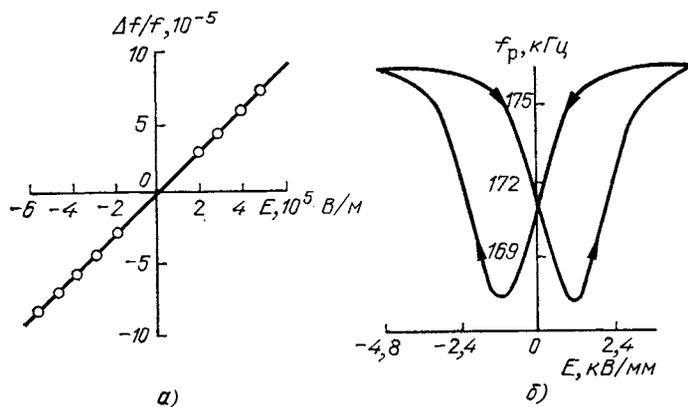


Рис. 5.8. Электрическая перестройка частоты пьезорезонатора:

а — танталат лития; б — пьезокерамика типа ЦТС

3. Индуцирование электрическим полем пьезоэффекта в неполярном диэлектрике. Как известно, внешнее поле превращает структуру любого диэлектрика в нецентросимметричную, вызывая пьезоактивность. Воздействуя на скорость звука, электрическое поле может изменять и в этом случае частоту пьезорезонатора с электроиндуцированным пьезоэффектом [42, 73]. В обычных диэлектриках электрострикция невелика, но в высокополяризуемых диэлектриках типа рутила или титаната кальция возможна электрическая перестройка на десятые доли процента [73].

4. Электроиндуцированный пьезоэффект в параэлектриках является частным, но важным случаем наведенного электрическим полем пьезоэффекта в неполярных диэлектриках [73]. В параэлектриках электрическое управление частотой пьезорезонаторов достигает нескольких процентов, на два порядка превышая частотную перестройку резонаторов из классических пьезоэлектрических кристаллов и на порядок — частотную перестройку резонаторов из сегнетопьезокерамики.

Отличительной особенностью электроиндуцированного пьезоэффекта является возможность пьезоактивности (в том числе и пьезорезонанса) только в момент включения электрического управляющего напряжения. Таким образом, если в пьезокристаллах и сегнетопьезокерамике электрическое поле лишь изменяет величину эффекта (в том числе и сдвигая частоту пьезорезонанса), то в параэлектриках (как и в других неполярных диэлектриках) в отсутствие поля пьезоактивность просто отсутствует. Как показано далее, в управляющем поле коэффициент электромеханической связи в зависимости от поля изменяется в широких пределах ($k=0-0,5$), предопределяя возможность разработки нового класса управляемых пьезоэлектрических устройств [72, 73].

В отличие от сегнетоэлектриков электрическое управление пьезосвойствами параэлектриков отличается отсутствием гистерезиса и высоким быстродействием (поскольку процесс электроуправления не связан с доменными переориентациями). По той же причине добротность параэлектрических резонаторов существенна, так как в них в радиочастотном диапазоне отсутствуют дисперсия диэлектрической проницаемости и акустические потери, обусловленные движением доменных стенок. Для электрического управления пьезоэффектом целесообразно использовать параэлектрики, разработанные для нелинейных устройств СВЧ, чтобы расширить частотный диапазон применения пьезорезонаторов и динамический диапазон перестройки частоты. Кроме того, СВЧ-параэлектрики, в которых параметрические эффекты наблюдались и используются в диапазоне СВЧ, позволяют в принципе получать и акустические параметрические эффекты.

Так же как и в сегнетопьезокерамике, пьезоэффект в параэлектриках обусловлен линеаризованной электрострикцией. Деформация является четной функцией поляризации, которую можно представить быстро сходящимся рядом

$$x = Q P^2 + Q' P^4 + \dots \quad (5.9)$$

В сравнительно небольших полях достаточно ограничиться первым членом этого ряда. Поляризация состоит из двух составля-

ющих: первая, P_y , индуцирована управляющим полем, приводящим к пьезоактивной нецентросимметричной структуре, а вторая, P_x , индуцирована полем E_x и возбуждает пьезорезонанс:

$$x = Q(P_y + P_x)^2 = Q P_y^2 + 2 Q P_y P_x + Q P_x^2. \quad (5.10)$$

Если не учитывать параметрических взаимодействий, т. е. предположить $P_y \gg P_x$, последним членом в (5.10) можно пренебречь. Кроме того, можно считать, что возбуждающая пьезорезонанс поляризация P_x является быстропеременной по сравнению с P_y (частота изменения P_x намного выше частоты управляющего поля). В этом случае деформацию параэлектрика, обусловленную P_y , можно считать постоянной ($x = Q P_y^2$). Электрострикция в переменном поле линейризуется и может быть представлена как пьезоэффект:

$$x_x = 2 Q P_y P_x = d E_x, \quad (5.11)$$

где d играет роль пьезомодуля, обусловленного электрострикцией Q . Выражая поляризацию через напряженность электрического поля с учетом того, что в параэлектриках $\epsilon \gg 1$, имеем

$$\begin{aligned} P_y &= \epsilon_0 (\epsilon - 1) E_y \approx \epsilon_0 \epsilon E_y, \\ P_x &= \epsilon_0 (\epsilon - 1) E_x \approx \epsilon_0 \epsilon E_x, \\ x_x &= d E_x \approx 2 Q \epsilon_0^2 \epsilon^2 E_y E_x. \end{aligned}$$

Обозначая в дальнейшем поле, индуцирующее пьезоэффект $E_y = E$, для пьезомодуля имеем

$$d = 2 Q \epsilon_0^2 \epsilon^2 E. \quad (5.12)$$

Резонансная частота пьезорезонатора f_p определяется его размерами и скоростью распространения упругих волн в материале (акустический резонанс возникает, когда геометрические размеры резонатора кратны половине длины упругой волны). Электрическая перестройка пьезорезонатора Δf происходит, очевидно, потому, что скорость упругих волн v_0 изменяется в управляющем поле на некоторую величину Δv (электрострикционным изменением размеров пьезорезонаторов обычно можно пренебречь, так как относительное изменение размеров параэлектрика в электрическом поле не превышает 10^{-4}). Таким образом, относительная электрическая перестройка частоты резонатора обусловлена относительным изменением скорости звука:

$$\Delta f/f = \Delta v/v_0.$$

Вместе с пьезоактивностью в параэлектрике в управляющем поле появляется и электромеханическая связь. Коэффициент связи определяется изменением скорости упругих волн в электрическом поле:

$$k^2 = \frac{2 \Delta v}{v_0} + \left(\frac{\Delta v}{v_0} \right)^2. \quad (5.13)$$

Этот параметр можно выразить через пьезомодуль d , плотность ρ , упругие постоянные и диэлектрическую проницаемость ϵ :

$$k^2 = d^2 (v + \Delta v)^2 \rho / \epsilon_0 \epsilon. \quad (5.14)$$

Входящие в это уравнение параметры зависят от напряженности управляющего поля. На рис. 5.9 показана зависимость $k(E)$ для двух параэлектриков — электромеханически «жесткого» и «мягкого». Выражая параметры уравнений (5.13) и (5.14) через электрическое поле с учетом (6.11), получаем [73]

$$k^2 = \frac{A E^2}{1 + (3\beta \epsilon_0^3 - A) E}, \quad A = 4\rho v_0^2 Q^2 \epsilon_0^3 \epsilon^3. \quad (5.15)$$

Эти выражения объясняют экспериментальные данные по зависимости $k(E)$ как для «мягкого», так и для «жесткого» параэлектрика.

Отметим, что $k^2 \sim \epsilon^3$, следовательно, наиболее эффективное управление пьезоэффектом можно ожидать в параэлектриках с большой диэлектрической проницаемостью ϵ (как показано в § 6.3, диэлектрическая нелинейность этих материалов также пропорциональна ϵ^3). Очень важно также, что $k \sim Q$, т. е. для электроакустических устройств перспективны материалы с высокой электрострикцией.

В случае управления частотой пьезорезонаторов следует учитывать, что электромеханическая связь зависит не только от свойств параэлектрика, но и от геометрической конструкции пьезоэлемента. Характеристики управления частотой пьезорезонатора существенно отличаются для различных параэлектриков: в

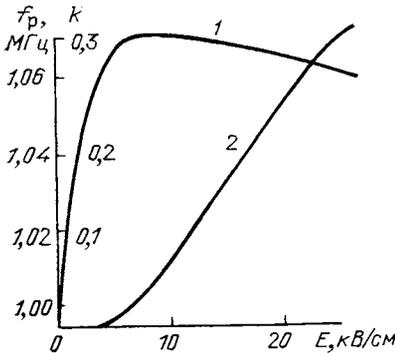


Рис. 5.9. Электроиндуцированный пьезоэффект в параэлектрике:
1 — изменение наведенного электрическим полем коэффициента электромеханической связи; 2 — управление электрическим полем частотой пьезорезонатора

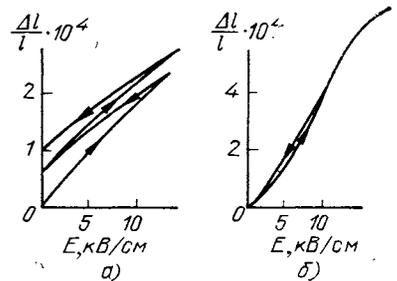


Рис. 5.10. Сравнение пьезодеформации в сильном электрическом поле в пьезокерамике типа ЦТС (а) и электрострикционной керамике с размытым ФП (б)

«мягких» частота резонанса повышается с ростом поля, а в «жестких» при малых полях понижается. Дело в том, что к изменению скорости звука в электрическом управляющем поле приводят два основных механизма: линейаризация электрострикции, повышающая скорость звука и частоту пьезорезонатора, и индуцирование в параэлектрике островков полярной фазы, которые снижают скорость звука из-за его рассеяния.

Электроиндуцированный пьезоэффект кроме электрической перестройки пьезофильтров и конвольверов может найти применение и в параметрических устройствах. Поскольку электромеханическая связь зависит от диэлектрической проницаемости ($k \sim \sim \epsilon^{3/2}$), для параметрических устройств наиболее перспективны диэлектрики с $\epsilon \approx 10^4$, т. е. параэлектрики вблизи ФП и сегнетоэлектрики с размытым ФП (см. § 4.2). Из анализа выражения (5.10) следует, что при примерном равенстве амплитуд и частот воздействующих на преобразователь электрических сигналов E_y и E_z за счет диэлектрической и акустической нелинейности можно получать модуляцию, детектирование, усиление и другие виды преобразования сигналов.

Важным свойством диэлектриков с большой электрострикцией является возможность получения электрически управляемых механических деформаций. Относительная деформация $\Delta l/l$ в сильных электрических полях в пьезо- и электрострикционной керамике может достигать 10^{-3} (рис. 5.10), причем электромеханические элементы, обычно соединенные в батареи для снижения управляющего напряжения, могут развивать значительные усилия (до нескольких тонн). Такие микропозиционеры — устройства с электрически управляемым механическим смещением — используются в системах оптической связи и в оптическом приборостроении, поскольку электрически управляемые механические смещения сравнимы или превосходят оптическую длину волны. В частности, они незаменимы при разработке многоэлементных орбитальных телескопов с апертурой в десятки метров [70].

В отличие от пьезокерамики, в которой электромеханическая деформация происходит с заметным гистерезисом (см. рис. 5.10,а), электрострикция в параэлектриках не имеет гистерезиса, а в сегнетоэлектриках с размытым ФП (см. рис. 5.10,б) деформация сопровождается незначительным гистерезисом. При этом последние отличаются достаточно широким температурным диапазоном (параэлектрический элемент стабильно работает только при стабилизации его температуры).

ПОЛЯРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

6.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕХНИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРЕТОВ

Обычно электрическая поляризация диэлектриков, индуцированная внешним электрическим полем, после выключения поля исчезает — диэлектрик в равновесном состоянии деполяризован. Однако в некоторых случаях поляризованное состояние сохраняется диэлектриком длительное время после снятия поля — возникает остаточная поляризация. К ней может привести, например, «замораживание» некоторых механизмов тепловой и миграционной поляризации, если время релаксации по тем или иным причинам резко возрастает (см. § 2.1). Остаточную поляризацию могут создавать также электрические заряды, внедренные в диэлектрик при предварительной электризации и закрепившиеся в нем на поверхностных или объемных «ловушках». Если диэлектрик с остаточной поляризацией не экранирован металлическими электродами, то он создает в окружающем пространстве электростатическое поле, подобно тому как постоянный магнит создает магнитное поле.

Диэлектрики, длительное время сохраняющие в объеме или на поверхности электрические заряды и создающие в окружающем пространстве постоянное электрическое поле, называются электретами.

Способы формирования электретов различны. Обычно к диэлектрику кроме сильного электрического поля применяют дополнительно какое-либо активизирующее воздействие, ускоряющее процесс поляризации (ориентацию диполей, полярных комплексов, радикалов, доменов) или процесс электризации (миграцию электронного, дырочного или ионного заряда и его закрепление на ловушках). В зависимости от дополнительного к полю активизирующего воздействия (нагрев, освещение, радиация, магнитное поле, механическое растяжение) электреты классифицируют как термо-, фото-, радио-, магнито-, механоэлектреты и др. [1, 4, 10, 75].

Формирование остаточной поляризации может происходить по двум основным механизмам (рис. 6.1): вследствие образования гетерозарядов, знак которых противоположен полярности формирующих электродов, или в результате захвата диэлектриком гомозарядов, имеющих тот же знак, что и заряд на электроде. Важными условиями длительного существования сформированного электрета являются малая проводимость исходного диэлектрика

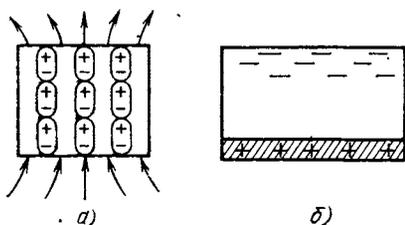


Рис. 6.1. Основные механизмы получения остаточной поляризации электретов:

a — поляризация макродиполей; *б* — внедрение в диэлектрик электрического заряда (электронов)

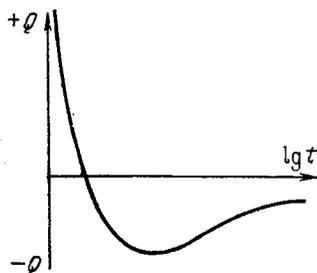


Рис. 6.2. Изменение со временем заряда на поверхности электрета (гетерозаряд сменяется гомозарядом)

($\sigma < 10^{-11}$ См/м) и большие энергетические барьеры в нем для релаксаторов и захваченных носителей заряда.

Термоэлектреты получают, нагревая диэлектрик в сильном электрическом поле. При этом образуются как гомо-, так и гетерозаряды. Формирование гомозаряда может происходить, например, вследствие термостимулированной инжекции электронов с катода (или дырок с анода). Гетерозаряд появляется благодаря различным «примесным» механизмам поляризации — тепловой (электронной, ионной или дипольной), а также миграционной (объемно-зарядной, механизму Максвелла — Вагнера). Под действием поля через нагретый диэлектрик проходит абсорбционный ток, свидетельствующий о накоплении в диэлектрике пространственно разделенных объемных зарядов, приводящих к макроскопическому электрическому моменту — поляризованности. После такой вынужденной «температурной поляризации» диэлектрик охлаждают, не выключая электрического поля; при этом поляризованность «замораживается».

Формированию термоэлектрета способствует резкое увеличение времени релаксации при охлаждении $\tau \sim \exp(-U/kT)$. Чтобы существенно увеличить τ , т. е. повысить длительность существования электретного состояния, используют не только экспоненциальную зависимость $\tau(T)$, но и возможность резкого возрастания τ при изменении потенциального барьера U . Поэтому высокообразные диэлектрики в процессе приготовления термоэлектретов поляризуют выше температуры плавления, полимеры — выше температуры стеклования, а сегнетоэлектрики — выше точки Кюри T_k (см. § 4.2). В результате после цикла температурной поляризации время релаксации повышается в миллионы раз, что благоприятствует сохранению электрета в течение многих лет.

Тем не менее остаточная поляризация в электретах всегда метастабильна: прогрев термоэлектрета без приложения электрического поля приводит к его деполяризации. Это отличает остаточную поляризацию от спонтанной: для сегнето- и пироэлектри-

ков поляризованное состояние энергетически выгодно и нагревание ниже T_k их не деполяризует. Вследствие принципиальной нестабильности свойства электретов изменяются со временем, но эти изменения происходят главным образом сразу же после их изготовления (рис. 6.2). Изменяется как гетеро-, так и гомозаряд, причем определяемый их разностью результирующий заряд электрета может со временем изменять знак [75].

К термоэлектретным материалам относятся следующие:

смеси легкоплавких аморфных веществ (воски, битумы, смолы). Из них изготавливали первые электреты; в настоящее время эти материалы не имеют технического применения вследствие низкой механической прочности и нетермостабильности;

керамические материалы (титанаты кальция и стронция, рутил и др.), стекла, ситаллы, различные монокристаллы (оксиды, фториды, халькогениды). Эти электреты обладают временной и термической стабильностью свойств, но недостаточно технологичны;

сегнетокерамика (преимущественно ЦТС, см. § 5.2), температурная поляризация которой обусловлена ориентацией доменов. От пьезоэлементов на основе ЦТС электреты отличаются отсутствием электродов;

полимерные материалы, изготавливаемые по технологии термоэлектретов, например поливинилиденфторид.

Остаточная поляризация может быть получена практически в любом твердом диэлектрике, поскольку термоактивируемые носители заряда в присутствии поляризующего поля захватываются ловушками — дефектами структуры. Нагревая затем термополяризованный диэлектрик, можно по току деполяризации определить энергетическую структуру и концентрацию дефектов в кристаллах и поликристаллах (см. § 2.2).

Фотоэлектреты представляют собой диэлектрики с высокой фоточувствительностью, но малой темновой проводимостью $\sigma < < 10^{-14}$ См/м). Формирование электрического заряда в таких электретах зависит как от электрического поля, так и от освещенности. На освещенных участках фоточувствительного диэлектрика носители заряда освобождаются вследствие фотоэффекта и затем дрейфуют в диэлектрике, распределяясь в нем в соответствии с освещенными и теневыми областями (оседая на ловушках и образуя гомозаряд). В результате после выключения электрического поля и света вблизи поверхности диэлектрика-фотоэлектрета остается электрическое изображение, которое можно либо считывать электронным лучом, либо «проявить» осаждением красящего порошка, частицы которого притягиваются к заряженным областям фотоэлектрета электростатическими силами. Фотоэлектретное изображение может быть ликвидировано («стерто») сильным электрическим полем или сплошной засветкой фоточувствительного диэлектрического слоя.

В качестве материалов для фотоэлектретов используют фоточувствительные диэлектрики с малой темновой проводимостью,

удобные для изготовления больших пластин: селен, оксид цинка, сульфиды и селениды цинка и кадмия и др. Фотоэлектретный эффект может быть получен в довольно широком круге поликристаллов и кристаллов: сера, антрацен, нафталин, силикосилленит ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) и др.

Фотоэлектретные широко применяются в технике «ксерографии» (сухая фотография), используемой в современных фотокопировальных устройствах. Типичный ксерографический процесс отличается от описанного выше процесса поляризации фотоэлектрета, поскольку используется деполяризация электрета светом. Электрофоточувствительная пластина, представляющая собой проводящую подложку, покрытую тонким слоем фотоэлектрета, предварительно заряжается в темноте коронным разрядом. На пластину проецируется изображение, подлежащее репродукции. Из-за малой темновой проводимости гомозаряды сформированного электрета сохраняются достаточно долго. В освещенных местах заряды релаксируют, создавая скрытое электрическое изображение, которое затем с помощью пигментных порошков переносится на бумагу [75].

Электроэлектретные отличаются прежде всего тем, что для их формирования достаточно только одного сильного электрического поля (без дополнительного активирующего воздействия). Как правило, электреты изготавливают из полимерных пленок. Гомозаряд электроэлектрета формируется электризацией одной из поверхностей пленки (на другую поверхность предварительно наносят металлический электрод).

Применяются различные методы электризации, в результате которых на поверхность диэлектрика осаждается поверхностный заряд или внедряется в полимер объемный заряд. Часто используют коронный электрический разряд над поверхностью электризуемой пленки; бомбардирующие диэлектрик электроны закрепляются на поверхностных «ловушках». Часть электронов диффундирует в глубь диэлектрика, заполняя объемные «ловушки». На нижнем электроде формируется компенсирующий заряд (см. рис. 6.1,б). Пространственно разделенные заряженные области создают внутри электрета и над его поверхностью электростатическое поле. В ряде случаев для формирования электрета целесообразно использовать искровой разряд в газе над поверхностью полимера. Инжекция электронов при этом происходит более интенсивно, но их пространственное распределение оказывается менее однородным. Для повышения однородности гомозаряда применяют контактные методы электризации, когда электрическое поле подается на полимерную пленку через тонкий слой жидкого диэлектрика.

Для формирования гомозаряда в электретах в настоящее время начали использовать электронные пучки. Такая технология позволяет контролировать величину инжектируемого заряда и энергию бомбардирующих полимер электронов или ионов, а также задавать глубину их проникновения в полимер и, таким обра-

зом, управлять распределением гомозаряда в электрете. Перспективным методом получения высокостабильных электретов является также метод ионной имплантации, применяемый обычно при легировании полупроводниковых материалов.

Электроэлектрет может быть приготовлен практически из любого полимерного диэлектрика. Лучшими электретными материалами являются политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимеры на его основе: $[-CF_2-CF_2-]_n$, $[-CF_2-CH_2-]_n$ и т. п. Эти материалы отличаются термо- и влагостойкостью, эластичностью, высокой механической и электрической прочностью, чрезвычайно низкой проводимостью ($\sigma \approx 10^{-20}$ См/м). Данные параметры определяют долговременную стабильность свойств полимерного электрета.

Радиоэлектреты получают при облучении диэлектрика быстрыми частицами или γ -лучами. Независимо от первоначальной природы этих частиц в диэлектрике под их действием активируются электроны, которые захватываются структурными дефектами и образуют объемные заряды. Разделение положительного и отрицательного зарядов, приводящее к образованию электрета, может быть получено как при приложении внешнего электрического поля, так и без него. В последнем случае заряды разделяются из-за неравномерности поглощения жесткого излучения в объеме диэлектрика: появляется градиент электрического поля, распределяющего электроны и дырки по ловушкам. Этот метод электризации применяется не столько для получения электретов, сколько в радиометрах для измерения доз излучений [7, 75].

Электретное состояние в диэлектриках может быть достигнуто и другими методами. Например, в *магнитоэлектретах* для создания поляризованного состояния используются одновременно электрическое и магнитное поля. *Механоэлектреты* получают при механической деформации некоторых диэлектриков — обычно растяжением полимерных пленок. Некоторые полярные полимеры при механическом растяжении поляризуются и приобретают нецентросимметричную структуру (поливинилиденфторид). *Трибоэлектреты* возникают при трении двух различных диэлектриков: два диэлектрика, находящиеся в соприкосновении, обладают разной работой выхода электронов, вследствие чего из диэлектрика с меньшей работой выхода электроны переходят в диэлектрик с большей работой выхода.

Технические применения электретов. Электретные микрофоны были самыми первыми (1928 г.) и до настоящего времени остаются наиболее важными электретными приборами. Однако если в первых приборах применялись термоэлектреты из воска, то в настоящее время в микрофонах используются электроэлектреты из полимерных пленок. Электретные микрофоны имеют равномерную характеристику в звуковом диапазоне и чувствительность до 0,1 мВ/мкбар. Различные по конструкциям электретные пленочные микрофоны могут перекрывать частотный диапазон 10^{-3} — 10^8 Гц, что весьма важно для электронного приборостроения.

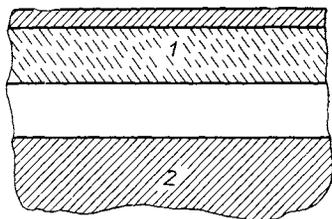


Рис. 6.3. Электретный микрофон:
 1 — металлизированная диафрагма из пленочного полимерного электрета; 2 — металлическое основание

Принципиальное устройство микрофона показано на рис. 6.3. Металлизированная электретная диафрагма 1 расположена над металлической платой-основанием 2, так что между ними остается небольшой воздушный зазор, в котором существует наведенное электретом электростатическое поле, индуцирующее заряды на основании 2. Звуковая волна заставляет колебаться тонкую пленку-мембрану 1, вследствие чего на основании наводится переменный электрический сигнал, соответствующий частоте и амплитуде колебаний звуковой волны.

Аналогичные электретные устройства используются в миниатюрных телефонах и в высокочастотных громкоговорителях. Их отличает экономичность, высокая стабильность характеристик и низкая резонансная частота.

Кроме телефонию электреты применяются и в других электро-механических преобразователях [7, 8, 75]:

1. Звукосниматели электрофонов, имеющие высокий динамический диапазон (до 100 дБ). В них игла связывается с электретным микрофоном через воздушную полость или используется пьезоэффект в электретных пленках.

2. Гидрофоны и электретные датчики колебаний или давления — кабельные или экранные эластичные системы, в которых диэлектриком служит заряженная пленка электрета. При любой деформации такого кабеля или экрана на выходе устройства появляются электрические сигналы. Достоинствами подобных датчиков являются простота, экономичность и способность работать в широком динамическом диапазоне 3—200 дБ на частотах 1 Гц — 15 кГц.

3. Сенсорные переключатели, срабатывающие от легкого прикосновения руки, так как даже при малейшем смещении электронной диафрагмы наводятся электрические поля амплитудой 10—100 В.

Электреты широко применяются также в современной технике записи сигналов и изображений. Электростатическая запись (аналог записи на магнитную ленту) производится с использованием электроэлектретов — полимерных пленок. В случае одномерной записи сигналов тонкая полимерная лента протягивается между электродами, записывающими сигналы посредством электрических разрядов. Последующее считывание электростатической записи с электретной ленты производится емкостным зондом, не стирающим информацию. Запись двумерных массивов информации

(в том числе и изображений) на электретной полимерной ленте производится, как правило, с помощью сканирующих электронных пучков. После записи скрытое зарядовое изображение можно проявить порошковым методом (как и для фотоэлектретов), но считывание также обычно проводится электронным лучом. Электростатическая запись используется в вычислительной технике.

Перечисленные примеры не исчерпывают всех случаев применения электретов в электронной технике и приборостроении. Предполагается, что в связи с микроминиатюризацией радиоаппаратуры роль электретов как миниатюрных источников полей и эффективных электромеханических и фотоэлектрических преобразователей возрастет.

6.2. ПИРОЭЛЕКТРИКИ И ИХ ТЕХНИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

В некоторых диэлектриках тепловая энергия может непосредственно превращаться в электрическую. Такое превращение возможно, если диэлектрик (кристалл или полярный полимер) поляризован в отсутствие внешнего электрического поля. Однако при постоянной температуре спонтанная поляризованность обычно скомпенсирована электрическими зарядами, оседающими на поверхности полярного диэлектрика.

Повышение и понижение температуры вследствие изменения интенсивности теплового движения частиц изменяют ориентацию полярных молекул и расстояние между атомами полярного кристалла. Это приводит к изменению спонтанной поляризованности, в результате чего на поверхности полярного диэлектрика возникают нескомпенсированные электрические заряды. Если кристалл подключен к нагрузке (электрическому сопротивлению), то стекание этих зарядов приводит к пироэлектрическому току; в случае разомкнутого кристалла на нем появляется пироэлектрическое напряжение. Например, при изменении температуры на 10 К на тонкой (1 мм) пластинке кристалла турмалина возникает электрическое напряжение около 1 кВ.

Пироэлектрический эффект заключается в появлении электрических зарядов на поверхности полярного диэлектрика при изменении его температуры.

На рис. 6.4 рассмотрен механизм пироэффекта в простой модели одномерного полярного кристалла, состоящего из цепочки диполей (полярных молекул). Каждый из таких диполей (обозначен на рисунке стрелочкой) обладает спонтанным электрическим моментом. При отсутствии теплового движения (идеализированный случай $T=0$) все диполи строго ориентированы и дают максимальную спонтанную поляризованность. По мере повышения температуры ($T_1 > 0$, а затем $T_2 > T_1$) тепловое хаотическое движение вызывает, во-первых, частичное разупорядочение диполей, а во-вторых, термическое расширение кристалла. Оба эти механизма обуславливают уменьшение спонтанной поляризованности с ростом температуры (см. рис. 6.4,2).

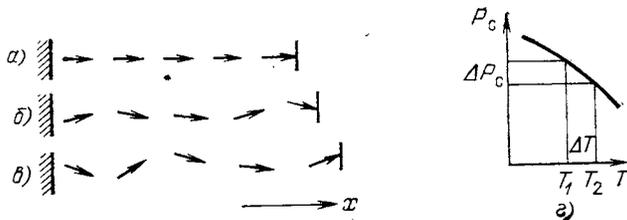


Рис. 6.4. Модельный механизм пьезоэлектрического эффекта:
 $a - T=0$; $b - T_1 > 0$; $в - T_2 > T_1$; $г -$ изменение P_c с температурой

Температурное разупорядочение диполей, снижающее величину спонтанной поляризованности из-за изменения направления электрических моментов диполей (см. рис. 6.4, б и в), приводит к так называемому первичному («истинному») пьезоэлектрическому эффекту. Кроме того, наблюдается и вторичный («ложный») пьезоэффект за счет термического расширения кристалла, которое приводит к уменьшению спонтанной поляризованности из-за температурного уменьшения плотности кристалла (это расширение также показано на рис. 6.4, б и в).

Как первичный, так и вторичный эффект приводит к пропорциональному изменению спонтанной поляризованности с температурой (см. рис. 6.4, г). При небольшом изменении температуры можно предположить прямую пропорциональность ΔP и ΔT : $\Delta P = p \Delta T$, где p — пьезоэлектрический коэффициент. Для различных пьезоэлектриков пьезокоэффициент может существенно различаться.

Основным уравнением для определения пьезоэлектрического коэффициента является

$$p = dP/dT. \quad (6.1)$$

В случае «зажатого» кристалла (текстуры), при $x=0$, величина первичного пьезоэлектрического коэффициента определяется как

$$dP = p^x dT. \quad (6.2)$$

В случае свободного кристалла, при $X=0$,

$$dP = p^x dT \quad (6.3)$$

и полный пьезокоэффициент

$$p_i^x = p_i^x + e_{imn} x_{mn}^E. \quad (6.4)$$

Здесь член $e_{imn} x_{mn}^E$ соответствует вторичному пьезоэлектрическому коэффициенту, обусловленному пьезоэлектрической поляризацией среды при нагреве. Коэффициент полного пьезоэффекта характеризует электрический момент единицы объема кристалла, обусловленный первичным и вторичным эффектами. Он отрицателен в случае уменьшения спонтанной поляризации кристалла с температурой (см. рис. 6.4, г).

Исходя из термодинамических соображений наряду с пироэлектрическим должен существовать обратный эффект, заключающийся в изменении температуры пироэлектрика при приложении к нему электрического поля. Этот эффект называется электрокалорическим и его основное уравнение имеет вид

$$\Delta T = q \Delta E = - \frac{\rho T}{\rho C_p l}, \quad (6.5)$$

где q — коэффициент электрокалорического эффекта; ρ — плотность кристалла; C_p — теплоемкость кристалла при постоянном давлении; l — механический эквивалент тепла. Из (6.5) следует, что при положительном ρ и совпадении направлений E и P величина q отрицательна, т. е. приложение поля к кристаллу влечет за собой понижение его температуры.

Пироэлектрический эффект может быть использован в первую очередь для обнаружения и измерения тепловых потоков, а при соблюдении определенных условий — для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Электрокалорический эффект может быть применен для электрически управляемого понижения температуры (например, для достижения более глубокого охлаждения в криогенной технике).

Пироэлектрический и электрокалорический эффекты могут наблюдаться у 10 классов кристаллов и двух типов текстур, обладающих особыми полярными направлениями (см. § 1.4). У истинных или линейных пироэлектриков направление спонтанной поляризованности одинаково во всем объеме кристалла и не может быть изменено при обращении знака воздействующего поля в отличие от сегнетоэлектриков. Величина спонтанной поляризации у линейных пироэлектриков, как правило, намного меньше, чем у пироэлектриков-сегнетоэлектриков. Пироэлектрические эффекты были выявлены у монокристаллов и текстур — твердых поликристаллических, высокополимерных и жидкокристаллических. Пироэлектрические свойства кристаллов исторически были первыми наблюдавшимися аномальными свойствами диэлектриков; первые упоминания об этом в литературе найдены у Плиния Старшего (I в), а более развернутые относятся к XVIII в. [76].

При выборе пироэлектрического материала для конкретных применений в качестве чувствительного элемента приемника излучения руководствуются параметрами, определяющими максимальную эффективность пиропреобразователя. Простейшими из них являются

$$M' = \frac{P}{\varepsilon}, \quad M'' = P/\sqrt{\varepsilon}, \dots, \quad (6.6)$$

где ρ — пирокоэффициент, Кл·м⁻²·К⁻¹. При более строгих расчетах используют критерии

$$M''' = \frac{\rho}{\varepsilon C_p}, \quad M'''' = \frac{\rho}{C_p \sqrt{\varepsilon \operatorname{tg} \delta}} = \frac{\rho \sqrt{\rho_V}}{C_p}, \quad (6.7)$$

где C_p — теплоемкость единицы объема, Дж·м⁻³·К⁻¹; ρ_V — удельное сопротивление, Ом·м.

Кроме перечисленных параметров в качестве критериальных характеристик пирозэлектриков используют так называемую эквивалентную мощность шумов NEP, нормируемую относительно $\Delta\nu=1$ Гц, и обнаружительную способность D^* . Указанные параметры для важнейших пирозэлектриков приводятся в табл. 6.1.

К пирозэлектрикам — полярным диэлектрикам — относятся все сегнетоэлектрики. Однако для того чтобы использовать сегнетоэлектрики в качестве пирозэлектрических материалов, их необходимо монодоменизировать (см. § 4.2). Монодоменизация сегнетоэлектриков может быть выполнена разными способами, включая температурную поляризацию (6.1). Современная технология получения пирозэлектрических кристаллов-сегнетоэлектриков обычно предполагает такой способ выращивания кристалла, при котором сразу обеспечивается его монодоменная структура [53].

Важнейшими пирозэлектриками являются сегнетоэлектрики: триглицинсульфат и его изомеры (выращиваются со специальными примесями с целью монодоменизации), ниобат и танталат лития (поляризуются токовым смещением при выращивании кристалла), тонкие пленки нитрата калия в сегнетофазе (вблизи 450 К), а также керамические титанат свинца и цирконат-титанат свинца с различными добавками. Сегнетокерамика для обеспечения пи-

Т а б л и ц а 6.1. Сравнительные характеристики пирозэлектриков

Материал	P_r , мк·Кл/(м ² ·К)	ϵ	$\operatorname{tg} \delta$	NEP, Вт	D^* , см·Гц ^{1/2} ·Вт	$\frac{P}{\epsilon}$	$\frac{P}{V \cdot \epsilon}$
Сульфат лития	100	10	10^{-3}	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^7$	10	32
Танталат лития	180	45	10^{-3}	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^8$	4,0	27
Тетраборат лития (—150 °С)	130	10	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^8$	13	41
Никель-бром борацит (+100 °С)	140	11	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^8$	13	43
Пьезокерамика типа ЦТСЛ	(400)	(400)	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^8$	1	20
Пленка ПВДФ	35	6,2	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^8$	5,7	14
Пленка сополи- мера ПВДФ	50	5,3	10^{-2}	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^8$	9,5	22
трифторэтилена ТГС	330	30	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^9$	11	60
l-АТГС	360	30	$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^9$	12	65
l-ДАТГСФ	395	30	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^9$	13	72

Примечание. ПВДФ — поливинилиденфторид; ТГС — триглицинсульфат; l-АТГС — ТГС, легированный l-α-аланином; l-ДАТГСФ — дейтерированный ТГС, легированный l-аланином и фосфорной кислотой.

роэлектрических свойств подвергается температурной поляризации. Пироэлектрические свойства сегнетоэлектриков обусловлены первичным («истинным») пироэффектом. Вблизи точки Кюри пирокоэффициент достигает температурного максимума и пироэффект может быть использован с максимальной эффективностью (рис. 6.4). При этом температурное изменение спонтанной поляризованности оказывается нелинейным [76].

Вторую важную группу пироэлектрических кристаллов составляют так называемые линейные пироэлектрики. В них спонтанная поляризация направлена одинаково по всему объему кристалла и ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем. Изменяясь с температурой, P_c таких кристаллов нигде не снижается до нуля (как в сегнетоэлектриках). К таким кристаллам относятся монокристаллы типа CdS (соединения типа $A^{II}B^{VI}$ со структурой вюрцита), а также сульфат лития, тетраборат лития и др. (см. табл. 6.1). В этих пироэлектриках существенным является вклад не только от первичного, но и от вторичного пироэффекта.

Третью группу пироэлектрических материалов составляют полярные пленочные полимеры типа ПВДФ (см. табл. 6.1). После специальной технологической обработки, заключающейся в растяжении пленки в 3—5 раз и ее температурной поляризации (поле около 1 МВ/см, температура порядка 130°С), полимерная пленка приобретает пироэлектрические свойства. Несмотря на то, что пирокоэффициент полимерных материалов ниже, чем монокристаллов и пирокерамики, их техническое применение оказывается весьма перспективным благодаря хорошим механическим свойствам (тонкие, эластичные, прочные пленки).

Мощность и КПД пироэлектрических преобразователей энергии невелики, поэтому их основные технические применения находятся в области измерительной и преобразовательной техники. Пироэлектрики широко используются в качестве детекторов и приемников излучений, преобразователей изображений, теплометрических приборов, датчиков ударных волн и др.

Пироэлектрические приемники теплового и электромагнитного излучений имеют высокую чувствительность и в отличие от полупроводниковых приемников не нуждаются в специальном охлаждении. Пироприемники отличают низкий коэффициент шумов и весьма широкий спектральный диапазон — возможность индикации излучений на частотах 10^{10} — 10^{20} Гц (от сантиметровых волн до рентгеновских и даже γ -лучей). Вследствие особенностей пироэффекта (электрической компенсации постоянной внутренней поляризации) пироприемники и пиродетекторы реагируют только

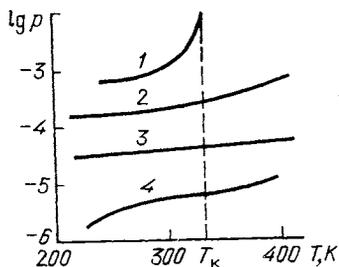


Рис. 6.5. Температурный ход пирокоэффициента ($\text{Кл/м}^2 \cdot \text{К}$) различных пироэлектриков: 1 — триглицинсульфат с $T_K=323$ К; 2 — танталат лития; 3 — ниобат лития; 4 — турмалин

на переменную часть потока излучения, причем скорость изменения этого потока (его модуляция) может достигать 10^6 Гц. В больших пределах может изменяться и диапазон регистрируемых мощностей излучения — от 10^{-9} до 10^9 Вт (можно измерять также параметры мощных импульсов излучений длительностью 10^{-5} — 10^{-11} с) [76—79].

Принципиальная конструкция пироприемника показана на рис. 6.6. Для максимальной эффективности преобразования теплового сигнала в электрический пироприемник должен иметь не только высокий пирокоэффициент, но также малую теплоемкость и низкую диэлектрическую проницаемость (которая определяет емкость пироэлемента и возникающий на нем пиросигнал).

Пироэлектрические детекторы излучения малой мощности используются для регистрации потока частиц и электромагнитного излучения в спектральном диапазоне от γ -излучения до сантиметровых волн. Они применяются для исследования пучков нейтронов, протонов и дейтронов в экспериментах по термоядерному синтезу, а также для изучения импульсного и стационарного γ - и рентгеновского излучений. Преимуществами пиродетекторов являются их линейность до высоких доз поглощенного излучения, отсутствие потребности в источниках питания, легкость встраивания в системы обработки сигналов. При использовании в оптическом диапазоне у пиродетекторов появляются дополнительные преимущества — высокая равномерность зональной чувствительности по приемной площади при малой частотной зависимости и высокой устойчивости к механико-климатическим и радиационным воздействиям.

Пироэлектрические детекторы мощных импульсов излучения широко используются в лазерной технике как измерители мощности и энергии излучения лазеров оптического диапазона (включая УФ и ИК). Кроме того, пироэлектрические приемники благодаря большому динамическому диапазону, сочетающемуся с рядом конструктивно-технологических преимуществ, успешно применяются в измерительной технике, в частности в виде тепловых приемников, построенных по модели абсолютно черного тела. Сводка параметров пироэлектрических измерителей излучения дается в табл. 6.2.

Измерительные приемники излучения могут состоять из многих пироэлементов, образующих пироэлектрическую линейку (с числом элементов несколько десятков) или пироэлектрическую матрицу (10^3 — 10^5 элементов). Такие устройства позволяют исследовать пространственное распределение излучений [76, 78, 79].

Пироэлектрические преобразователи изображения предназначены для превращения тепловых (или радиационных) изображений в электрические сигналы или в видимые изображения на телевизионном экране. Инфракрасное видение (тепловидение) имеет большое значение в медицине и технике. Одними из наиболее перспективных решений проблемы тепловидения являются разработка и применение пироэлектрических видеоконв — тепловых пе-

Таблица 6.2. Основные параметры
пирозлектрических измерителей излучения лазеров

Параметр	Значение
Поглотитель излучения	Чернь (абсолютно черное тело)
Спектральный диапазон	0,2—12 мкм; при специальном оформлении — субмиллиметровый или сантиметровый
Динамический диапазон, Вт	10^{-3} — 10^2
Частота модуляции или следования импульсов, Гц	0,2— $2 \cdot 10^4$
Длительность регистрируемых импульсов, мс	$5 \cdot 10^{-9}$ —50
Погрешность измерения, %	± 5 — ± 15

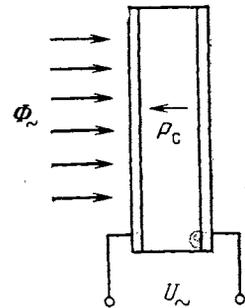


Рис. 6.6. Схема пирозлектрического приемника излучения (тепловой переменный поток Φ_{\sim} изменяет P_c , индуцируя переменное напряжение)

редающих телевизионных трубок. Тепловое изображение в видиконе проецируется на пластинку пирозлектрика — мишень. Тепловое изображение создает на мишени электрический рельеф (распределение пирозлектрических зарядов), в соответствии с которым модулируется ток электронного луча, сканирующего пирозлектрическую мишень. Лучшим из пирозлектриков, перечисленных в табл. 6.1, является легированный ТГС. Хотя монокристаллы ТГС водорастворимы и недостаточно химически стойки, из-за высокой пирочувствительности они в настоящее время широко используются в видиконах. Контраст теплового изображения при этом составляет доли градуса, четкость изображения определяется несколькими сотнями линий на мишень. Имеются основания ожидать быстрого роста этого направления в силу достижения требуемого телевизионного разрешения при дискриминации разности температур менее 0,1 К, бесконтактном дистанционном измерении и возможности работы пирозлектрической мишени в широком интервале температур без необходимого для обычных приемников ИК-излучения криогенного режима для снижения собственных шумов. Вероятными областями применения (с перечислением отнюдь не в порядке общественной значимости) являются, например, следующие: аэросъемка пожаров, позволяющая на фоне плотного дыма выявить источник огня и направить на цель средства тушения, определение границ подземных пожаров в угольных и сланцевых шахтах, сульфидных рудных отвалах и т. д. ИК-съемка при строительстве и эксплуатации зданий позволила в Швеции и во Франции уменьшить затраты на отопление зданий. Пирокконы (пирозлектрические видиконы) широко применяются для контроля многообразных технологических процессов, например для оценки состояния высоковольтных линий передач по данным вертолетной ИК-съемки, для проверки однородности изоля-

ции мощных электрических машин, для автоматизированного технологического контроля электронных компонентов под нагрузкой (конденсаторов, резисторов, СБИС). Особое место занимает применение пироконов в медицинской практике, где оно обеспечило успешную диагностику предрака, в первую очередь маммального, выявление глубоких латентных воспалительных процессов, визуализацию деталей ветвления основных коронарных артерий и динамическую оценку меры кровоснабжения миокарда и т. п., а также при измерении характеристик излучения лазеров в широком интервале плотностей мощности и длительности импульса (от гигаджоулей до наноджоулей и наносекунд) и при ИК-картировании Земли с ИСЗ, а планет и кометы Галлея — с космических зондов. Исследования последних лет показали возможность улучшения «классических» пироэлектрических материалов путем мультилегирования ТГС, ионного травления танталата лития, специальной технологии получения сверхтонких пленок пирополимеров и полярных полициклических текстур, а также выявили новые высокоэффективные материалы — тетраборат лития и прустит для работы при температурах ниже -150°C , борацитные композиты и модифицированную пирокерамику на основе титаната свинца для работы при повышенных температурах. В результате этих исследований созданы датчики для новых методов измерений — высокочувствительных пироэлектрической анемометрии и фотопироэлектрической спектроскопии твердых тел.

Теплометрические преобразователи на пироэлектриках применяются для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и др. Предельная чувствительность таких приборов составляет 10^{-7} К. В теплометрии целесообразно использовать поляризованные (монокристаллические) сегнетоэлектрические кристаллы с высокой точкой Кюри (например, ниобат или танталат лития). В этих пироматериалах в широком температурном интервале пирокоэффициент мало изменяется с температурой и характеризуется временной стабильностью.

Пироэлектрические преобразователи энергии. Если пироэлектрические приемники разного рода можно обоснованно считать классическим примером использования особых свойств пироэлектрических материалов, то возможность их применения в качестве основных элементов в преобразователях энергии нового типа выяснилась лишь в последнее время, когда были предложены новые инженерные решения этой проблемы. В [22] показано, что использование принципа многоступенчатых устройств с оптимизацией условий энергообмена между последовательными каскадами цепи позволяет рассчитывать на создание пироэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую, конкурентоспособных с другими типами подобных устройств. Сравнение различных типов преобразователей энергии согласно [22] дано в табл. 6.3.

В [22] приводятся также указания на возможность получения низких температур в эксплуатационно важном интервале от тем-

Таблица 6.3. Сравнение различных типов преобразователей энергии [22]

Тип	Масса, кг/кВт	КПД, %	Примечание
Радиоизотопный-термоэлектрический	400	3	Эксплуатируется
Фотогальванический-полупроводниковый (солнечные батареи)	40	12*—30**	* Эксплуатируется ** Ожидается
Ядерные энергоустановки большей мощности	4	40	Данные расчета
Пироэлектрический каскадный многоступенчатый	4	0,4*—20—30**	* Получен на одноступенчатом макете без оптимизации. ** Ожидается

температуры жидкого азота до фреоновых температур при использовании сегнетоэлектрических материалов. Известны рекордные величины электрокалорического эффекта ($2,6^{\circ}\text{C}$) вблизи ФП в антисегнетоэлектрической керамике системы цирконат-статнат-титанат свинца, так же как в керамике скандониобата свинца. В табл. 6.3 показана вероятностная достижимость термического КПД цикла порядка 10% при ожидаемом энергопотреблении до 2 кВт/л энергоносителя, что позволяет ощутить реальную будущую конкурентоспособность пироэлектрических преобразователей с классическими энергоустановками.

Нет оснований считать приведенные значения характеристик устройств, основанных на использовании пироэлектрического электрокалорического эффекта, абсолютным максимумом как в силу слабой разработанности микроскопической теории эффекта, так и крайней ограниченности располагаемых экспериментальных данных. Сказанное позволяет считать данное направление весьма перспективным в энергетике и криогенике средних и малых мощностей, пока не начнут проявлять свое сдерживающее действие налагаемые спецификой материалов ограничения предельно достижимой плотности потоков энергии. Помимо перспективы использования в качестве резервуара преобразуемой энергии широко доступных и сравнительно слабо используемых низкотемпературных источников рассматриваемый вариант обеспечивает относительно легкую генерацию высоких потенциалов с первичной частотой, задаваемой технологически допустимой частотой термоциклирования. При этом обеспечивается возможность дальнейшего повышения частоты и напряжения обычными методами.

Таким образом, пироэлектрики представляют собой полярные диэлектрики, уже имеющие широкое применение в электронной преобразовательной технике и весьма перспективные для техники ближайшего будущего.

6.3. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ: ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

В отличие от остаточной поляризации электретов спонтанная поляризация характеризует термодинамически стабильное состояние полярных диэлектриков. Пироэлектричество, рассмотренное в § 6.2, является одним из проявлений спонтанной поляризации полярных кристаллов: для первичного («истинного») пироэффекта появляющийся при изменении температуры пироток или пиропотенциал обусловлен температурным разупорядочением спонтанно поляризованного кристалла.

Наиболее интересным образом спонтанная поляризация проявляется в сегнетоэлектриках — веществах, где P_c может изменять направление под действием электрического поля. Поэтому сегнетоэлектрики можно определить как подкласс пироэлектриков, в которых спонтанно поляризованное состояние является лабильным (податливым) и существенно изменяется под действием электрического поля, температуры, давления (рис. 6.7) и других факторов. При переполяризации электрическое поле, практически не изменяя модуля P_c , меняет ее направление (см. рис. 6.7,а). Повышение температуры выше критической приводит к исчезновению P_c (см. рис. 6.7,б). В линейных пироэлектриках воздействие E , T или p также изменяет P_c , но в существенно меньшей степени: P_c обращается в нуль только при плавлении полярного кристалла. Поэтому сегнетоэлектрики можно называть нелинейными пироэлектриками, а также пироэлектриками, разбивающимися на домены [77, 80—84].

Образование полидоменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах выгодно энергетически, так как монодоменный кристалл создает в окружающем пространстве электрическое поле (являясь электретом). Энергия внешнего поля понижается с уменьшением размеров доменов, но при этом возрастает энергия доменных стенок, разделяющих области с разным направлением спонтанной поляризации. В зависимости от температуры, свойств окружающей среды и структурных дефектов сегнетоэлектрического кристалла образуется устойчивая полидоменная структура:

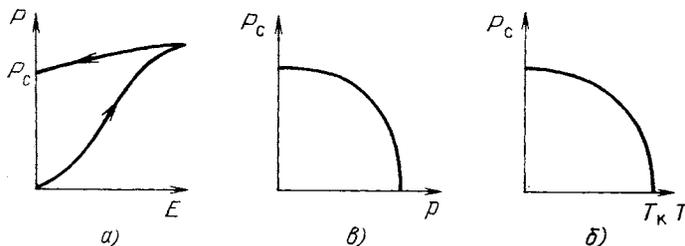


Рис. 6.7. Изменение спонтанной поляризации сегнетоэлектриков от электрического поля (а), температуры (б), давления (в)

обычно равновесные размеры сегнетоэлектрических доменов составляют от сотых долей до нескольких миллиметров.

Так же как и зависимости $P_c(E, T, p)$, приведенные на рис. 6.7, возможность спонтанного дробления на домены объясняется лабильностью сегнетоэлектрического состояния по сравнению с типично пироэлектрическим. Тем не менее в ряде технических применений необходимы монокристаллы или поляризованные поликристаллы (в которых домены преимущественно ориентированы в одном направлении). Поляризованную структуру пьезокерамики (см. § 5.2) создают температурной поляризацией, а в случае монокристаллов вводят специальные примеси или применяют радиоактивное облучение одновременно с поляризующим электрическим полем. Введенные или радиационно наведенные дефекты затрудняют образование или перемещение доменных стенок.

Высокая поляризуемость полидоменных сегнетоэлектриков приводит к большой диэлектрической проницаемости, а движение доменов под действием электрического поля обуславливает нелинейные свойства сегнетоэлектриков. Эти свойства находят техническое применение (рис. 6.8). Следует отметить, что, хотя и имеются многие пьезоэлектрики — несегнетоэлектрики (см. § 5.2) и многие линейные пироэлектрики (см. § 6.2), а также оптические нелинейные и электрооптические несегнетоэлектрические кристаллы (см. гл. 7), наиболее широкое техническое применение находят сегнетоэлектрики.

Дело в том, что именно в сегнетоэлектриках то или иное поляризационное свойство бывает выражено наиболее сильно. Например, наиболее высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов наблюдаются в сегнетовой соли и сульфиде сурьмы $SbSI$. Рекордные высокие величины пирокоэффициентов отмечаются также в сегнетоэлектрических кристаллах (см. табл. 6.1) — ТГС и его изоморфах. Поэтому для тепловых приемников излучения, использующих пироэффект, применяются сегнетоэлектрические кристаллы. В пьезотехнике наиболее широкое применение находят сегнетоэлектрические твердые растворы типа $Pb(Ti, Zr)O_3$. Важнейшие сегнетоэлектрики перечисляются в табл. 6.4 и 6.5. В соответствии с природой их ФП (описанной в гл. 4) они разделены на сегнетоэлектрики, близкие к модели ФП типа смещения, и кристаллы, близкие к модели ФП типа порядок—беспорядок.

Как следует из классификации, приведенной на рис. 6.8, в технике используются самые разнообразные свойства сегнетоэлектриков. Их пьезосвойства уже описаны выше в гл. 5, пироэлектрические свойства в § 6.2, а нелинейным оптическим и электрооптическим свойствам посвящена гл. 7. В § 6.4 рассматриваются нелинейные свойства сегнето- и параэлектриков. Из классификации, приведенной на рис. 6.8, в настоящем параграфе рассмотрены применения сегнетоэлектриков в качестве электрических конденсаторов и переключающих устройств.

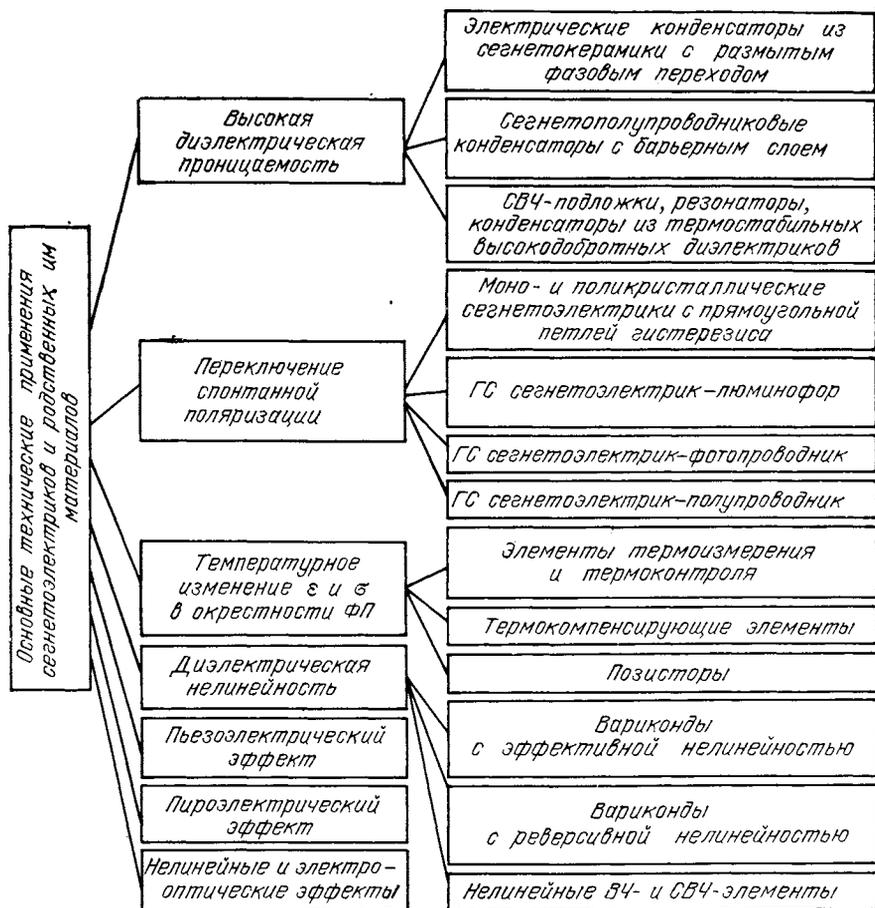


Рис. 6.8. Сегнетоэлектрики в современной электронике и приборостроении (ГС — гибридные структуры)

Конденсаторы. Наиболее массовым видом радиокомпонентов на основе сегнетоэлектриков являются керамические конденсаторы, доля которых в общем объеме выпуска радиотехнических конденсаторов в СССР и за рубежом достигает 50—60% при абсолютном объеме выпуска,ходящем до десятков миллиардов штук в год. Основные технические характеристики выпускаемых типов сегнетокерамических конденсаторов и сведения по технологии их производства в [12, 51, 55, 85]. Ограничимся формулированием важнейших требований, предъявляемых к конденсаторной сегнетокерамике, и укрупненным анализом возможностей их удовлетворения.

Наиболее общими требованиями такого рода являются: для низкочастотных материалов — наибольшая достижимая величина диэлектрической проницаемости при заданном значении ее темпе-

Таблица 6.4. Основные сегнетоэлектрики типа смещения

Кристалл	Структура	$T_R, ^\circ C$	$P_C, \text{мкК/см}^2$
Калий-титанил фосфат KTiOPO_4	Скрученный перовскит	900	100
Титанат бария BaTiO_3	Перовскит	130	30
Титанат свинца PbTiO_3	»	490	60
Ниобат калия KNbO_3	»	435	30
Титанат кадмия CdTiO_3	»	—223	10
Ниобат лития LiNbO_3	Близка к ильмениту	1200	15
Танталат лития LiTaO_3	То же	635	25
Ниобат свинца PbNb_2O_6	Калий-вольфрамовая бронза	570	12
Танталат свинца PbTa_2O_6	То же	250	10
Пирониобат кадмия $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Пирохлор	—190	6
Сложные оксиды:			
$\text{Pb}_2\text{BiNbO}_6$	»	465	—
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Слоистый перовскит	530	—
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	То же	150	—
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	»	430	—
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	»	675	14
Сульфонид сурьмы SbSJ	Цепочечная	22	25

ратурного коэффициента; для высокочастотных материалов — ее наивысшая температурная стабильность (см. § 3.4). Во всех случаях необходимо обеспечение наименьших диэлектрических потерь при максимальных диэлектрической прочности и удельном объемном сопротивлении. Дополнительными требованиями являются устойчивость к электрохимическому старению, обеспечивающая эксплуатационную долговечность, и, естественно, дешевизна и доступность исходного сырья.

В большинстве важных для практики случаев ввиду необходимости удовлетворения жестких ограничений по допускам на электрофизические характеристики и их температурно-полевые зависимости в качестве исходного сырья для конденсаторов используются не индивидуальные соединения, а их смеси или твердые растворы, состав которых определяется по результатам углубленного физико-химического исследования соответствующих систем, часто — многокомпонентных или с малыми модифицирующими добавками.

На практике преимущественно используются системы на основе титанатов, цирконатов и станнатов щелочно-земельных металлов и висмута. В ряде случаев находят применения неперовскитные системы со слоистой структурой или системы, относящиеся к типу калий-вольфрамовой бронзы. Одним из широко используемых материаловедческих подходов к управлению температурной зависимостью ϵ и соответственно емкостью конденсатора является синтез материалов с заданной величиной размытия ФП. Уменьшения диэлектрических потерь добиваются переходом к технологии горячего или изостатического прессования, повышающей плотность керамики, а также использованием различных видов стеклосвязу-

Таблица 6.5. Основные сегнетоэлектрики типа порядок — беспорядок

Кристалл	$T_R, ^\circ\text{C}$	$P_C, \text{мкК/см}^2$
Сегнетова соль (СС) $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-18, +24	0,25
Дейтерированная сегнетова соль (ДСС) $\text{KNaC}_4\text{D}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$	-22, +35	0,35
Натрий-аммоний тартрат (НАТ) $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-164	0,25
Литий-аммоний тартрат (ЛАТ) $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-167	0,22
Триглицинсульфат (ТГС) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	49	2,8
ДТГС $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOD})_3 \cdot \text{D}_2\text{SO}_4$	60	3,0
Триглицинселенат (ТГСе) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$	22	3,2
Триглицинфторобериллат (ТГФБ) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$	75	3,2
Диглициннитрат (ДГН) $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3$	-67	1,5
Нитрит натрия NaNO_2	163	6,4
Нитрат калия KNO_3	124, 110	6,3
Дигидрофосфат калия (КДР) KH_2PO_4	-150	4,7
Дидейтерофосфат калия (КДРД) KD_2PO_4	-50	4,8
Дигидрофосфат рубидия (РДР) RbH_2PO_4	-126	5,6
Дидейтерофосфат рубидия (Д-РДР) RbD_2PO_4	-55	—
Дигидроарсенат цезия (СДА) CsH_2AsO_4	-130	—
Дидейтероарсенат цезия (ДСДА) CsD_2AsO_4	-60	—
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-49	0,45
Фторобериллат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	-97	0,20
Селенат калия K_2SeO_4	-180	—
Хлористый водород HCl	-175	—
Бромистый водород HBr	-183	—
Аммониево-железные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-185	—
Гуанидиналюминийсульфат гексагидрат $\text{C}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	0,5

ющих, вплоть до создания сегнетоситаллов на основе выделения в стеклофазной матрице микрокристаллов — носителей желаемых диэлектрических свойств. Выбирая состав и технологию, можно управлять таким технически важным параметром, как диэлектрическая нелинейность — изменение емкости конденсатора при наложении управляющего электрического поля. Получаемые таким путем *вариконды* находят свою обширную область применения в схематехнике и приборостроении, включая термокомпенсированные конденсаторы электронных часов и многих устройств автоматики (см. § 6.4). Высокая технологичность современных видов конденсаторной керамики обеспечивает ее массовое производство с соблюдением заданной воспроизводимости изделий [22].

Элементы на основе сегнетоэлектриков-полупроводников. К ним относятся два типа радиокомпонентов, использующих полупроводниковые свойства модифицированной (легированной, восстановленной) сегнетокерамики преимущественно на основе тита-

ната бария: малогабаритные конденсаторы на основе полупроводниковой сегнетокерамики и позисторы.

В конденсаторах используется эффект барьерной емкости на поверхности полупроводника. Поэтому такие конденсаторы изготавливаются с барьерным слоем; в них используется емкость обедненного носителями заряда слоя, образующегося вместе соприкосновения полупроводниковой керамики и вожатенного серебряного электрода. Проводимость барьерного слоя довольно высока; соответственно при высокой барьерной емкости легированного или восстановленного титаната бария, достигающей 2 мкФ/см^2 , рабочие напряжения подобных конденсаторов не превышают нескольких вольт.

Сравнительно более высокие номинальные рабочие напряжения (до нескольких десятков вольт) достигаются у полупроводниковых конденсаторов с диэлектрическим слоем, получаемым термообработкой на воздухе восстановленного титаната бария (в оптимальном случае — твердого раствора со структурой, облегчающей миграцию кислородных вакансий и их восстановление). Использование полупроводниковой сегнетокерамики позволяет получить и полярные конденсаторы с одним омическим и одним неомическим контактами, обладающие в несколько раз большей емкостью, чем неполярные конденсаторы.

Уместно указать, что в рассмотренных вариантах создания конденсаторных материалов с общей диэлектрической проницаемостью существенное значение имеет прогресс в технологии получения материалов с межзерновыми слоями. Эти материалы характеризуются различным составом и структурой в объеме зерна и на его поверхности, что открывает новые возможности, в частности, использования вожатенных электродов из неблагородных металлов.

Вторым типом радиокомпонентов на основе полупроводниковой сегнетокерамики являются терморезисторы с большим положительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) — позисторы. Отличительной особенностью позисторов по сравнению с ранее разработанными терморезисторами с отрицательным ТКС является огромный диапазон изменения сопротивления (до 10^6 раз). Кроме того, они характеризуются резким изменением сопротивления в точке Кюри используемого сегнетоэлектрика, что существенно облегчает применение позисторов в большом числе устройств автоматики и регулирования. Промышленный выпуск позисторов различных типов достиг больших размеров и имеет явную тенденцию к дальнейшему росту. Соблюдение жестких технологических требований, обеспечивающих воспроизводимость сверхмелкозернистых структур с однородными барьерными слоями, стимулировало очень высокий (более 25% в год) темп выпуска позисторов перовскитного типа и различных устройств на их основе — от фенов для сушки волос до систем подогрева автомобильных двигателей и автоматов противоперегрузочной защиты электросетей. Отмечается быстрый темп роста при-

менения различных керамических датчиков, включая анализаторы выхлопных газов в автомобилестроении. Так, по Фишеру [43], уже в 1980 г. на автомобилях концерна «Форд» в среднем ставилось по 12 датчиков, и эта тенденция все усиливается благодаря ужесточению уровня требований к экологической безопасности.

Устройства, основанные на эффекте переключения. В [51] указывалось, что одной из основных особенностей сегнетоэлектриков, обеспечивающих их практическое использование, является наличие реверсируемой спонтанной поляризации, иначе — эффекта переключения (ЭП). Этот эффект выражен тем более четко, чем прямоугольнее петля диэлектрического гистерезиса и чем меньше величина коэрцитивного поля E_k . Наличие ЭП является основным условием для использования сегнетоэлектриков в одном из двух стабильных состояний поляризации, информация о которых может быть интерпретирована как 0 или 1 в двоичной системе счисления — математической базе современной вычислительной техники.

В зависимости от характера сохраняемости знака поляризации при опросе считывающим импульсом определяется возможность реального использования конкретных сегнетоэлектриков в элементной базе ЭВМ и логических устройств систем автоматики. К сожалению, в отличие от ферромагнетиков сегнетоэлектрики не обладают истинным порогом переключения, т. е. достаточно длительное приложение более слабого поля обратного знака в конце концов вызывает переключение, в данном случае — утрату информации. Это обуславливает сравнительно невысокую сохраняемость информации, записанной в узле матричного запоминающего устройства, в результате разрушающего воздействия дробных импульсов обратного знака, поступающих при вычитке любой ячейки данного запоминающего устройства (ЗУ). Сказанное иллюстрируется табл. 6.6, заимствованной из [51].

В табл. 6.6 сравнивается количество импульсов выборки, необходимых для 30% переключения пяти сравниваемых сегнетоэлектрических материалов — трех монокристаллов и двух видов керамики. Из таблицы следует сильное различие между материалами. В [51] указывается также на возможность прогноза допустимого числа переключающих импульсов n для данного материала исходя из величины его коэрцитивного поля E_k . Исключением является лишь слоистый титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, что, очевидно, обусловлено необычным механизмом переключения, характерным для этого моноклинного кристалла (при воздействии переключающего поля происходит поворот P_c на 10° со 180° -градусным переключением c -составляющей P_c , равной лишь $0,08 P_c$). Несмотря на достаточно большую «сохраняемость» информации у некоторых сегнетоэлектриков, ни один из них, по-видимому, еще не нашел практического применения в качестве рабочей среды матричных ЗУ или логических элементов. Тем не менее такие принципиальные особенности устройств, основанных на переключении по-

Таблица 6.6. Параметры матричной адресации различных сегнетоэлектрических материалов

Сегнетоэлектрический материал	n	E_K , кВ/см
Триглицинсульфат (монокристалл)	20	0,4
Сульфид сурьмы (керамика)	40	0,8
Титанат бария (монокристалл)	150	1,4
Цирконат-титанат-станнат свинца-ниобия (керамика)	$5 \cdot 10^7 - 10^9$	5,8—3,2
Слоистый титанат висмута (монокристалл)	10^9	3,5

Примечание. Все сегнетоэлектрики измерялись при комнатных температурах и атмосферном давлении, кроме сульфид сурьмы, данные по которому получены при -78°C (для уменьшения собственной проводимости); n — предельное число возмущающих импульсов.

ляризации в сегнетоэлектриках, как достижимость высокой плотности интеграции (до 10^{10} бит/см²), потенциальное управление, малое энергопотребление и некоторые другие, позволяют рассчитывать на их вероятное внедрение в технику в относительно близком будущем.

Дополнительный интерес представляет возможность создания устройств, использующих зависимость некоторых свойств сегнетоэлектрика от процессов переполяризации. К ним, в частности, по данным [22], можно отнести разнообразные пьезоэлектрические устройства, в которых величина используемого пьезоэлектрического коэффициента определяется степенью переключения сегнетоэлектрика под воздействием управляющего переменного сигнала. К такого рода устройствам относятся, например, малые ЗУ с разрушающим считыванием, генераторы с плавно изменяемой частотой, адаптивные фильтры с запоминанием заданного коэффициента передачи для блоков дистанционного управления в приемниках цветного телевидения и др.

Гибридные структуры, использующие эффект сегнетоэлектрического переключения. В устройствах этого типа сегнетоэлектрики применяются в сочетании с другими активными материалами. Основой их действия является влияние процессов полной или частичной переполяризации сегнетоэлектрика на используемое для достижения конкретной цели изменение свойств контактирующего с ним материала, в частности электролюминесцентного, фотопроводникового или полупроводникового. Рассмотрим в указанной последовательности некоторые примеры подобных устройств.

Устройства, использующие гибридную структуру сегнетоэлектрик—электролюминофор. Это один из видов индикаторных устройств, в которых сегнетоэлектрик обеспечивает возможность запоминания введенной видеoinформации и регулирует яркость свечения управляемого электролюминесцентного экрана. Типичным примером подобного индикаторного табло является описанный в [51] 1200-элементный индикатор с матричной адресацией. Конст-

рукция каждой сегнетоэлектрической панели представляла слоистую структуру: стеклянная подложка — система напыленных электродов — слой сегнетокерамики толщиной 0,7 мм — система электродов. Каждый элемент сегнетоэлектрической управляющей структуры был соединен со «своим» электролюминесцентным элементом, оформленным на общей панели, представляющей собой стеклянную пластину с нанесенной на нее пленкой электролюминофора толщиной 0,02 мм. В качестве сегнетоэлектрического материала использовались керамика состава $Pb_{0,98}[(Zr_{0,5}Sn_{0,5})_{0,86}Ti_{0,14}]_{0,98}Nb_{0,02}O_3$ с $T_K = 150^\circ C$, остаточной поляризацией 29 мкКл/см², низким коэрцитивным полем 5,6 кВ/см и высоким пробивным напряжением. В качестве электролюминофора был применен сульфид-селенид цинка, активированный медью, с первоначальной яркостью при оптимальном возбуждении 160 кд/м² при величине времени полуспада яркости свечения порядка 1000 ч. При испытании описываемого табло был получен контраст 100 : 1, что при достигнутой яркости обеспечивало возможность наблюдения в умеренно освещенном помещении. Можно полагать, что индикатор подобного типа окажется перспективным при конструировании плоских ТВ-экранов большого размера. Бесспорно, что для достижения этой цели потребуются еще значительные усилия как по оптимизации характеристик материалов, так и по созданию конструкции, достаточно технологичной для массового производства. Одной из реальных возможностей развития индикаторов рассмотренного типа является создание управляемых знакомест в индикаторах отображения реальной обстановки, например системах контроля движения морских и аэропортов и т. п.

Устройства, использующие гибридную структуру сегнетоэлектрик—фотопроводник. Подобные устройства обладают способностью к длительному хранению оптически записанной информации, которая может быть электрически стерта и вновь перезаписана. Такой набор функциональных характеристик обеспечивает возможность широкого использования подобных структур в качестве запоминающих устройств, управляемых транспарантов-формирователей страниц в голографических ЗУ и специальных фотопроекторов. Типовое устройство сегнетоэлектрик—фотопроводник представляет собой пластину сегнетоэлектрика, на которую нанесен слой фотопроводника. На обе поверхности двухслойной структуры распылены сплошные электроды, верхний из которых обязательно должен быть прозрачным. Записываемое изображение либо сканируется по точкам, либо проецируется на поверхность фотопроводника, причем одновременно на структуру подается «записывающий» импульс напряжения.

Благодаря резкому падению сопротивления фотопроводника в освещенных областях практически все приложенное напряжение падает на слое сегнетоэлектрика, локально переполаризуя его и тем самым создавая в нем пространственное распределение поляризации, соответствующее распределению освещенности в запи-

сываемом изображении. При электрическом считывании записанной информации происходит ее разрушение; оптическое считывание можно осуществить без разрушения в случае использования сегнетоэлектриков с определенными электрооптическими свойствами. В качестве примера подобных ЗУ укажем на устройство [51], в котором пленка фотопроводника CdSe толщиной 0,7 мкм осаждалась на поверхность напыленного слоя сегнетоэлектрика $Pb_{0,92}Bi_{0,07}La_{0,01}(Fe_{0,405}Nb_{0,395}Zr_{0,27})O_3$. Емкость ЗУ составила $6 \cdot 10^6$ бит. После 10^9 циклов переполяризации «усталость» сегнетоэлектрической пленки проявлялась слабо, однако за время порядка 10^6 с происходил спад остаточной поляризации примерно на 30% с последующим выходом на насыщение. Это обстоятельство, естественно, понижало реализуемое в системе отношение сигнал-шум.

Устройства, использующие гибридную структуру сегнетоэлектрик—полупроводник. При осуществлении прямого контакта сегнетоэлектрического и полупроводникового материалов возникает возможность управления электрическими характеристиками полупроводника изменением состояния поляризации сегнетоэлектрика. В частности, на подобных «сэндвичах» реализованы адаптивные резисторы, величина сопротивления которых устанавливается в широких пределах подачей коротких импульсов задающего напряжения и не требует дальнейших затрат мощности на поддержание заданной величины проводимости. При использовании, например, кристалла ТГС с пленкой Те р-типа и диэлектрической пленкой SiO_2 создан транзистор, управление передаточными характеристиками которого, включая пороговое напряжение, осуществляется изменением состояния поляризации сегнетоэлектрика. Существенно большей стабильностью характеристик обладают системы из тонкой пленки $Bi_4Ti_3O_{12}$, напыленной на кремниевую подложку. Это обстоятельство, указывающее на принципиальную применимость в создании подобных структур планарной литографической технологии, используемой в производстве ИС, СБИС и микропроцессоров, позволяет рассчитывать на создание схем, содержащих наборы адаптивных транзисторов. По данным [51], часть схем, несущих функцию постоянной долговременной памяти, свойственную гибридным структурам сегнетоэлектрик—полупроводник, в общем выпуске должна превышать 25%. Учитывая возможность получения у рассматриваемых структур значительно лучших характеристик, чем у ныне применяемых систем такого типа, например МНОП-триодов на базе нитрида кремния, можно считать бесспорной высокую перспективность использования и соответственно вероятность развертывания их широкого промышленного выпуска уже в относительно недалеком будущем.

6.4. НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Нелинейные диэлектрики позволяют преобразовывать электрические сигналы (модуляция, усиление, преобразование и др.).

Как известно, электрическая индукция диэлектриков пропорциональна напряженности электрического поля $D = \epsilon_0 \epsilon E$ или, что то же самое, индуцированная электрическим полем поляризация линейно связана с полем $P = \epsilon_0 \chi E$, причем $\epsilon = 1 + \chi$. Однако в ряде случаев эти линейные соотношения нарушаются, поскольку диэлектрическая проницаемость зависит от напряженности поля $\epsilon = \epsilon(E)$, или $\chi = \chi(E)$. Нелинейным называется диэлектрик, в котором диэлектрическая проницаемость изменяется в электрическом поле.

В очень сильных полях любой диэлектрик оказывается нелинейным. Но изменение $\epsilon(E)$ в большинстве случаев незначительно, и им можно пренебречь. С диэлектрической нелинейностью приходится считаться (и ее используют в технике) только в сегнетоэлектриках и родственных им материалах.

Механизмы диэлектрической нелинейности. Зависимость макроскопического параметра ϵ от среднего макроскопического поля E означает, что микроскопическая поляризуемость α тех или иных механизмов поляризации зависит от действующего на молекулы, атомы или ионы микроскопического поля F . Однако установить общую аналитическую связь $\epsilon(E)$ на основе зависимости $\alpha(F)$ сложно, так как зависимость $F(E)$ определяется конкретной структурой тех или иных диэлектриков и может быть весьма различной.

Поэтому нелинейную зависимость $\epsilon(E)$ целесообразно представить в виде степенного ряда

$$\epsilon(E) = \epsilon(0) + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots, \quad (6.8)$$

который в большинстве случаев быстро сходится.

Для centrosимметричных диэлектриков (непьезоэлектриков) функция $\epsilon(E)$ является четной и все коэффициенты при нечетных степенях E в уравнении (6.8) равны нулю. В связи с быстройходимостью ряда нелинейность ϵ centrosимметричных диэлектриков описывается выражением

$$\epsilon(E) \approx \epsilon(0) + \epsilon_2 E^2. \quad (6.9)$$

В случае диэлектриков с неcentrosимметричной структурой все коэффициенты ряда (6.8) отличны от нуля, но вследствие быстройходимости можно ограничиться вторым членом ряда:

$$\epsilon(E) \approx \epsilon(0) + \epsilon_1 E. \quad (6.10)$$

Количественное сравнение нелинейности различных диэлектриков производится по дифференциальному параметру $N = (1/\epsilon) d\epsilon/dE$, который вводится по аналогии с температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ($TK_\epsilon = (1/\epsilon) d\epsilon/dT$). Из выражений (6.9) и (6.10) легко получить, что коэффициенты ϵ_1 и ϵ_2 связаны с нелинейностью N простыми соотношениями как для неcentrosимметричных, так и для centrosимметричных диэлектриков:

$$\epsilon_1 = \epsilon N, \quad \epsilon_2 = \epsilon N/2 E.$$

Как правило, для всех механизмов поляризации, кроме оптической и переполаризации сегнетоэлектрических доменов, коэффициенты ϵ_1 и ϵ_2 в выражениях (6.9) и (6.10) отрицательны, т. е. в сильных электрических полях диэлектрическая проницаемость уменьшается и поэтому $N < 0$. Оптическая нелинейность, при которой имеет место рост $\epsilon(E)$, рассмотрена в гл. 7. Ниже описывается доменная нелинейность сегнетоэлектриков.

Нелинейность сегнетоэлектриков. Реориентируемая поляризация является главной особенностью сегнетоэлектриков и отражена в их определении [3, 4, 36, 86, 87]. На рис. 6.9,а приведена петля диэлектрического гистерезиса — главная характеристика доменной нелинейности сегнетоэлектриков. Как и в ферромагнетиках, гистерезис обусловлен переориентацией доменов: первоначально домены ориентируются с увеличением E (штриховая кривая), после чего наступает насыщение и рост $P(E)$ замедляется.

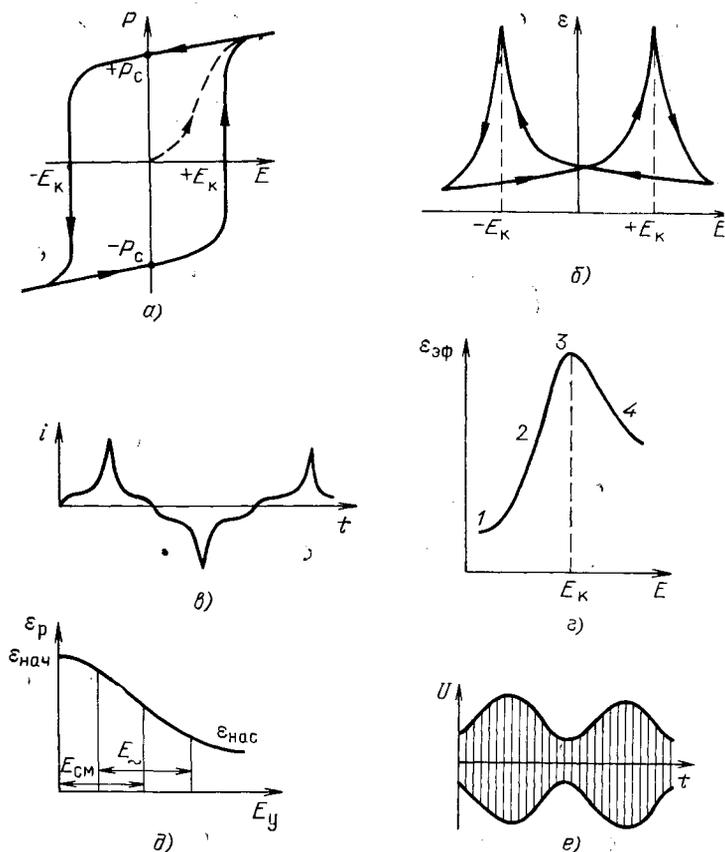


Рис. 6.9. Основные свойства сегнетоэлектриков:

а — диэлектрический гистерезис; б — динамическая нелинейность; в — нелинейный ток через сегнетоконденсатор; г — эффективная нелинейность; д — реверсивная нелинейность; е — амплитудная модуляция

При уменьшении поля снижается только индуцированная поляризация, так что при $E=0$ остается лишь спонтанная поляризация P_c . Перемена знака поля (см. рис. 6.9,а) первоначально влияет только на индуцированную поляризацию (линейная часть петли гистерезиса), но, как только поле достигает коэрцитивного значения $-E_k$ (см. рис. 6.9,а), спонтанная поляризация быстро изменяется от $+P_c$ до $-P_c$. При дальнейшем изменении поля цикл повторяется, так что изменение $P(E)$ характеризуется петлей.

Два противоположных значения спонтанной поляризации сегнетоэлектрика ($+P_c$ и $-P_c$) в сегнетоэлектрических кристаллах могут длительно сохраняться, обеспечивая тем самым в запоминающих устройствах ЭВМ запись и хранение информации по двоичному коду. Например, импульс положительной полярности ориентирует домены и приводит к остаточной поляризации, примерно равной $+P_c$. Последующий положительный «считывающий» импульс в этом случае не приводит к переполяризации и ток через сегнетоэлектрический «элемент памяти» оказывается ничтожно малым. Если же «записан» отрицательный импульс, то при считывании происходит переполяризация — скачок поляризации от $-P_c$ до $+P_c$, что приводит к импульсу тока через сегнетоконденсатор. Аналогичным образом сегнетоэлектрическая пленка может управлять током канального транзистора, если сегнетоэлектрик используется в качестве «подзатворного» диэлектрика (напыляется в ходе изготовления микросхемы).

Диэлектрическая проницаемость характеризуется отношением поляризации к полю $\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E$. Для сегнетоэлектриков $\epsilon \gg 1$, так что $\epsilon \approx P/\epsilon_0 E$, где $P = P_{\text{инд}} + P_{\text{ор}}$ ($P_{\text{инд}}$ — индуцированная поляризация; $P_{\text{ор}}$ — ориентационная (доменная) поляризация). Как видно из рис. 6.9,б, в области скачков поляризации зависимость $\epsilon(E)$ проходит через острые максимумы при $-E_k$ и $+E_k$. Таким образом, за период синусоидального напряжения емкость сегнетоэлектрического конденсатора дважды проходит через пиковые значения, вследствие чего ток, протекающий через нелинейный конденсатор, имеет резко несинусоидальную форму (см. рис. 6.9,в).

Усредняя ϵ за период, получаем эффективную диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{\text{эф}}$, зависимость которой от эффективного значения напряженности характеризуется кривой с максимумом (см. рис. 6.9,г), более пологим, чем максимум мгновенных значений ϵ на рис. 6.9,б. На участке 1 зависимости $\epsilon_{\text{эф}}(E)$ в слабых электрических полях нелинейность практически отсутствует, так как этой напряженности недостаточно, чтобы вызвать доменную переполяризацию, и диэлектрическая проницаемость определяется $P_{\text{инд}}$; на участке 2 $\epsilon_{\text{эф}}$ резко повышается, так как к $P_{\text{инд}}$ добавляется $P_{\text{ор}}$. Когда практически все домены участвуют в переполяризации, зависимость $\epsilon_{\text{эф}}(E)$ достигает максимума на участке 3. Затем на участке 4 диэлектрическая проницаемость снижается, поскольку вклад $P_{\text{инд}}$ незначителен, $P_{\text{ор}}$ не изменяется, а напряженность поля E продолжает нарастать.

Вследствие большого изменения $\epsilon_{эф}(E)$ эффективную нелинейность сегнетоэлектриков нецелесообразно описывать рядами (6.8)—(6.10). На практике эта доменная нелинейность описывается коэффициентом $K_{эф} = \epsilon_{макс}/\epsilon_{нач}$. В нелинейных конденсаторах — варикондах — коэффициент эффективной нелинейности достигает 20 (табл. 6.7). Эффективная нелинейность варикондов используется в устройствах умножения частоты (выделяются высшие гармоники тока), для повышения контрастности изображения фотолюминесцентных экранов, в ограничителях напряжения (где емкость резко возрастает с напряжением и ее сопротивление переменному току снижается) [85].

Кроме эффективной нелинейности в варикондах существует (и используется в радиотехнических устройствах) также реверсивная нелинейность — изменение ϵ_r в переменном поле под действием приложенного одновременно управляющего электрического смещения E_y (см. рис. 6.9,д). Управляющее поле «жестко» ориентирует домены и выключает их из переполаризации, вследствие чего ϵ_r понижается, достигая насыщения $\epsilon_{нас}$. В варикондах коэффициент реверсивной нелинейности — отношение начальной диэлектрической проницаемости $K_p = \epsilon_{нач}/\epsilon_{нас}$ — достигает 10 (см. табл. 6.7). Реверсивная нелинейность используется для электрической перестройки емкости сегнетоконденсатора. Эффективность такой перестройки существенно возрастает, если конденсатор включен в резонансный контур. Зависимость $\epsilon_r(E_y)$ может быть применена, например, для амплитудной модуляции высокочастотного сигнала (см. рис. 6.9,е). Чтобы модуляционная характеристика была линейной, кроме управляющего переменного поля целесообразно приложить постоянное смещение $E_{см}$ (см. рис. 6.9,д).

Реверсивная нелинейность в отличие от эффективной может быть использована в более широком диапазоне частот, если направляющее высокочастотное сигнала невелико. В этом случае управляющее поле приводит к анизотропии ϵ , а также к эффекту насыщения поляризации. В случае использования неполярной (параэлектрической) фазы реверсивная нелинейность может быть использована и в СВЧ-диапазоне.

Т а б л и ц а 6.7. Основные свойства нелинейных сегнетоэлектриков — варикондов (ВК) [85]

Материал	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{нач}$ при 20°C	$E_K, \text{В/мм}$	Коэффициенты нелинейности	
				$K_{эф}$	K_p
ВК-1	75	2500	150	8	4
ВК-2	75	2300	130	20	8
ВК-3	25	20000	50	8	4
ВК-4	105	1800	250	15	8
ВК-5	75	2500	70	40	—
ВК-6	200	400	500	30	—
ВК-7	—8	3000	—	—	2

Нелинейность параэлектриков. К ним относятся нелинейные диэлектрики, диэлектрическая проницаемость которых изменяется по закону Кюри—Вейса. Обычно параэлектриками являются сегнетоэлектрики выше точки Кюри (см. § 4.2), а также близкие к ним вещества (SrTiO_3 , KTaO_3), которые при низких температурах не переходят в полярную фазу вследствие квантовых эффектов.

Домены выше точки Кюри отсутствуют, поэтому высокочастотные диэлектрические потери (которые в сегнетоэлектриках обусловлены доменами) в параэлектриках сравнительно невелики и их можно использовать в качестве нелинейных диэлектриков вплоть до частот 10^8 — 10^{11} Гц. Диэлектрическая проницаемость параэлектриков зависит как от температуры, так и от электрической напряженности:

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) &\approx \frac{C}{T-\theta}; \\ \varepsilon(E) &\approx \frac{\varepsilon(T)}{1 + 3\beta\varepsilon_0^3\varepsilon^3(T)E^2}, \end{aligned} \quad (6.11)$$

где C — постоянная Кюри — Вейса; θ — температура Кюри — Вейса (см. § 4.2). Это выражение для дальнейшего анализа целесообразно представить в виде быстро сходящегося ряда:

$$\varepsilon(T, E) \approx \frac{C}{T-\theta} - \frac{K}{3} \frac{C^4 E^2}{(T-\theta)^4} + \frac{2}{9} K^2 \frac{C^7 E^4}{(T-\theta)^7}, \quad (6.12)$$

где $K = 3\beta\varepsilon_0^3$; β — коэффициент в разложении Ландау (см. гл. 4). Определим из (6.12) $\text{TK}\varepsilon$ и N :

$$\begin{aligned} \text{TK}\varepsilon &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx -\frac{1}{T-\theta} + \frac{KC^3}{(T-\theta)^4} E^2 - \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^7} E^4, \\ N &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \approx -\frac{2}{3} \frac{KC^3}{(T-\theta)^3} E + \frac{2}{3} \frac{K^2 C^6}{(T-\theta)^6} E^3. \end{aligned}$$

Полученные соотношения иллюстрируются графически на рис. 6.10. При этом видно, что величина $\text{TK}\varepsilon$ зависит от электрического поля, а нелинейность N — от температуры. При некоторой температуре нелинейность оказывается максимальной, что представляет большой интерес в связи с выбором рабочих режимов СВЧ-варикондов при их использовании в технических устройствах. Определим из последнего выражения напряженность поля $E_{\text{макс}}$, при которой нелинейность максимальна:

$$E_{\text{макс}}^2 = \frac{(T-\theta)^3}{3KC^3}. \quad (6.13)$$

Этот параметр характеризует параэлектрическую «жесткость» нелинейного материала и предопределяет выбор рабочего электрического напряжения. На практике стремятся к снижению этого напряжения. Это связано как с требованием повышения надежности устройства (рабочее напряжение должно быть существенно ниже напряжения электрического пробоя), так и с требованиями сниже-

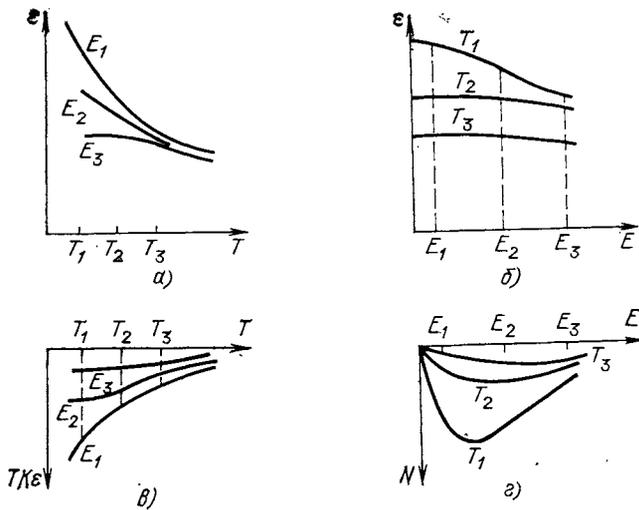


Рис. 6.10. Основные свойства параэлектриков:

a, б — зависимость ϵ от температуры и напряженности поля; *в* — изменение ТК ϵ с температурой; *г* — изменение нелинейности N с напряженностью поля

ния управляющих мощностей (которые приводят к нагреванию нелинейного диэлектрика). СВЧ-вариконды вследствие малой инерционности управления, высокой радиационной стойкости и устойчивости к перегрузкам весьма перспективны для применения в качестве параметрических усилителей, модуляторов сигналов СВЧ, фазовращателей и др. При низких температурах наиболее перспективны танталат калия, обладающий при гелиевых температурах весьма низким уровнем диэлектрических потерь, при азотных температурах — титанат стронция, а при нормальных температурах — вариконды типов ВК-7 и ВК-8 [85]. Для практических применений сегнетоэлектриков на сверхвысоких частотах желательно, чтобы величина и температурная зависимость ϵ были наименьшими, а нелинейность — наибольшей. Однако из приведенных соотношений следует, что нелинейность пропорциональна кубу диэлектрической проницаемости, а поле, в котором нелинейность максимальна, возрастает при удалении от точки Кюри — Вейса как $(T - \theta)^{3/2}$. Поэтому разные технические требования, предъявляемые к СВЧ-диэлектрику (термостабильность, нелинейность и малая величина ϵ), трудно удовлетворить. Тем не менее решение этого вопроса оказалось возможным.

Нелинейные СВЧ-сегнетоэлементы изготавливаются в виде тонких пленок, нанесенных на подложку из диэлектрика, обладающего высокой теплопроводностью (ВеО или MgO). Разные коэффициенты теплового расширения подложки и пленки приводят к возникновению в последней механических напряжений, вследствие чего величина ϵ снижается, а зависимость $\epsilon(T)$ сильно размывается. Кроме того, в пленке рабочие напряжения понижаются, а пробив-

ная напряженность повышается (см. гл. 3). Обеспечение подложкой хорошего теплоотвода предотвращает перегрев нелинейной на СВЧ пленки, в которой плотность энергии может достигать больших значений.

Глава 7.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ И УСТРОЙСТВА

7.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД

Диэлектрические оптические элементы находят все более разнообразное применение в современной оптоэлектронике, включая как технику оптической связи, оперативной обработки информации и управления, так и силовую оптику во всех аспектах ее использования (от многообразия лазерной технологии до импозонного термоядерного синтеза). Предметом настоящей главы является обзор совокупности известных диэлектрических сред и их особых свойств, обеспечивающих разработку огромного числа видов применяемых устройств и систем. Классические материалы и приборы современной оптики, а также магнитооптические материалы и устройства, которым посвящены многочисленные монографии и учебные пособия, в данной книге не рассматриваются.

Под диэлектрическими оптическими средами понимаются конденсированные среды, характеризующиеся сравнительно небольшим коэффициентом поглощения электромагнитного излучения ($\alpha \leq \leq 1 \text{ см}^{-1}$). Рабочие диапазоны современных оптических устройств условно разделены по длинам волн:

Вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) диапазон, нм	110—200
Ультрафиолетовый (УФ) диапазон, нм	200—400
Видимый оптический диапазон, нм	400—700
Ближний инфракрасный (ИК) диапазон, нм	700—4000
Средний ИК-диапазон, мкм	4—20
Дальний ИК-диапазон, мкм	20—100
Субмиллиметровый (СММ) диапазон, мм	0,1—0,5

Коэффициент поглощения α большинства оптических материалов существенно изменяется с температурой и частотой, так что для различных частотно-температурных интервалов используются разные материалы. При нормальных условиях основными рабочими телами ВУФ-диапазона служат фториды легких металлов; от УФ-диапазона до ближнего ИК-диапазона применяются преимущественно простые и сложные оксиды, включая органические соединения; в среднем и дальнем ИК-диапазонах — галиды и халькогениды тяжелых металлов; при выборе рабочих тел СММ-диа-

пазона возникает необходимость удовлетворения комплекса специфических требований. Вопросы связи оптических свойств различных материалов с особенностями их структуры более подробно рассматриваются в гл. 8.

На рис. 7.1 предлагается классификация диэлектрических оптических сред. В ее основу положен принцип последовательного рассмотрения сред генераторов когерентного излучения, сред, используемых для управления пучками излучения, сред трактов распространения излучения и, наконец, регистрирующих фотоактивных сред для устройств и систем ввода, хранения, обработки и **вывода информации**.

Из лазерных сред в последующем более детально рассматриваются твердотельные материалы для генерации когерентного излучения во всех трех эксплуатационных режимах: импульсном, квазинепрерывном и непрерывном. Однако жидкостные и газовые лазерные среды, как и полупроводниковые лазеры всех видов, а также лазеры на парах металлов и органических молекул не рассматриваются из-за несоответствия профилю книги (в ряде случаев они упоминаются как источники излучения).

Из управляющих сред, используемых для активного управления амплитудой, фазой и направлением пучков лазерного излучения с различной длиной волны, более детально рассматриваются твердотельные.

Из сред линейных элементов оптических трактов, в каналах которых распространяется информация или энергия, передаваемая лазерным лучом, более подробно рассмотрены недавно разработанные волоконно-оптические линии связи с интегрально-оптическими или гибридными коммутационно-управляющими устройствами.

Обсуждая рис. 7.1, отмечаем также важность регистрирующих оптических сред для пространственно-временных модуляторов света, оперативных и архивных (постоянных) оптических запоминающих устройств, а также для элементов оптической логики — с целью выявления их относительной конкурентоспособности с применяемыми в настоящее время магнитными, полупроводниковыми и другими аналогами.

Классификация нелинейных оптических эффектов, обусловленных воздействием управляющих полей, включая самовоздействие интенсивного поля когерентного излучения, заслуживает ввиду важности вопроса большей детализации.

7.2. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ

В развитие классификации диэлектрических оптических сред, приведенной на рис. 7.1, рассмотрим классификацию оптических явлений в диэлектриках, обусловленных анизотропией, индуцированной в оптической среде полями: электрическим, магнитным, другим, температурным или некоторой их совокупностью (рис. 7.2).

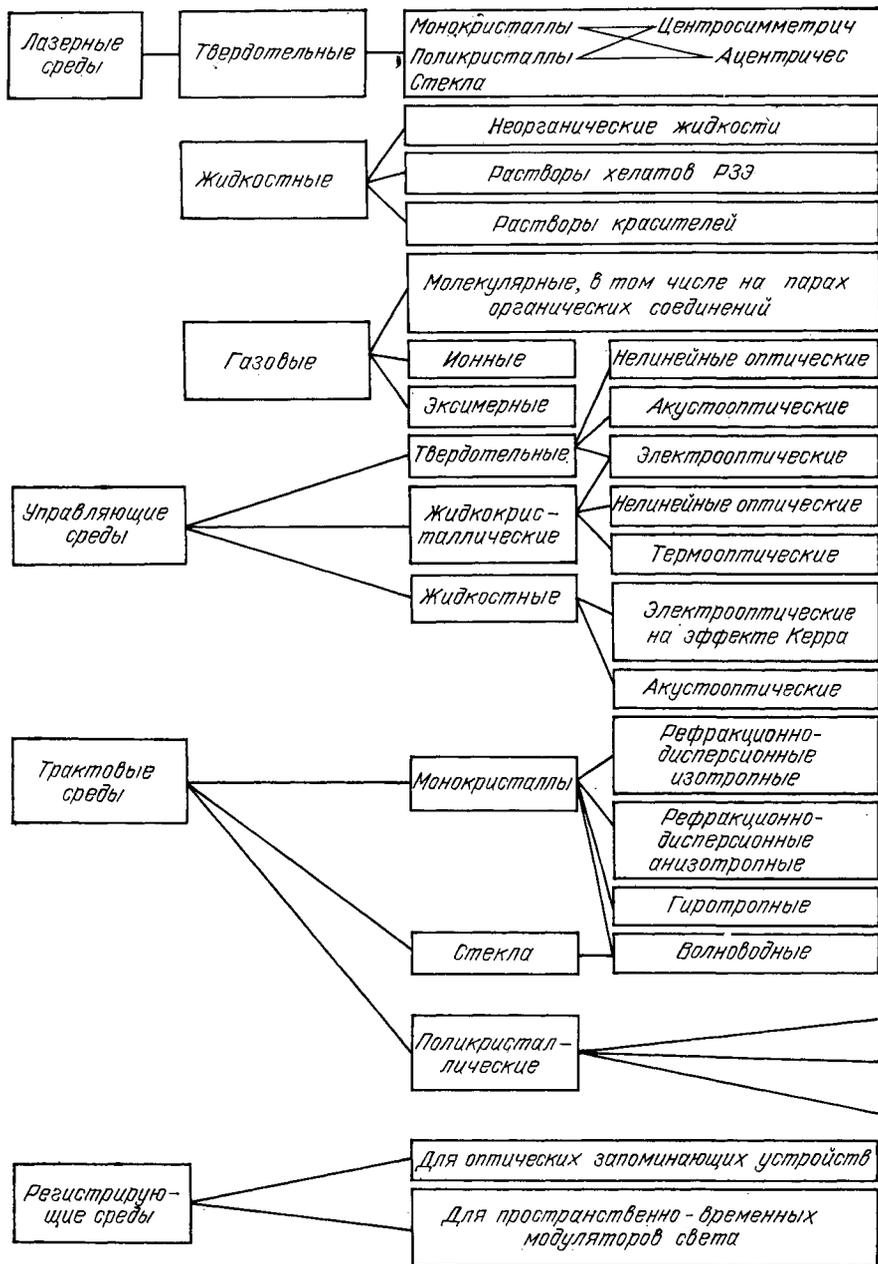
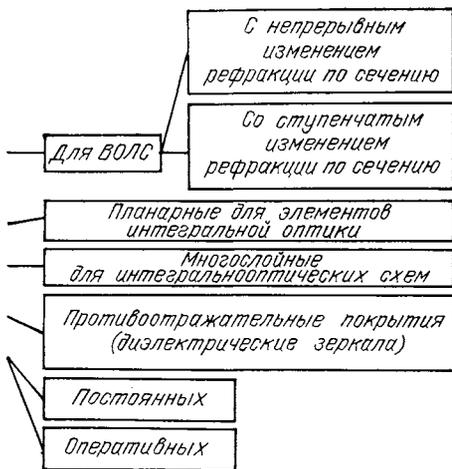
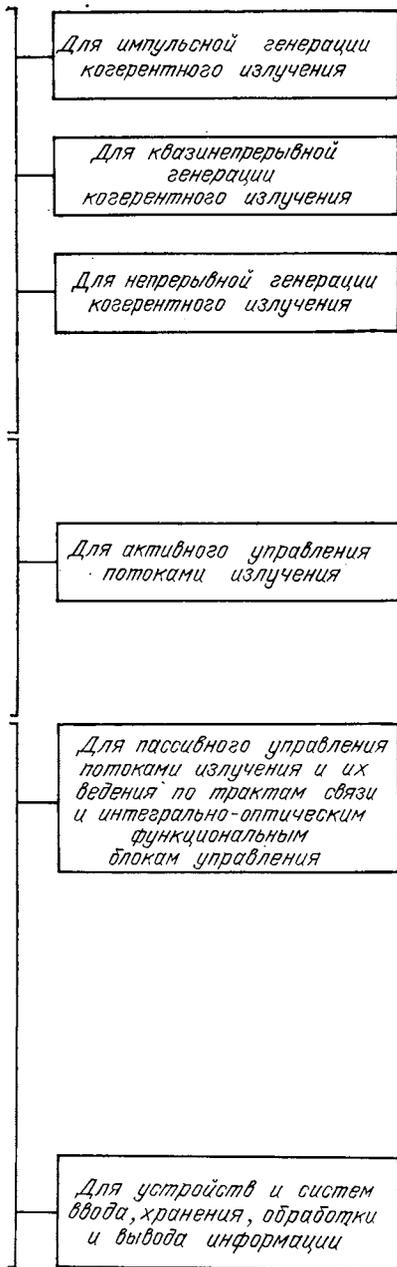


Рис. 7.1. Классификация диэлектрических оптических сред (РЗЭ —

ные $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ Легированные
кие $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ Стехиометрические



редкоземельные элементы; ВОЛС — волоконно-оптическая линия связи)

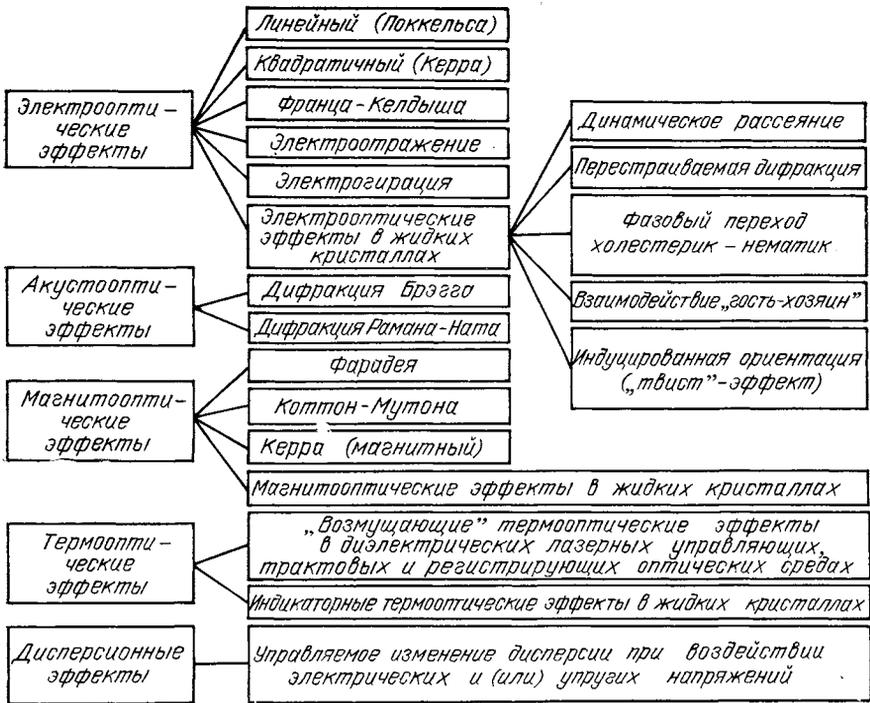


Рис. 7.2. Классификация оптических явлений в диэлектриках, обусловленных анизотропией, индуцированной полями

Особенное внимание в настоящей работе уделяется эффектам, уже нашедшим техническое применение или весьма перспективным для таких применений, а именно: линейному эффекту Поккельса, квадратичному эффекту Керра, эффекту Франца — Келдыша, дифракции Брэгга и Рамана — Ната. Многие эффекты, имеющие место в жидких кристаллах, так же как и магнитооптические, упоминаются здесь лишь для полноты картины — они описаны в других монографиях. По остальным эффектам даются лишь краткие характеристики наряду с оценками их вероятного использования.

На рис. 7.3 проведена классификация оптических явлений в диэлектриках, обусловленных самовоздействием интенсивных когерентных потоков света. В соответствии с соображениями, изложенными ранее, детальнее рассматриваются фактически используемые эффекты, обусловленные квадратичной нелинейностью, такие, как генерация второй гармоники, суммовых и разностных частот, включая визуализацию УФ- и ИК-излучений, и параметрическая генерация. Ввиду ограниченности объема предельно кратко излагаются данные о начинающих входить в инженерную практику эффектах, вызываемых кубичной нелинейностью, а также фоторефракцией. Вопросы лучевой прочности и лучевого пробоя не рассматриваются как существенно отличающиеся по характеру.

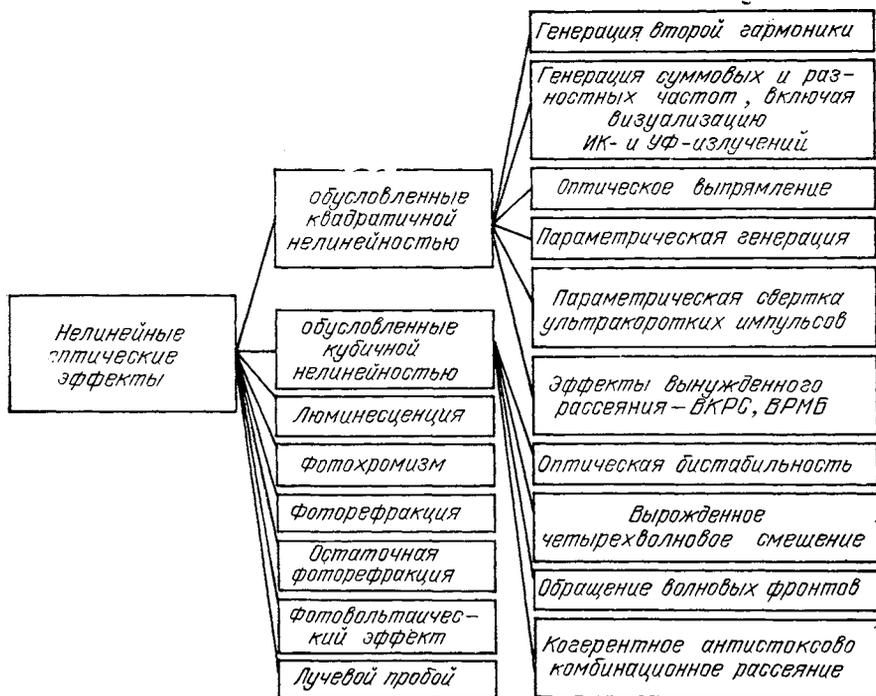


Рис. 7.3. Классификация оптических явлений в диэлектриках, обусловленных самовоздействием интенсивных когерентных потоков света:

ВКРС — вынужденное комбинационное рассеяние света; ВРМБ — вынужденное рассеяние Манделъштата — Бриллюэна

7.3. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

Подобно электромеханическим эффектам (пьезоэффекту и электрострикции, см. § 5.1), электрооптический эффект может быть линейным (эффект Погкельса) или квадратичным (эффект Керра). Квадратичный эффект, как и электрострикция, наблюдается в любых диэлектриках, в то время как линейный электрооптический эффект имеет место только в нецентросимметричных кристаллах или текстурах (подобно пьезоэффекту).

Параметры, характеризующие распространение света в анизотропной среде — его скорость, а также затухание световой волны, принято описывать комплексным коэффициентом преломления

$$n^* = n - ik, \tag{7.1}$$

где n характеризует замедление скорости света в веществе, а k — коэффициент поглощения световой энергии. Этот параметр связан с комплексной диэлектрической проницаемостью $n^* = \sqrt{\epsilon^*_{ij}}$, кото-

рая в анизотропной среде представляет собой симметричный тензор второго ранга

$$x^2/\epsilon_{11} + y^2/\epsilon_{22} + z^2/\epsilon_{33} = 1, \quad (7.2)$$

где ϵ_{11} , ϵ_{22} и ϵ_{33} — диагональные (главные) компоненты тензора. Для описания оптических свойств кристаллов и текстур принято использовать тензор поляризационных констант a_{ij} , обратный тензору диэлектрической проницаемости:

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1. \quad (7.3)$$

Это уравнение описывает эллипсоид общего вида с главными полуосями, равными коэффициентам преломления n_1 , n_2 , n_3 (рис. 7.4,а).

Эллипсоид показателей преломления характеризует зависимость коэффициента преломления вещества от направления. В оптически изотропных диэлектриках (газы, жидкости, стекла, аморфные вещества, кристаллы кубической структуры) показатель преломления во всех направлениях одинаков. Поэтому эллипсоид (см. рис. 7.4,б) представляет собой сферу:

$$a_{11}(x^2 + y^2 + z^2) = 1. \quad (7.4)$$

При внешних воздействиях на диэлектрик — электрических, механических, магнитных — сфера искажается и появляется оптическая анизотропия (см. § 1.3). Индикатриса показателей преломления при этом становится уже не сферической.

В кристаллах тетрагональной, гексагональной и тригональной симметрии оптическая индикатриса представляет собой эллипсоид вращения:

$$a_{11}(x^2 + y^2) + a_{33}z^2 = 1. \quad (7.5)$$

Такие кристаллы называются одноосными (рис. 7.4,в). Для них принято выделять два главных значения коэффициента преломления: для «обыкновенного» луча ($n_o^2 = a^{-1}_{11}$) и «необыкновенного» ($n_e^2 = a^{-1}_{33}$). Первый из них распространяется в веществе, как и в изотропной среде, а второй изменяет коэффициент преломления с направлением и преломляется даже при нормальном падении све-

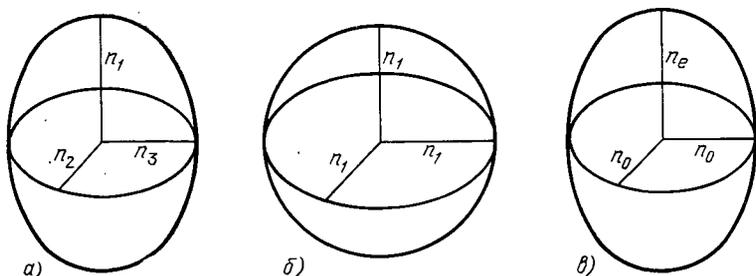


Рис. 7.4. Индикатриса коэффициентов оптического преломления: а — эллипсоид общего вида; б — сфера; в — эллипсоид вращения

та на кристалл (отсюда и особенности терминологии). В случае $n_e > n_o$ эллипсоид оказывается вытянутым, а кристалл называется оптически положительным (как на рис. 7.4, в). При $n_e < n_o$ эллипсоид показателей преломления получается сплюснутым, кристалл называется оптически отрицательным. Если к одноосному кристаллу приложить внешние поля или деформировать его, то оптическая индикатриса может превратиться в эллипсоид общего вида и кристалл становится двуосным.

Кристаллы низкой симметрии (триклинные, моноклинные, ромбические) являются оптически двухосными, а их оптическая индикатриса характеризуется тремя основными коэффициентами преломления n_1 , n_2 и n_3 (см. рис. 7.4, а). Уравнением индикатрисы в этом случае является уравнение эллипсоида общего вида (7.3).

Изменение оптической индикатрисы в сильных электрических полях удобно описывать приращением компонент тензора поляризаационных констант $\Delta a_{ij} = a_{ij}(E) - a_{ij}(0)$. Это приращение можно разложить в ряд по напряженности электрического поля:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (7.6)$$

Поскольку ряд этот является быстросходящимся, достаточно ограничиться первыми двумя членами.

Линейный электрооптический эффект описывается первым членом этого ряда:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k. \quad (7.7)$$

Приращения поляризаационных констант, характеризующие оптическую индикатрису вещества, и r_{ijk} — коэффициенты линейного электрооптического эффекта — полярные тензоры, формально тождественные тензору обратного пьезоэффекта. Поэтому при рассмотрении линейного электрооптического эффекта, наблюдаемого только в пьезоэлектрических кристаллах и поляризованных текстурах, необходимо учитывать вклад в измеряемый полный эффект вторичного или «ложного» электрооптического эффекта, на деле являющегося пьезооптическим эффектом, обусловленным присутствием конкретной электрооптической среде обратным пьезоэлектрическим эффектом. «Чистый» или «первичный» линейный электрооптический эффект наблюдается в «зажатом» кристалле, у которого запрещены деформации при наложении поля; соответственно в «свободном» кристалле измеряется сумма первичного и вторичного эффектов. Вклад вторичного эффекта в полный особенно велик у поляризованных сегнетоэлектриков с большим коэффициентом электромеханической связи. Он может достигать десятков процентов, резко возрастать при использовании электрооптического кристалла в полосах частот, близких к частотам механических резонансов и их гармоник. Это способствует значительному уменьшению управляющих напряжений в подобных режимах.

У некоторых материалов, в частности сегнетоэлектриков с размытым ФП, таких, как магнониобат свинца или танталат-ниобат

калия, наблюдается большой квадратичный электрооптический эффект, но практически он используется только у некоторых видов электрооптической керамики типа цирконата-титаната свинца с лантаном и скандата-ниобата свинца. Сложная совокупность электрооптических характеристик в сочетании с весьма малыми управляющими энергиями характерна для ряда типов текстур жидких кристаллов.

Приращение тензора поляризационных констант при квадратичном эффекте

$$\Delta a_{ij} = R_{ijkl} E_k E_l \quad (7.8)$$

характеризуется тензором четвертого ранга R_{ijkl} . Хотя этот эффект достаточно велик в параэлектриках и полярных жидкостях, для электроники наибольший интерес представляет линейный электрооптический эффект.

При использовании линейного эффекта, как правило, можно получить существенное изменение коэффициента оптического преломления при более низких электрических напряжениях, чем в случае квадратичного эффекта.

При выборе электрооптических материалов для использования в конкретных устройствах в качестве критериев качества в основном применяются управляющее «полуволновое» напряжение $U_{\lambda/2}$ и коэффициент электрооптической эффективности $(\epsilon U_{\lambda/2}^2)^{-1}$, позволяющий оценить управляющую мощность; учитывается также вероятность возникновения индуцируемого светом изменения рефракции. Естественно, что перечисленным не исчерпывается совокупность физико-химических характеристик электрооптических кристаллов и текстур, но их детальное рассмотрение выходит за принятые рамки. В табл. 7.1 сопоставлены важнейшие известные

Таблица 7.1. Основные характеристики важнейших электрооптических материалов на $\lambda=0,63$ мкм

Материал	$\Delta\lambda$, мкм	$U_{\lambda/2}$, кВ	$(\epsilon U_{\lambda/2}^2)^{-1}$, усл. ед.	Δn
Дигидрофосфат калия* (KDP) KH_2PO_4	0,2—1,2	7,4	1,0	Нет
Танталат лития* (ЛТ) LiTaO_3	0,35—4,5	2,5	9,0	Есть
Ниобат лития* (ЛН) LiNbO_3	0,35—4,5	3,5	13	»
Ниобат бария-натрия (БНН) $\text{Ba, NaNb}_5\text{O}_{15}$	0,4—4,5	1,8	15	»
Калий-титанил фосфат (КТР) KTiOPO_4	0,35—4,5	2,0	15	Нет
Дидейтерофосфат калия* (DKDP) KD_2PO_4	0,2—1,6	3,4	30	»
Теллурид цинка ZnTe	0,57—25	2,5	35	Не прозрачен
Дидейтероарсенат цезия (DCDA) CsD_2AsO_4	0,23—1,6	1,95	85	Нет
Ниобат бария-стронция (НБС) $(\text{Ba, Sr})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (BSN)	0,4—4,5	0,45	300	Есть

Примечание. $\Delta\lambda$ — диапазон прозрачности; Δn — изменение рефракции, индуцируемое светом с $\lambda=0,63$ мкм.

электрооптические материалы (применяемые в промышленности отмечены звездочкой).

Из числа материалов, практически используемых в промышленном производстве электрооптических приборов управления лазерными пучками (см. § 7.4, 7.5), исторически наиболее широкое применение нашли кристаллы KDP и DKDP. Освоенность технологии и высокое оптическое совершенство в сочетании с размерами, обеспечивающими изготовление элементов любой требуемой апертуры, обусловили сохранение этими кристаллами своего положения, несмотря на необходимость герметизации электрооптических элементов. Выращиваемые из расплава нерастворимые кристаллы ниобата и танталата лития также успешно используются в электрооптической технике. В этом случае ограничивающим обстоятельством является индуцируемое светом изменение рефракции. Для остальных кристаллов, приведенных в табл. 7.1, не преодолены до конца трудности технологического характера. Более подробно характеристики конкретных электрооптических материалов будут рассмотрены при описании соответствующих объемных и интегральных приборов.

Кроме монокристаллов для электрооптических применений начиная с 70-х годов активно разрабатываются различные виды прозрачной сегнетокерамики (ПСК), преимущественно типа цирконата-титаната свинца (ЦТСЛ) или скандата-ниобата свинца (СНС). Эти материалы практически используются в режиме поперечного электрооптического эффекта, характеризуясь (при оптимальной конфигурации) малыми управляющими напряжениями ($U_{\lambda/2} \approx 200$ В), большой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \geq 1000$) и временем установления электрооптического эффекта порядка микросекунд, что намного меньше быстродействия монокристаллов (десятки и сотни пикосекунд) и соответственно ограничивает области применения ПСК, рассмотренные в последующем.

7.4. ОБЪЕМНЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

Основными объемными электрооптическими устройствами, нашедшими применение в современной технике, являются электрооптические модуляторы, затворы и дефлекторы световых пучков — аналоговые и дискретные. Сводка главных характеристик важнейших используемых в технике электрооптических материалов приведена в табл. 7.1. Ниже рассматриваются их основные применения.

Объемные электрооптические модуляторы и затворы. Наиболее тиражными из промышленно выпускаемых электрооптических устройств являются электрооптические затворы — модуляторы добротности лазеров, в первую очередь твердотельных, используемые для генерации так называемых «гигантских» импульсов излучения с существенно большей плотностью мощности излучения, необходимой в ряде практических применений, в том числе — в

частотном режиме. Принципиально затвор состоит из двух скрещенных поляризаторов, чаще всего — кальцитовых, между которыми находится электрооптический модуляционный элемент, играющий роль управляемой электрическим полем фазовой пластинки (рис. 7.5). В зависимости от конструктивного оформления затворы выполняются на рабочее напряжение $U_{\lambda/2}$ или $U_{\lambda/4}$, создающее в управляемом пучке лазерного излучения сдвиг фазы, равный π или $\pi/2$ соответственно. Типичные длительности гигантских импульсов, генерируемых лазером с затвором, составляют 10—30 нс. Из материалов, перечисленных в табл. 7.1, для изготовления затвора в современной промышленной практике используются кристаллы ЛН и DKDP. В затворах из ЛН, как правило, применяют элементы, вырезанные из кристалла так, что свет распространяется вдоль оптической оси c и поляризован параллельно оси a , по которой прилагается управляющее напряжение. В этом случае полуволновое напряжение составляет

$$U_{\lambda/2} = \lambda d/2 r_{22} n_0^3 l. \quad (7.9)$$

Здесь l — длина кристалла по оси c ; d — расстояние между электродами по оси a ; r_{22} — электрооптический коэффициент. При работе на $\lambda = 1,064$ мкм, $r_{22} = 5,61 \cdot 10^{-6}$ мкм/В и показателе преломления для обыкновенного луча $n_0 = 2,237$ теоретическое полуволновое напряжение для кристалла размерами $9 \times 9 \times 25$ мм составит 3025 В. При работе в частотном режиме ввиду «зажатия» кристалла и обусловленного этим выпадения вклада пьезооптического эффекта в суммарный электрооптический эффект реальное управляющее напряжение будет на 30—40% выше. Достоинствами затвора из ЛН являются малая температурная зависимость управляющих напряжений, малые оптические потери — полное пропускание затвора с просветлением может превышать 98%, возможность работы на относительно высоких частотах следования импульсов ($\Omega \leq 60$ Гц). Основным недостатком затворов из ниобата лития — их малая лучевая прочность ($\xi \leq 100$ МВт/см²), ограничивающая рабочую плотность мощности величиной 10—50 МВт/см². Использование «поперечного» управления в зависимости от избираемой геометрии элемента из ниобата лития позволяет работать с $U_{\lambda/2}$ на $\lambda = 1,064$ мкм в пределах 2,5—6 кВ.

При создании затворов из DKDP свет, как правило, направляют вдоль оптической оси кристалла и по этому же направлению прикладывают управляющее электрическое поле. Для этого

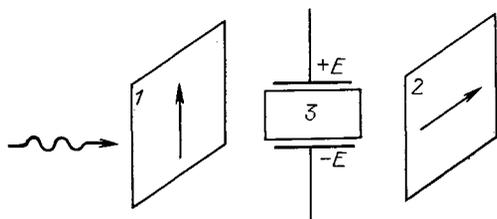


Рис. 7.5. Модуляция света электрооптическим кристаллом: 1 — анализатор; 2 — поляризатор; 3 — кристалл с электродами, к которым прикладывается управляющее напряжение

продольного режима электрооптического эффекта напряженность управляющего поля не зависит от геометрии элемента и равна

$$U_{\lambda/2} = \lambda/2 n_o^3 r_{63}. \quad (7.10)$$

Кристаллы DKDP чаще используются в $\lambda/4$ -схеме затвора, при этом $U_{\lambda/4}$ колеблется в пределах 3,5—4 кВ для $\lambda=0,69$ мкм и в пределах 5—6 кВ для $\lambda=1,06$ мкм. Достоинствами затвора из DKDP являются их высокая лучевая прочность ξ (порядка 400 МВт/см²) при эксплуатационно допустимой $\xi \leq 200$ МВт/см², возможность получения крутых фронтов (менее 500 пс) и большие апертуры (до 25 мм и более). Вносимые френелевские потери при использовании иммерсионных жидкостей и специальных просветляющих покрытий достаточно малы, а получаемый контраст может достигать 200:1. Основным недостатком высокозащенных по дейтерию кристаллов DKDP является недостаточно низкая T_k (от -50 до -60° С), осложняющая эксплуатацию изготовленных из них электрооптических затворов как ввиду резкого изменения управляющих напряжений при приближении к T_k , так и ввиду возникновения в кристаллическом элементе оптической двуосности ниже T_k . Кристаллы DKDP можно использовать в режиме «поперечного» управления. Тогда свет распространяется под углом 45° к осям X и Y , поле прилагается по оси Z , а

$$U_{\lambda/2} = \lambda d/n_o^3 r_{63} l. \quad (7.11)$$

Нетрудно видеть полное подобие формул (7.9) и (7.11), однако в случае DKDP использование энергетически выгодной «поперечной» геометрии осложняется необходимостью компенсации двулучепреломления, как правило, осуществляемой последовательной установкой друг за другом двух соответственно развернутых элементов. Кроме того, как все водорастворимые кристаллы, DKDP нуждается в надежной защите от воздействия влаги и резких механических нагрузок, хотя с этими трудностями успешно справляются.

Электрооптические модуляторы света были первыми приборами, созданными еще до развития лазерной техники (в 1950 г.) для управления световыми пучками при звукозаписи для кинофильмов и т. п. Назначением этих модуляторов, как и любых других модуляторов света, является управление каким-либо из параметров электромагнитной световой волны в соответствии с изменением управляющего информационного сигнала. В качестве таких параметров световой волны могут использоваться ее амплитуда, частота, фаза и поляризация. Одни из наиболее широко применяемых видов электрооптических модуляторов — амплитудные модуляторы представляют собой, как и затворы (являющиеся их частным случаем), устройство из двух скрещенных поляризаторов и располагающегося между ними электрооптического элемента (элементов). Нетрудно видеть, что в случае про-

дольной геометрии при подаче на кристалл $U_{\lambda/2}$ светопропускание достигнет максимума, а при промежуточных значениях приложенного к кристаллу напряжения интенсивность светового потока на выходе второго поляризатора (анализатора) будет описываться как

$$I = I_0 \sin^2 (\Gamma/2). \quad (7.12)$$

Здесь I — интенсивность светового потока на выходе; I_0 — интенсивность на входе; Γ — разность фаз двух компонентов линейно поляризованного светового пучка.

Из сказанного ранее следует, что для уменьшения управляющих напряжений предпочтительнее поперечная геометрия, однако она предъявляет значительно большие требования к оптической однородности и диэлектрическим потерям длинных, столбчатых элементов. Выпускаемые модуляторы в основном применяются в различного рода лабораторных и учебно-демонстрационных установках, а также в макетах систем оптической связи. Однако вследствие определившихся запросов техники ВОЛС для них разрабатываются модуляторы в интегральном исполнении, что будет подробнее рассмотрено в § 7.5. Приводим составленную по данным [70, 89] табл. 7.2 характеристик ряда типов электрооптических модуляторов света.

В дополнение к таблице можно указать, что использование многократного прохода света, как и применение в качестве рабочих тел электрооптических модуляторов кристаллов DKDP и ЛН в сочетании с инженерной доработкой конструкций, позволило реализовать управляющие напряжения в десятки вольт при расширении полосы пропускания до гигагерц и более. Эти характеристики оказались осуществимыми благодаря высокому совершенству технологии выращивания и прецизионной оптической обработке используемых кристаллов, что позволило также достичь удельной управляющей мощности в 20 мВт/МГц. К сожалению, технологические трудности остались непреодоленными в случае обладающих весьма малыми управляющими напряжениями кристаллов таких кислородно-октаэдрических сегнетозлект-

Т а б л и ц а 7.2. Основные параметры некоторых типов электрооптических модуляторов света

Параметр	МЛЗ (КРР)	ДП663 (КРР)	МЛ5 (ЛН)	МЛ7 (арсенид галлия)
Полуволновое напряжение, В (на $\lambda=0,63$ мкм)	730	370	185	3000 (на $\lambda=10,6$ мкм)
Полоса прозрачности, мкм	0,35—1,1	0,35—1,1	0,5—4,5	1,0—20
Полоса пропускания, МГц	0—100	0—100	0—200	0,25
Апертура, мм	3	2,5	2	3
Контраст	100:1	35:1	20:1	35:1
Удельная управляющая мощность, Вт/МГц	3,68	1,26	0,19	51,8

риков, как ниобат бария-стронция (BSN) и танталат-ниобат калия (КТН), по этой причине не перешедших на уровень промышленного выпуска.

Необходимо указать, что электрооптические затворы и модуляторы являются не единственными видами соответствующих функциональных элементов лазерных систем. В последнее время получили широкое распространение акустооптические модуляторы и затворы (см. § 7.6), а также фототропные затворы и затворы на центрах окраски в щелочно-галонидных кристаллах, конкурентоспособные с электрооптическими устройствами для конкретных режимов эксплуатации.

Объемные электрооптические дефлекторы света — аналоговые и дискретные. Появление лазеров остро поставило задачу управления пространственным положением светового пучка — создания соответствующих устройств-дефлекторов, обеспечивающих плавное (аналоговое) или дискретное отклонение пучка лазерного излучения по заданному закону. Одним из возможных вариантов подобных устройств являются электрооптические дефлекторы света, по ряду причин не нашедшие широкого применения. Поэтому ограничимся их краткой характеристикой.

В аналоговых дефлекторах из электрооптических кристаллов используется изменение направления светового луча, проходящего через электрооптический элемент, обусловленное изменением показателя преломления при наложении на кристалл управляющего электрического поля. Величины изменения показателя преломления некоторых кристаллов при наложении нормированного электрического поля приведены в табл. 7.3, заимствованной из [20].

Из таблицы следует, что наибольшей эффективностью обладают сегнетоэлектрические кристаллы вблизи точек Кюри, а также перовскитный сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом КТН. На лучших из испытывавшихся материалов, в частности кристаллах КДР и ДКДР, вблизи T_k на $\lambda=0,63$ мкм было получено разрешение в 200 элементов, что соответствует величине отклонения в 2,6 мрад/кВ. Ни один из описанных в литературе вариантов аналоговых дефлекторов широкого применения не нашел.

Относительно лучше обстоит дело с дискретными дефлекторами. Элементарной ячейкой такого устройства служит сочетание электрооптического элемента — переключателя поляризации проходящего излучения — и «разводящего» элемента из двупреломляющего кристалла, осуществляющего пространственное разделение лучей «о» и «е» поляризации (рис. 7.6). Величина угла расхождения лучей составляет на $\lambda=0,63$ мкм для кристалла кальцита $5,9^\circ$, для нитрата натрия $9,17^\circ$ и для КДР $1,48^\circ$. В качестве двупреломляющих элементов практически используются только кристаллы кальцита, конструктивно оформленные в виде призм Волластона, Глана — Томсона и некоторых других.

Т а б л и ц а 7.3. Изменение показателя преломления некоторых кристаллов под действием внешнего поля 5000 В [20]

Кристалл	Индукцируемое полем 5 кВ изменение показателя преломления
Хлористая медь CuCl при 25 °С	$1 \cdot 10^{-5}$
Сульфид цинка ZnS при 25 °С	$6 \cdot 10^{-6}$
Титанат бария BaTiO_2 при 130 °С	$2 \cdot 10^{-3}$
Танталат-ниобат калия $\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3$ KTN при 12 °С	$2 \cdot 10^{-3}$
Дигидрофосфат калия (KDP) при 25 °С	$9 \cdot 10^{-6}$
Дигидрофосфат калия (KDP) при -151 °С	$5 \cdot 10^{-3}$
Дидейтерофосфат калия DKDP при -51 °С	$5 \cdot 10^{-3}$

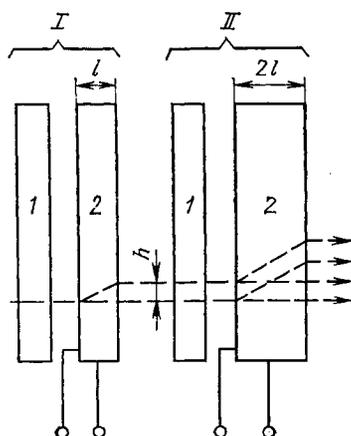


Рис. 7.6. Схема каскадного соединения дефлекторных ячеек (показаны I и II ячейки):

1 — электрооптический переключатель поляризации (пластины из KDP, DKDP, ЛН и т. д.); 2 — разводящий элемент (пластины из кальцита, каломели и т. п.); l — толщина разводящего элемента; h — шаг отклонения

Дискретный дефлектор состоит из ряда описанных элементарных ячеек, расположенных друг за другом на пути проходящего светового пучка. Для m элементарных ячеек число возможных положений выходного пучка

$$N = 2^m. \quad (7.13)$$

Положения выходного пучка задаются матрицей, состоящей из одного столбца или из одной строки. Если m_x ячеек отклоняют световой пучок в одном направлении, а m_y последовательно расположенных ячеек — в перпендикулярном первому, то получится матрица из N возможных положений выходного пучка:

$$N = 2 m_x \cdot 2 m_y. \quad (7.14)$$

Число отклоняющих элементарных ячеек дефлектора определяется допустимой интенсивностью фонового излучения, возникающего в электрооптических переключателях, и чувствительностью фотоприемного устройства (оптического ЗУ, логического, демонстрационного) на выходе оптического тракта, управляемого дефлектором.

Основные характеристики дискретных дефлекторов на $\lambda = 0,63$ мкм приведены в табл. 7.4, составленной по данным [88, 89].

Как следует из таблицы, предложенные варианты конструкций дискретных дефлекторов из DKDP и ЛН обладают быстрым действием и информационной емкостью, отвечающими большин-

Таблица 7.4. Основные характеристики дискретных электрооптических дефлекторов из DKDP и ЛН на $\lambda = 0,63$ мкм [88, 89]

Характеристика	DKDP		ЛН	
Используемый линейный электрооптический эффект Эффект, используемый в отклоняющем элементе из кальцита	Продольный	Поперечный	Поперечный	
	Расщепление пучка в пластине	Расщепление пучка: а) в призме Волластона; б) в треугольной призме с двойным лучепреломлением	Расщепление пучка в треугольной призме с двойным лучепреломлением	
Число элементарных ячеек	8 8 (по X) (по Y)	а) 2; б) 6	5 9	
Число элементов	256 256	а) 4; б) 64	32	1024
Коэффициент пропускания света	0,025	а) 0,4; б) 0,05	0,15	0,015
Время отклонения в заданное положение, мкс	10	а) 1; б) 10	1	10
Управляющее напряжение, кВ	2,05	0,88	1	
Селекция	—	а) поляризационный переключатель; б) модулятор	Поляризационная	

ству ставящихся практикой требований. Вопрос о масштабах их производства будет в конечном итоге определяться их экономической конкурентоспособностью с функциональными радиокомпонентами других типов, в частности акустическими. Детальные характеристики дефлекторов приведены в [89, 110].

Электрооптические перестраиваемые фильтры. Практически во всех областях науки и техники в настоящее время широко используются оптические фильтры различного типа, применяемые для выделения излучения с требуемой длиной волны [90]. Первыми были разработанные в 1947 г. фильтры Лио, составленные из n двупреломляющих пластин с размерами элементов в отношении 1:2:4:8 и т. д., которые были вырезаны из одноосных двупреломляющих кристаллов перпендикулярно оптической оси и размещены между параллельными поляризаторами. Полуширина линии пропускания на заданной λ определяется формулой

$$\Delta \lambda = \lambda^2 [2^n (n_o - n_e) l]^{-1}. \quad (7.15)$$

Так, для $n=4$, $n_o - n_e = 9 \cdot 10^{-3}$ (кварц), $l=2$ мм $\lambda=546$ нм $\Delta \lambda = 10$ Å. Фильтры Лио были разработаны для нужд астрофизики на фиксированные длины волн и обеспечили, например, при наблюдении на $\lambda_{H\alpha}$ с $\Delta \lambda = 0,19$ Å успешное внезатменное исследование солнечной короны и т. д. Для обеспечения перестройки фильтров Лио по спектральному окну прозрачности их стали выполнять из пластин одноосных электрооптических кристаллов,

варьируя пропускаемую длину волны наложением электрического поля, индуцирующего требуемую величину двулучепреломления. В последнее время разработаны монокристаллические фильтры [22], в которых, в частности, на пластине тантала лития толщиной 100 мкм с 96 парами управляющих электродов обеспечили, задавая распределение напряженности электрического поля, перестройку полосы пропускания от 0,47 до 4 мкм с $\Delta\lambda$, равным 100 Å в видимой и 150 Å в ИК-областях.

Особыми свойствами обладают фильтры, изготовленные из электрооптических кристаллов, у которых дисперсия двулучепреломления характеризуется наличием так называемой длины волны квазиизотропности, когда на данной λ у одноосного кристалла $\Delta n = 0$ и оптическая индикатриса из эллипсоидальной становится сферической. В этом случае при скрещенных поляризаторе и анализаторе пропускание фильтра равно нулю и, наоборот, велико по всей апертуре при наложении поля смещения, деформирующего индикатрису. Такими свойствами обладают тетрагональные кристаллы типа тиогаллата серебра AgGaS_2 или мелилита-акерманита-гардистонита $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, $\text{Ca}_2\text{Zn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и т. п. В частности, из тиогаллата серебра были изготовлены фильтры с шириной полосы пропускания 0,2 Å на $\lambda = 4970$ Å при толщине фильтра 10 мм и управляющем напряжении 3,9 кВ. Изменение $U_{\text{упр}}$ позволяет регулировать пропускание фильтра [90].

7.5. ПРОСТРАНСТВЕННО РАСПРЕДЕЛЕННЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

Пространственно-временные модуляторы света (ПВМС) — электрооптические транспаранты и оптические запоминающие устройства. Как уже указывалось ранее [22, 43, 91, 92], одной из основных тенденций развития техники в последнюю четверть века является резкое возрастание удельного веса исследований, направленных на обеспечение переработки непрерывно увеличивающихся потоков информации. Естественно, что при этом все большее внимание уделяется оптическим процессам обработки информации как способным выполняться с наибольшим технически осуществимым быстродействием. Среди них можно считать четко выявившейся определенную концентрацию усилий на создании элементной и компонентной базы оптических вычислительных машин [92]. В числе разрабатываемых элементов устройств ввода и вывода информации как в битовом, так и голографическом виде центральное место занимают так называемые пространственно-временные модуляторы света или оптические транспаранты, чаще всего электрооптические (ЭОТ), иногда называемые формирователями страниц. Такой ЭОТ по существу представляют собой оперативную матрицу с электрическим управлением в двоичной системе. Массив информации, записываемый с помощью ЭОТ, имеет емкость 10^4 — 10^5 бит; одна страни-

ца обычно записывается на площади регистрирующей среды, не превышающей 1 мм². Запись информации может производиться в постоянную (архивную) память, сохраняющую информацию практически неограниченное время (в течение многих лет), или в оперативную оптическую память, осуществляющую быструю запись и стирание информации. В качестве подобных устройств реверсивной оптической памяти преимущественно используются ЭОТ. В табл. 7.5 приводятся некоторые характеристики ЭОТ и оптических запоминающих устройств (ОЗУ) с неразрушающей вычиткой по данным работы [51].

Переходим к краткой характеристике физических эффектов, используемых при создании различных типов ЭОТ — основных структурных элементов систем оптической обработки информации.

В большинстве разработанных ЭОТ используются гибридные структуры сегнетоэлектрик — фотопроводник. Наиболее технологичными и в основном обладающими необходимыми свойствами являются ЭОТ с рабочей пластиной из различных видов сегнетокерамики, преимущественно типа цирконата-титаната свинца-лантана (ЦТСЛ) или скандата-ниобата свинца (СНС). Приводим в табл. 7.6, построенной по данным [51], сводку основных характеристик транспарантов, выполненных из различных типов керамики ЦТСЛ.

Как видно из таблицы, у прозрачной сегнетокерамики типа «а» ориентация поляризации отдельных зерен вдоль заданного направления может быть осуществлена электрическим полем или механической деформацией. Поскольку относительное число зерен с заданным направлением поляризации определяется внеш-

Таблица 7.5. Некоторые характеристики электрооптических транспарантов и оптических запоминающих устройств [51]

Характеристика	Электрооптический транспарант	Долговременное оптическое запоминающее устройство
Число единичных световых затворов	10^3 — 10^5	Как можно больше
Размеры единичных световых затворов, см ²	10^{-4} — 10^{-2}	Как можно меньше
Оптический контраст	Не менее 10 : 1	До 2 : 1
Шкала полутонов	Необходима для печатающих устройств	Не требуется
Используемый свет	Когерентный	Любой, лучше когерентный
Требование к качеству единичного затвора	Высокое совершенство	Высокое совершенство
Время переключения затвора	Как можно меньше	Как можно меньше
Оптимальная адресация	Поэлементная или матричная	Матричная
Стоимость	Относительно неважна	Как можно меньшая

Т а б л и ц а 7.6. Характеристика электрооптических транспарантов, выполненных из керамики ЦТСЛ [51]

Характеристика	Мелкозернистая керамика		Крупнозернистая керамика	
	состава «а»		состава «б»	состава «в»
Используемый оптический эффект	Двупреломление	Двупреломление	Светорассеяние	Светорассеяние
Геометрия переключения	Поперечная	Продольная	Продольная и поперечная	Продольная
Режим переключения	Частичное переключение параллельно плоскости пластины	Частичное переключение нормально плоскости пластины при сдвигающем механическом напряжении	90-градусное переключение полярной оси	Частичное переключение нормально плоскости пластины
Постоянная неразрушающая память	Имеется	Имеется	Имеется	Имеется
Наибольший контраст	100 : 1	100 : 1	10 : 1	100 : 1
Толщина пластины, соответствующая сдвигу фаз на $\lambda/2$, мкм	40	100	—	—
Напряжение перехода «выключено—включено», В	100	250	50	250
Время переключения напряжения перехода, мкс	10	10	10	10
Матричная адресация	Допустима	Проста	Возможна	Проста
Элементная адресация	Очень сложна	Сложна	Очень сложна	Сложна

Примечание. Керамика состава «а»: $Pb_{0,99}La_{0,02}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$; керамика состава «б»: $Pb_{0,99}Bi_{0,02}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$; керамика состава «в»: $Pb_{0,99}La_{0,07}(Zr_{0,65}Ti_{0,35})_{0,98}O_3$.

ним воздействием, его величина и направление определяют величину результирующего полезного эффекта — в данном случае двулучепреломления. Устройство подобного типа из сегнетокерамики с использованием в качестве фотополупроводника пленки поливинилкарбазола или сульфида кадмия получило техническое название «ферпик» и успешно испытано в режиме ЭОТ. Вторым вариантом использования электрооптической сегнетокерамики типов «б» и «в» с единичными зёрнами более 3—5 мкм является управление величиной светорассеяния. В таких устройствах, называемых «серампик», не требуется ни механической деформации, ни поляризации света. Они обеспечивают разрешение до

80 лин./мм в одном из конструктивных вариантов с худшим контрастом.

К сожалению, применения ПСК до настоящего времени еще не носят массового характера. Разработаны и проверены в эксплуатации такие электрооптические устройства, как широкоапертурные затворы и модуляторы видимого диапазона, дефлекторы, перестариваемые светофильтры с полевым управлением, светоклапанные очки для стереовидения, буквенно-цифровые индикаторные панели, линейные и двумерные оптические транспаранты и ряд других. Отметим результаты, полученные при разработке пространственно-временных модуляторов света. Частота сканирования у них достигает 1 МГц; при вводе полутонного изображения в ЗУ различается до 200 градаций интенсивности. В сочетании с ксерографическим печатающим устройством светоклапанная линейка, собранная из отдельных модулей — чипов, обеспечивает печать со скоростью 1200—2900 строк/мин при 90 знаках в 225-миллиметровой строке. Отметим использование электродов ванадий — медь — никель вместо традиционных хром — золото. Развитие многоканальных двумерных ПВМС открывает перспективу обработки в реальном масштабе времени терабитных потоков информации. Использование ПВМС из ЦТСЛ в режиме перестраиваемого цветофильтра обеспечивает создание как плоского, так и проекционного цветного телевизионного экрана при тактовой частоте 25×3 Гц.

Изложенное выше иллюстрируется приводимыми далее характеристиками модуляторов и светофильтров из ЦТСЛ 10/65/35, разработанных в последние годы в СССР и США [100, 101]:

	«Сандиа Лабс»	СССР
Размер окна, мм	25, 101, 147	8, 20, 70
Тип электродов	Объемные	Объемные
Материал электродов	Хром—золото	Никель— медь—серебро
Рабочее напряжение, В	465—1050	1400
Светопропускание, %	16—20	12
Оптическая плотность (в закрытом состоянии)	4,8	3—4
Контраст	$1,3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$ (в статике)
Время переключения, мкс	150	1
Рабочая область спектра, нм	450—700	450—700

Для модулятора, созданного в СССР, обеспечиваются следующие режимы работы: 1) пошаговое изменение светопропускания, управление компьютером (число шагов 256 за время не менее 200 мс); 2) экспозиция с частотой повторения не более 50 Гц при времени переключения 10—1000 мкс.

Основные технические параметры модуляторов ИК-излучения на основе ЦТСЛ 8,5/65/35 (СССР)

Спектральный рабочий диапазон, мкм	2—6
Напряжение максимального просветления на $\lambda = 3,39$ мкм, кВ	1,1

Потери света на $\lambda=3,39$ мкм, %	40
Остаточный световой поток на $\lambda=3,39$ мкм, %	8
Быстродействие, с	10^{-5}
Апертура, мм	3×3
Максимальная мощность модулируемого излучения, Вт	10

Электроуправляемый светофильтр из ЦТСЛ

	«Сандиа Лабс»	СССР
Спектральный диапазон, нм	400—700	400—700
Открытое состояние, %	12	15—20
Закрытое состояние, %	$7 \cdot 10^{-4}$	0,2
Контраст	5000 : 1	100 : 1
Быстродействие, мс	0,1	0,5
Управляющее напряжение, В	175—300	150

К числу вероятных новых областей применения ПСК и родственных материалов можно отнести:

1. Использование всего окна прозрачности ПСК 0,4—6,0 мкм: в технике ВОЛС и управляюще-коммутирующих интегрально-оптических устройств. Созданы интерферометры Фабри—Перо с полевым управлением, а также эффективные модуляторы видимого и ИК-диапазонов, в которых на $\lambda=5,56$ мкм (СО-лазер ЛГН-706) рассеяние света на доменах и порах снижено в 10^2 — 10^3 раз.

2. Перспективное использование ПСК в диапазоне минимума дисперсии и потерь основных материалов волноводов, как оксидных, так фторидных и халькогенидных. Отметим также возможности создания голографических линз и решеток, а также оптически бистабильных устройств.

3. Достижимое при улучшении технологии повышение лучевой прочности ПСК позволяет рассчитывать, с одной стороны, на создание широкоапертурных электрооптических затворов с наносекундным быстродействием для каскадных усилительных систем лазерного термоядерного синтеза, а с другой — при использовании высокой кубической нелинейности в парафазе ПСК — на коррекцию распределения плотности мощности в импlosionных лазерных пучках.

4. Представляется вероятным также использование специальных видов ПСК в акустоэлектронике.

Следующим видом ЭОТ являются гибридные структуры с электростатической памятью, примером которых является успешно испытанный прибор «Фототитус» [51]. В нем в качестве электрооптического материала использован высокоомный монокристалл DKDP, а в качестве фотопроводника — аморфный селен. Между слоем селена и кристаллом напылено диэлектрическое отражающее покрытие, удваивающее длину пути света в кристалле. Чувствительность на длине волны записывающего света (0,42 мкм) составляет 10^5 Дж/см², время записи — 1 мкс, пространственное разрешение — 70 лин./мм, время хранения без принудительного стирания — 5 мин. «Фототитус» помимо функций ЭОТ может выполнять сложение и (или) умножение двух изображений, измене-

ние контраста изображений на противоположный, а также вычитание изображений и пространственное дифференцирование. Эти операции, в частности, соответствуют булевым функциям ИЛИ, И и Исключающее ИЛИ, что указывает на широкие возможности использования подобных приборов в качестве оптических процессоров различного назначения, а также в блоках ввода и вывода информации, в том числе полутоновой и цветной. Стирание осуществляется интенсивной засветкой кристалла при закороченных электродах, приводящей к полному стеканию запасенного заряда. При использовании трехцветной последовательности вычитывающих мощных световых пучков с мишени «Фототитуса» размером 25×25 мм в реальном масштабе времени проектировалось цветное телевизионное изображение на экран размером $6,25 \text{ м}^2$ в слаботемненном помещении.

Конструктивно более простыми устройствами, использующими сочетание фотопроводимости и достаточного электрооптического эффекта, без необходимости охлаждения до температур, близких к T_k , являются оптические процессоры на кубических кристаллах германо- или силикосилленита ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ или $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), носящие технические названия ПРОМ или ПРИЗ. До настоящего времени относительно малая «жизнеспособность» рассматриваемых устройств, как правило не превышающая года эксплуатации, препятствовала их широкому внедрению в практику. Схемы ПВМС «Фототитус» и ПРИЗ показаны на рис. 7.7,а и б.

Своеобразным видом ЭОТ можно считать также один из первых приборов, созданных с использованием электрооптической сегнетокерамики, — самозатемняющиеся очки для сварщиков, металлургов, занятых в плазменной технологии и т. п. В устройствах этого типа оптическая плотность 3 (т. е. контраст 1000:1) достигается за время 10 мкс, предохраняя от поражения световой вспышкой в экстремальных условиях. Подобные многоэлектродные слоистые устройства испытаны также и в виде самозатемняющихся панелей остекления кабин самолетов [51].

Сравнительно недавно разработан еще один тип полифункционального ЭОТ — микроканальный ПВМС (МК ПВМС), работающий в реальном масштабе времени [104]. В этом устройстве сочетаются высокое быстродействие и чувствительность с малым энергопотреблением. Схема ЭО МК ПВМС показана на рис. 7.7,в. Его основными элементами являются фотокатод и микроканальная пластина, сфокусированная на пластину из электрооптического кристалла; между микроканальной и электрооптической пластинами закреплена ускоряющая фотоэлектроны сетка. На электрооптический кристалл с одной стороны нанесено многослойное диэлектрическое зеркало, с другой — прозрачный электрод. Все устройство размещено в корпусе с окнами для прохода записывающего и считывающего света и выхода света, испытавшего функциональное воздействие процессора. По своим операционным возможностям ЭО МК ПВМС превосходит описанные выше аналоги — «Фототитус» и ПРИЗ, так же как ПВМС на ПСК, обеспечи-

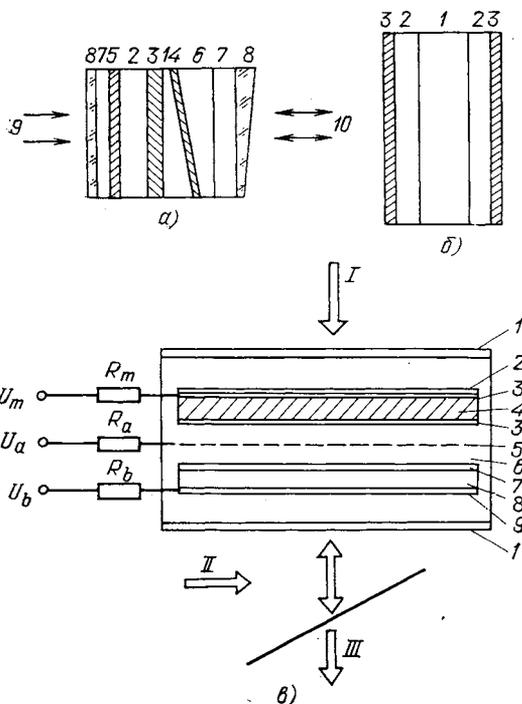


Рис. 7.7. Различные схемы ПВМС:

а — «Фототитус»: 1 — кристалл, 3 — диэлектрическое зеркало, 4 — электрод, 5 — Au-электрод, 2, 6 — CaF_2 -подложка, 7 — вакуум, 8 — оптические окна, 9 — записывающий свет, 10 — считывающий свет; **б** — ПРИЗ: 1 — кристалл, 2 — изолирующий слой, 3 — прозрачные электроды; **в** — МК ПВМС: 1 — окна, 2 — фотокатод, 3 — электроды, 4 — микроканальная пластина, 5 — сетка, 6 — зазор, 7 — диэлектрическое зеркало, 8 — электрооптическая пластина, 9 — прозрачный электрод, I — записывающий свет, II — считывающий свет, III — обработанный свет

вая выполнение всех основных логических операций в аналоговом и дискретном режимах, включая также усиление и обращение контраста, в том числе контраста контура, селективное выделение фона и ряд других процедур — всех с требуемым практикой быстродействием. Фотокатод обеспечивает работу в диапазоне 110—1200 нм, а микроканальная пластина позволяет осуществить прием излучения в среднем УФ и «мягком» рентгеновском диапазонах. Эффективность ЭО МК ПВМС в наибольшей степени определяется характеристиками используемого ЭО-материала, работающего на продольном эффекте. Поскольку в ЭО ПВМС адресация ЭО-кристалла происходит с помощью диэлектрического зеркала и критерием качества служит плотность распределения заряда по поверхности при поперечном напряжении σ_{π} , а считывающий свет проходит через кристалл дважды, используясь при отражении, то рабочая величина

$$\sigma_{\pi R} = \frac{1}{2} \sigma_{\pi}. \quad (7.16)$$

Таблица 7.7. Характеристики многоканальных пространственно-временных модуляторов света с различными электрооптическими кристаллами

Характеристика	DKDP (Z-срез)		Bi ₁₂ SiO ₂₀ (001)	LiNbO ₃ (Z-срез)	LiNbO ₃ (срез 55°Y)
	42m		23	3	3
	25 °C	-51 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Диэлектрическая проницаемость	50,58	650,65	56	29	36
Электрическое сопротивление, Ом·см	10 ¹¹	5 · 10 ¹³	56 56 5 · 10 ¹³ (темновое)	44 44 > 10 ¹⁵	44 44 > 10 ¹⁵
Пробивное напряжение, кВ/см	5—1	—	—	~500	~500
Полуволновое напряжение при отражении для λ=0,633 мкм, В	1700	125	1950	3100	12 500
Полуволновая поверхностная плотность заряда при толщине ЭО-кристалла, 100 мкм, мкКл/см ²	0,8	0,8	1,0	0,8	0,42
Энергия записи светом единичного пятна (при толщине ЭО-кристалла 100 мкм), нКл/пятно	0,97	0,08	0,99	1,2	0,5Г

Примечание. Во второй строке головки таблицы приведена точечная группа кристалла.

Сопоставление характеристик различных электрооптических кристаллов применительно к их использованию в ЭО МК ПВМС проведено в табл. 7.7.

Из табл. 7.7 однозначно следует наименьшая энергоемкость ЭО МК ПВМС при работе с охлажденной мишенью DKDP и относительная выгодность использования косоугольного 55-градусного среза ниобата лития. Вместе с тем конструкция модулятора еще не является окончательно отработанной.

Применения, основанные на явлении фоторефракции. Практически у всех сегнетоэлектриков при воздействии фотонов с энергией, близкой к энергии электронного края запрещенной зоны, а также при двухфотонных процессах с такой же энергией наблюдаются локальные изменения показателя преломления, проявляющиеся в нарушении оптической однородности материала. Не рассматривая механизма этих процессов, детально проанализированного в [86, 93, 94], укажем лишь на то, что так называемое оптически индуцированное изменение рефракции (ОИИР) позволяет использовать сегнетоэлектрические кристаллы и керамику в качестве сред для записи объемных голограмм с высокими коэффициентами дифракционной эффективности и дает основание считать их одной из перспективных групп несеребряных голографических материалов. Разрешающая способность сегнетоэлектрических фоторефрактивных материалов (СЭФРМ) достаточно высока и обеспечивает удовлетворение предъявляемых к ним в этом отношении требований. Процесс записи голограмм в СЭФРМ обусловлен пе-

перераспределением фотовозбужденных носителей в используемом объеме. Пространственное разрешение записи в этом случае не ограничивается зернистостью, как в фотографическом процессе, пока велика концентрация перераспределяемых зарядов в объеме, определяемом расстоянием между интерференционными полосами в регистрируемой голограмме. Это условие сравнительно легко выполняется благодаря возможности записи голограмм при больших углах между опорным и предметным пучками. Этим же обстоятельством обусловлена возможность записи в одном кристалле многих голограмм последовательным незначительным изменением ориентации регистрирующего кристалла относительно записывающего пучка. Записанные в СЭФРМ голограммы в зависимости от свойств конкретной среды могут фиксироваться умеренным нагревом или наложением электрического поля, что обеспечивает их длительную сохраняемость. Стирание голограмм может осуществляться нагревом, засветкой и (или) наложением электрического поля. Теоретический предел чувствительности СЭФРМ, по расчетам [93—95], составляет 10^{-5} Дж/см², что уступает лишь галоидосеребряным и лучшим фототермопластическим материалам. При легировании чистых СЭФРМ удается получить чувствительность, близкую к расчетной (например, у ниобата стронция-бария, легированного церием [95]).

Относительное место СЭФРМ в ряду других фоторегистрирующих сред иллюстрируется табл. 7.8, составленной по упомянутым выше источникам.

К числу достоинств СЭФРМ необходимо отнести также не включенные в таблицу малые времена записи и стирания (до 30 нс) и обеспечение высокой дифракционной эффективности (60—80%, одна из наибольших измеренных) по сравнению, например, с 0,01% у магнитооптических пленок. Подчеркнем уже упоминавшуюся возможность записи многих (до сотен) голограмм в одном СЭФРМ-кристалле. Дополнительной интересной характеристикой СЭФРМ, в особенности керамики ЦТСЛ, выявленной в самое последнее время, является их способность к усилению света, уступающая лишь таковой лучших галоидосеребряных материалов.

Укажем также на повышение светочувствительности СЭФРМ на основе керамики ЦТСЛ на 3 порядка при ионной имплантации ионами аргона с энергией 500 кэВ [70, 94]. Ограничимся сказанным, по-видимому с достаточной убедительностью подчеркивающим существенную перспективность использования СЭФРМ в качестве регистрирующих сред, в первую очередь — для голографии.

Электрооптические устройства в интегральном исполнении. Рассмотренные выше электрооптические затворы, модуляторы и дефлекторы могут быть оптимально использованы для управления пучками лазерного излучения большой мощности (до многих ватт) в непрерывном или квазинепрерывном режиме. Реально в объемных модуляторах существует ограничение проходящей мощности площадью сечения вследствие дифракционных свойств когерентно-

Т а б л и ц а 7.8а. Сравнительные характеристики некоторых фоторегистрирующих сред для голографии

Материалы	Спектральная чувствительность, мкм	Светочувствительность, Дж/см ²	Разрешающая способность, мм ⁻¹	Число циклов перезаписи
Галогидосеребряные	0,3—1,3	10 ² —10 ⁻⁶	1000—10 000	Один
Электрофотографические	0,3—0,9	10 ⁶	200	»
Фототермопластические	0,3—0,9	10 ⁶	1000	До 10 ³
Аморфные полупроводники	0,3—0,75	10—10 ²	1000—10 000	До 30
Фоторезисты	0,3—0,6	10—10 ³	1000—2000	Один
Фотохромные	0,3—0,8	1—10 ²	1000—10 000	До 10 ³
Магнитооптические пленки	Не селективны	10—10 ²	1500	≥ 10 ⁹
Сегнетоэлектрические фоторефрактивные (см. табл. 7.8б)	0,3—0,6	10 ² —10 ⁴	1500	≥ 10 ⁹

Т а б л и ц а 7.8б. Некоторые регистрирующие параметры электрооптических материалов (T = 293 К)

Материал	Светочувствительность, Дж/см ²	Напряженность электрического поля при записи, кВ/см	Длина волны света при записи, нм	Время сохранения фоторефракции	Δn _{max}
LiTaO ₃ —Fe	1,1·10 ⁻²	15	351	10 лет	10 ⁻³
LiNbO ₃ —Fe	0,2	15	351	1 год	10 ⁻³
KTa _{0,65} Nb _{0,35} O ₃	10 ⁻⁴	10	400	1 год	?
(кубический)		10	458	154	2·10 ⁻⁵
BaTiO ₃	5·10 ⁻²	0	488	0,1 года	10 ⁻⁵
Sr _x Ba _{1-x} Nb ₂ O ₆ —Ce	1,5·10 ⁻³	6	514	1 день	?
В ₁₂ SiO ₂₀	3·10 ⁻⁴	10	400—700	Годы	10 ⁻³
PLZT (керамика)	0,1—0,6				

го света и теплофизических характеристик используемого материала. Положение существенно изменяется при переходе к другому классу задач управления пучками когерентного оптического излучения — его применению в технике связи, в первую очередь — в ВОЛС. Разработка ВОЛС уже перешла на уровень осуществленности экспериментальных систем многосоткилометровой протяженности с весьма широкой полосой частот. В обычных системах связи ширина полосы лежит в пределах 10% от несущей, что составляет 10¹³ Гц и заведомо превышает полосу частот, которая может потребоваться в ближайшем, а возможно, и в сравнительно отдаленном будущем. Тем не менее уже сейчас в системах микроволнового диапазона реализуются полосы частот в несколько гигагерц, а при освоении ВОЛС вероятно использование полос шириной в десятки гигагерц.

При создании устройств управления маломощными лазерными пучками с подобными частотными характеристиками необходимо принципиальное изменение подхода к их конструктивному оформ-

лению. Выход был найден в использовании оптических волноводов, малые рабочие объемы которых по сравнению с классическими объемными затворами, модуляторами, дефлекторами в сочетании с оптимальной геометрией обеспечили соответствующее резкое уменьшение управляющих мощностей. В волноводных модуляторах свет лазера одним из способов, описанных в [43, 96—98], вводится в тонкую пленку, которая расположена на подложке или заключена между подложкой и покрытием. Чтобы пленка действовала как волновод, ее показатель преломления должен быть больше показателя преломления любого из прилегающих слоев. При этом оптическое поле волны в волноводе проникает в подложку и покрытие на некоторое расстояние, определяемое их показателями преломления и толщиной пленки. В соответствии со сказанным для создания простейшего волноводного модулятора необходимы два материала, один из которых должен обладать физическими свойствами, требуемыми для прохождения процесса модуляции света, а оба должны иметь в рабочем диапазоне температур заданное соотношение показателей преломления и в некоторых случаях — дисперсионных характеристик. Указанные обстоятельства существенно ограничивают выбор материалов для волноводных модуляторов, тем более, что необходимо учитывать и весьма жесткие требования технологичности. Принципиальные схемы наиболее употребительных в интегральной оптике планарных и полосковых волноводов показаны на рис. 7.8, *а* и *б*. Типичные значения показателей преломления материалов, используемых для диэлектрических волноводов, приведены в табл. 7.9.

Как правило, различия между показателями преломления волновода и подложки колеблются в пределах 0,01—0,03, толщина волноводного слоя выбирается порядка 1 мкм. В настоящее время наиболее широко используется в технике волноводных модуляторов ниобат лития благодаря удачному сочетанию высокого показателя преломления луча заданной поляризации с относительно легкой возможностью его изменения с помощью локальной диффузии в слой ниобата металла, чаще всего — ти-

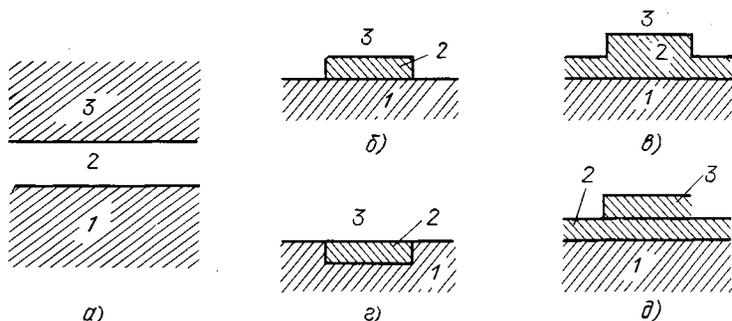


Рис. 7.8. Принципиальные схемы полосковых волноводов:

а — планарный волновод; *б* — приподнятый полосковый волновод; *в* — гребенчатый волновод; *г* — врезанный волновод; *д* — составной полосковый волновод; 1 — подложка; 2 — волновод; 3 — покрытие

тана, или происходящим при высокотемпературной обработке обеднением приповерхностного слоя литием. Успешно используются также слои ниобата лития на танталате лития. Особый интерес представляют волноводы, формируемые имплантацией протонов, при которой они топотактически замещают ионы лития. Протонирование проводится либо термообработкой в расплавленных органических кислотах, например, бензойной, либо ионной имплантацией. Этот процесс является особо перспективным ввиду резкого возрастания лучевой прочности областей метаниобиевой кислоты по сравнению с матрицей ниобата лития. Значительное внимание уделяется также волноводам, формируемым в многослойных пакетах лэнгмюровских пленок с заданным профилем рефракции, изменяющимся как плавно, так и ступенчато.

Как при изготовлении собственно волноводных структур, так и при оформлении систем управляющих электродов используются различные виды микролитографических процессов, разработанных и широко применяемых в классической планарной технологии полупроводниковых интегральных схем. Применение сложных гетеропереходных структур на основе полупроводников A^3B^5 , таких, как тройные системы арсенид галлия-алюминия или четверные арсенид-фосфид галлия-индия, позволило создать первые варианты

Таблица 7.9. Показатели преломления диэлектрических волноводов

Диэлектрический материал	λ , мкм	n
Плавленый кварц	0,633	1,46
Стекла (подложки, напыленные)	0,633	1,5—1,65
Лэнгмюровские пленки	0,633	1,5—1,6
Танталат лития:		
n_o	0,633	2,15
n_e	0,633	2,16
Ниобат лития:		
n_o	0,633	2,28
n_e	0,633	2,19
Арсенид галлия	0,90	3,6

Таблица 7.10. Функциональные элементы оптических интегральных схем на арсениде галлия-алюминия

Элемент	Исполнен интегрально с волноводом	Максимальное число элементов в разработанных ОИС	Элемент	Исполнен интегрально с волноводом	Максимальное число элементов в разработанных ОИС
Волновод	—	—	Акустический преобразователь	+	1
Лазер	+	6	Поляризатор	+	1
Детектор	+	1	Отражатель	+	4
Ответвитель	+	6	Дифракционная решетка	+	12
Переключатель	+	20	Прибор с зарядовой связью	+	20
Модулятор	+	1	Полевой транзистор	—	1
Фильтр Франца—Келдыша	+	3	Генератор Ганна	—	1
Усилитель	+	1			
Линза	+	3			

оптических интегральных схем (ОИС). В ОИС на одной пластине совмещены несколько функциональных элементов в различном конструктивном исполнении, в том числе электрооптические модуляторы. Некоторое представление о достигнутом уровне интеграции дает табл. 7.10, составленная по данным текущей периодики.

Данные табл. 7.10 однозначно указывают на большие возможности, открываемые перед разработчиками ОИС, включающих активные элементы в гибридном исполнении (полевые транзисторы, генераторы Ганна), при непрерывно идущем процессе совершенствования технологии.

Следует указать, что арсенид галлия является не единственным материалом для ОИС. Альтернативу представляют диэлектрические нецентросимметричные лазерные материалы, по своим кристаллохимическим и технологическим характеристикам обеспечивающие создание совокупности функциональных элементов интегральной оптики.

Кратко охарактеризуем некоторые из описанных в литературе конструкций электрооптических устройств в интегральном исполнении.

Фазовые модуляторы были созданы на основе волноводов, сформированных в структурах арсенида галлия-алюминия и легированного ниобата лития. При изменении вариантов конструктивного оформления волновода удалось уменьшить удельную мощность модуляции с 0,4 мВт/МГц для изменения фазы на 1 рад на $\lambda=6328 \text{ \AA}$ до 1,7 мВт/МГц в случае одноканального волноводного модулятора шириной 5 мкм, сформированного диффузией титана в ниобат лития. Уместно сопоставить эту рекордно низкую управляющую мощность даже не с 200 мВт/МГц для объемного модулятора из ниобата лития МЛ-5, а с 20 мВт/МГц у лучших приборов по рекламным проспектам (как правило, «завышающим» характеристики).

Амплитудные модуляторы, также выполненные на волноводных структурах в арсениде галлия-алюминия и ниобате лития, обеспечивают, например, величину затухания в 19 дБ при изменении управляющего напряжения на $\pm 10 \text{ В}$ и потребляемой мощности менее 300 мВт/МГц. Модуляторы подобного типа могут быть использованы так же, как эффективные микроминиатюрные оптические триггерные элементы.

Особое место занимают модуляторы, физической основой действия которых является управление краем полосы поглощения при наложении электрического поля — эффект Франца—Келдыша. Материалом для таких устройств служат прямозонные полупроводники с крутым краем поглощения, исходным положением которого управляют, изменяя состав твердого раствора арсенида или фосфида галлия-алюминия. Для случая арсенида галлия-алюминия было получено ослабление пропускания на $\lambda=9000 \text{ \AA}$ в 100 раз при наложении поля смещения в 8 В и потребляемой мощности 100 мВт/МГц. При использовании составов четверной систе-

мы (алюминий-галлий-мышьяк-сурьма) положением края поглощения удалось управлять в пределах 0,9—1,2 мкм; величина коэффициента затухания составила 16 дБ при вносимых потерях 3 дБ и ширине полосы модуляции до гигагерц.

Следующим видом успешно испытанного интегрального устройства является двухканальный волноводный модулятор, в котором эффект модуляции достигается управляемой полем разностью показателей преломления в двух близкорасположенных волноводах. Например, в двухканальном модуляторе из арсенида галлия-алюминия при размере волноводов 3×3 мкм и зазоре между ними 3 мкм для 100%-ной глубины модуляции достаточно приложения поля в 10 В. Для модулятора из ниобата лития с 2-микрометровыми волноводами, полученными диффузией титана, требуемая величина управляющего поля равна 6 В. В [22] приведены указания о новом типе электрооптических модуляторов и дефлекторов света, основанном на использовании поляритонных эффектов; расчеты для пленок оксида цинка дают величину отклонения 30 мрад при управляющем напряжении 1 В.

Помимо перечисленных предложены и испытаны интегральные модуляторы, которые работают по принципу интерферометра Маха—Цендера и используют брэгговское отражение от гребенки напыленных электродов, подобных встречно-штыревым преобразователям, применяемым в акустоэлектронике, а также модуляторы, основанные на вызываемом электрическим полем полным внутреннем отражении. Расчетная ширина полосы модуляции у приборов последнего типа достигает 6 ГГц.

В заключение укажем, что у всех рассмотренных типов приборов определились области их применения в современной и создаваемой технике, однако реальные масштабы развертывания производства будут в основном обусловлены успехами в совершенствовании технологии, обеспечивающей экономическую конкурентоспособность с существующей, в первую очередь — микроэлектронной, техникой.

7.6. АКУСТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

В общем случае свет, распространяющийся в среде, в которой присутствует ультразвуковая волна, испытывает дифракцию. Это обусловлено возникновением в звуковой волне упругих деформаций среды, приводящих к периодическому изменению ее показателя преломления n . Образующаяся структура эквивалентна дифракционной решетке с периодом, равным длине волны звука Λ . Управляемое изменение амплитуды или частоты (длины) волны ультразвука соответственно изменяет характер процесса дифракции света на ультразвуке, создавая возможность управления амплитудой, фазой и направлением пучка света, проходящего через среду, в которой распространяется ультразвук. В зависимости от соотношения между длинами волн света λ , звука Λ и длиной их взаимодействия L различают два типа дифракции: Рамана—Ната

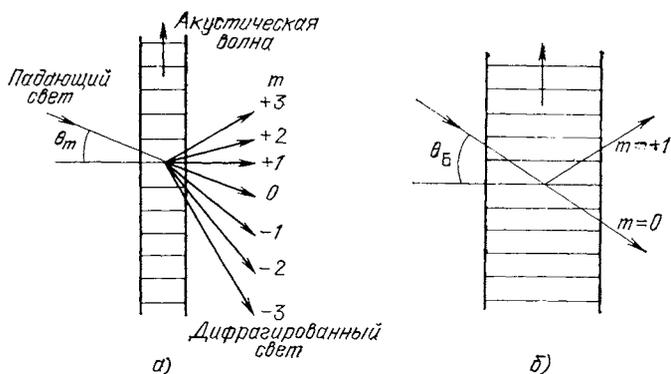


Рис. 7.9. Схема дифракции света на ультразвуке:
 а — дифракция Рамана — Ната; б — дифракция Брэгга

и Брэгга. Дифракция Рамана—Ната имеет место, когда для низкочастотного ультразвука (от нескольких десятков мегагерц и ниже) соблюдается условие

$$\lambda L / \Lambda^2 \ll 1. \quad (7.17)$$

В этом случае резонансная дифракция наблюдается при нормальном падении света на звуковой пучок. Световая волна проходит через звуковой пучок без отражения, испытывая периодическое изменение фазы под действием ультразвука (рис. 7.9, а). «Гофрированный» волновой фронт эквивалентен значительному числу плоских волн m , распространяющихся под малыми углами к входящему световому пучку, причем если

$$\omega_m = \omega_0 \pm m \Omega \quad (7.18)$$

(где Ω — частота звука; ω_0 — частота падающего света; ω_m — частота дифрагированного света; m — порядок дифракции), то

$$\sin \theta_m = m \lambda / \Lambda. \quad (7.19)$$

При этом интенсивность «перекачки» энергии света в m -й дифракционный максимум составляет

$$I_m = I_0 J_m^2 \left(\frac{\pi L}{\lambda_0} \sqrt{M_2 I_{зв}} \right). \quad (7.20)$$

Здесь J_m — функция Бесселя 1-го рода m -го порядка; $I_{зв}$ — интенсивность звука; $M_2 = p^2 n^6 / \rho v_{зв}^3$ — коэффициент акустооптического качества материала; p — упругооптическая постоянная материала (безразмерная); n — показатель преломления материала на λ_0 ; $v_{зв}$ — скорость звука в материале; ρ — плотность материала.

В случае резонансной дифракции света на высокочастотном звуке, длина волны которого удовлетворяет условию

$$\lambda L / \Lambda^2 > 1, \quad (7.21)$$

имеет место дифракция Брэгга (рис. 7.9,б). Она наблюдается при падении света под углом Брэгга

$$\theta_B = \arcsin\left(\frac{1}{2} \frac{\lambda}{\Lambda}\right). \quad (7.22)$$

При этом отклонение света происходит только в 1-й порядок дифракции, а распространение энергии между пучками проходящего I_0 и дифрагированного света I_1 периодически зависит от геометрии интерференционного взаимодействия:

$$\begin{aligned} I_0 &= I_0 \cos^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{M_2} I_{\text{эв}} \frac{L}{\lambda_0}\right), \\ I_1 &= I_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \sqrt{M_2} I_{\text{эв}} \frac{L}{\lambda_0}\right). \end{aligned} \quad (7.23)$$

Как следует из приведенных соотношений, использование режимов дифракции Рамана—Ната или Брэгга позволяет осуществить управление фазой, амплитудой и направлением световых пучков, воздействуя на них ультразвуковыми колебаниями среды. Акустооптические устройства могут быть созданы как на объемных, так и на поверхностных акустических волнах. Их основные характеристики будут кратко рассмотрены в § 7.7. Здесь ограничимся указанием на то, что эффективность практически всех акустооптических устройств пропорциональна критерию M_2 , а энергопотребление обратно пропорционально M_2 :

$$P_{\text{ак}} = C/M_2. \quad (7.24)$$

Здесь $P_{\text{ак}}$ — акустическая мощность; C — сложная константа.

Как следует, из выражения для M_2 , этот критерий качества тем больше, чем больше показатель преломления и фотоупругие коэффициенты среды, и обратно пропорционален плотности и скорости звука в среде. Кроме того, для эксплуатации важны рабочий диапазон прозрачности и величина затухания ультразвука на высоких рабочих частотах (порядка 0,5—1 ГГц).

В первом приближении \bar{n} является величиной аддитивной и усредненно вычисляемой по Глэдстону—Дэйлу:

$$\bar{n} = 1 + K\rho, \quad K = K_1 \frac{P_1}{100} + K_2 \frac{P_2}{100} + \dots, \quad (7.25)$$

где K — средняя удельная энергия рефракции, а K_1, K_2, P_1, P_2 — удельные энергии светопреломления и массовые проценты элементарных компонентов исследуемого вещества. Принимается, что

$$\bar{n} = \frac{1}{3}(2n_o + n_e) \quad \text{или} \quad \bar{n} = \sqrt[3]{n_g n_m n_p}. \quad (7.26)$$

Как правило, величина двулучепреломления Δn тем больше, чем больше n . В свою очередь, $v_{\text{эв}}$ тем меньше, чем больше \bar{M} — средняя молекулярная масса вещества, так как справедливо соотношение

$$\bar{v}_{\text{эв}}^2 = CT_m/\bar{M}, \quad (7.27)$$

где $\bar{v}_{зв}$ — средняя скорость звука в веществе; T_m — температура плавления, а C — константа.

В свою очередь, затухание ультразвука пропорционально квадрату условной частоты звуковой волны Ω и обратно пропорционально скорости звука:

$$\alpha = \gamma^2 \Omega^2 kT / (\rho v_{зв}^3). \quad (7.28)$$

Здесь γ — постоянная Грюнайзена; T — температура.

Величина фотоупругой постоянной p_{ij} колеблется от 0,15 для оксидов и галидов до 0,35 для растворимых оксидов и органических структур по направлениям слабых (ван-дер-ваальсовских) связей [99].

Как следует из сказанного, величина M_2 для разных веществ может колебаться относительно принимаемого за единицу значения для плавленого кварца ($M_2 = 1,5 \cdot 10^{-18}$ с³/г) от 0,05 для аллюмоиттриевого граната до 2800 для теллура, что открывает широкие варианты для подбора оптимальных материалов применительно к конкретному назначению. То же относится к окну спектральной прозрачности, изменяющемуся от 110 мм для фтористого лития в ВУФ до 50 мкм для KRS-5 (TlBr_{0,42}J_{0,58}). Соответственно диапазон изменения скорости звука простирается от $17 \cdot 10^5$ см/с для алмаза и $11 \cdot 10^5$ см/с для лейкоапфита до $0,62 \cdot 10^5$ см/с на сдвиговых волнах в парателлурите. При переходе к приборам на акустических поверхностных волнах (см. § 7.7) уменьшается энергопотребление и расширяется диапазон рабочих частот. Для получения предварительной информации о важнейших из разработанных акустооптических материалов приводим табл. 7.11.

Из данных табл. 7.11, охватывающих совокупность наиболее представительных из известных материалов, следует важный для инженерной практики вывод об отсутствии акустооптических материалов, одновременно обладающих малым энергопотреблением (соответственно малым затуханием ультразвука на высоких частотах) и высокой акустооптической эффективностью в сочетании с малыми потерями в оптическом окне прозрачности. Поэтому при подборе конкретных материалов для частных задач оптимизация рабочих тел всегда связана с нахождением допустимого компромисса.

Благодаря высоким оптическим качествам и относительной дешевизне наиболее широкое применение в промышленно производимых устройствах видимого и ближнего ИК-диапазонов нашли плавленый кварц и молибдат свинца. За ними следует парателлурит, у которого дополнительные возможности использования открывают наличие большого двулучепреломления и оптической активности.

В средне-дальнем ИК-диапазоне в основном применяются оптические элементы из германия и некоторых типов халькогенидных стекол с относительно небольшим затуханием. В связи с развитием интегральной оптики начинают приобретать значимость для видимого и ближнего ИК-диапазонов пленки полимеров [98], характе-

Таблица 7.11. Акустооптическая эффективность материалов на $\lambda=0,63$ мкм

Материал	$\Delta \lambda$, мкм	$n_{эф}$	ρ , г/см ³	$v_{зв}$, 10 ³ см/с	Γ , дБ/(см·Гц ²)	M_2 , усл. ед.
Лейкосапфир	0,15—6,5	1,766	4	11,0	0,2	0,2
Кварц плавленный	0,2—4,5	1,457	2,20	5,96	12	1,0
Кварц кристаллический	0,12—4,5	1,553	2,65	5,72	3,0	1,5
($\lambda=0,589$)						
Дигидрофосфат калия	0,2—1,2	1,51	2,34	5,50	25	1,5
Ниобат лития	0,4—4,5	4,64	2,20	6,57	0,15	4,5
Германийсилениит	0,45—7,5	2,55	9,22	3,42	2,5	6,4
Тяжелый флюит	0,46—2,5	1,95	6,17	3,26	1200	12
Молибдат свинца	0,42—5,5	2,262	6,95	4,20	15	23
Иодат лития	0,3—6	1,74	4,5	4,13	930	27
Антрацен	0,3—2,0	1,24	2,2	3,2	800	155
Стекло: As ₁₂ Se ₅₅ Ge ₃₃	1—14	2,7	4,40	2,52	29	160
($\lambda=1,06$)						
As ₂ S ₃	0,6—11	2,61	3,20	2,6	170	285
As ₂ Se ₃	0,9—11	2,893	4,64	2,25	280	700
($\lambda=1,15$)						
Прустит	0,6—13,5	2,98	5,57	2,65	800	250
Бромид свинца	0,4—30	2,52	6,66	2,31	400	285
Парателлуриит	0,35—5	2,260	6,00	0,616	290	510
Германий	2—20	4,0	5,33	5,50	30	540
Селенид серебра-таллия	2—35	3,69	8,88	1,25	600	1000
($\lambda=3,39$)						
Теллур	5—20	4,8	6,24	2,2	60	2800
($\lambda=10,6$)						
Вода	0,2—09	1,330	0,997	1,49	2400	80

Примечание. $\Delta \lambda$ — диапазон прозрачности; Γ — затухание звука; λ — в мкм; все значения M_2 нормированы относительно плавленного кварца с $M_2=1$.

ризующиеся величиной $M_2 \approx 50-70$ при удовлетворительности прочих характеристик (например, затухания 0,4 дБ/см на частоте 70 МГц).

В этом же плане большой интерес представляет высокая волноводная эффективность протонированного ниобата лития [70]. В данном случае удачно сочетается наличие технологически обеспечиваемого градиента рефракции с полевым (электрическим или упругим) программируемым управлением, индуцируемым изменением оптической индикатрисы.

Вопросы целенаправленного синтеза новых, лучших акустооптических материалов подробнее рассмотрены в гл. 8.

7.7. ОБЪЕМНЫЕ И ИНТЕГРАЛЬНЫЕ АКУСТООПТИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

Начиная с 70-х годов резко увеличилось использование в технике управления лазерными пучками различных типов акустооптических устройств — модуляторов (включая модуляторы добротности), аналоговых и дискретных дефлекторов, устройств доплеровского сдвига частоты, а также ряда других — в технике оптической связи, лазерных алфавитно-цифровых печатающих устройствах (АЦПУ), при изготовлении печатных плат и микросхем, записи видеодисков, в факсимильных системах и т. д.

Три основные характеристики дифрагированного на звуке пучка света: амплитуда, направление и частота — используются соответственно в трех основных типах акустооптических устройств: модуляторах, дефлекторах и устройствах сдвига частоты. В ряде устройств дополнительно используются возможности, создаваемые учетом поляризации световой и акустической волн.

Управление амплитудой-интенсивностью дифрагированного пучка линейно связано с питанием излучателя звука, т. е. с затратами энергии радиочастотного диапазона. При двоичном коде управления дискретные модуляторы применяются в АЦПУ вывода информации из быстродействующих ЭВМ, записи данных в оперативную и архивную (постоянную) память, оптической спектроскопии и модуляции добротности резонаторов лазеров. Аналоговые модуляторы используются в технике отображения, где необходима передача большой шкалы тонов и цветности.

Второй параметр — угол, при котором происходит дифракция света, приблизительно пропорционален частоте звука и поэтому — радиочастоте, возбуждающей пьезопреобразователь. Это обеспечивает плавное изменение направления управляемого луча в за-

Таблица 7.12. Акустооптические модуляторы света из различных материалов

Характеристика	Рабочий спектральный диапазон, мкм				
	0,4—1,2	0,4—1,2	0,4—0,7	0,633	0,46—1,2
	Парателлуриг			Молибдат свинца	Тяжелый флинт
Центральная частота, МГц	120	150	200	60	40
Ширина полосы модуляции, МГц	0—25	0—30	0—40	0—13	0—7
Эффективность отклонения, %	60—85	60—80	40—60	60—85	60—85
Крутизна отклика, нс	15	12	9	27	50
Диаметр пучка при наибольшем быстродействии, мм	0,09	0,07	0,05	0,14	0,27
Мощность питания, Вт	0,8	0,6	0,4	0,6	2,0
Контраст			1000:1		
Входное сопротивление, Ом			50		

Примечание. Скорость звука (м/с) в парателлуригте соответствует 1200, в молибдате свинца — 3630, в тяжелом флинте — 3700.

данных угловых пределах со скоростью, ограничиваемой физическими характеристиками материала. На этом принципе основано действие акустооптических перестраиваемых фильтров.

Основное применение подобные приборы находят в системах обработки данных, высокоскоростных АЦПУ, системах отображения, включая системы сканирования лазеров различного назначения, а также в системах электронного цветodelения и электронной установки цвета в полиграфии при многокрасочной офсетной печати.

Третий параметр — доплеровский сдвиг частоты — обусловлен падением оптического луча на движущийся акустический волновой фронт и используется в лазерной локации и интерферометрии.

Для иллюстрации реализованных возможностей приводим табл. 7.12—7.14, в которых на основании данных текущей периодики и информационных материалов ведущих фирм перечислены основные характеристики кратко описанных выше трех основных типов акустооптических приборов с объемными элементами.

Как указывалось выше, акустические методы и устройства обработки информации стали практически незаменимыми в ряде областей науки и техники, требующих обработки больших (вплоть до терабитных) потоков информации в реальном масштабе времени. Соответственно акустооптические устройства приобрели функции многоканальных полифункциональных процессоров, интеграль-

Таблица 7.13. Акустооптические дефлекторы из парателлурига

Характеристика	Значение	
Число разрешимых пятен (по критерию Рэлея)	250	750
Время обращения, нс	53	15
Апертура, мм	3,5×3,5	3×10
Центральная частота, МГц	75	75
Ширина полосы по уровню, МГц:		
0,3 дБ	50	50
0,15 дБ	40	40
Наибольшая оптическая эффективность, %	80	80
Мощность питания, Вт	0,5	0,5
Входное сопротивление, Ом	50	50
Угол отклонения, град.	27—54	27—54
Примечание. равна 650 м/с.	Скорость	звука

Таблица 7.14. Акустооптические перестраиваемые фильтры

Характеристика	Тип А	Тип В
Диапазон перестройки, нм	380	750
Разрешение при медленном сканировании (400—700 нм), нм	0,4—2,3	2,6—15,2
Время обращения, нс	8	8
Колебания угла отклонения при фильтрации в видимой области, град.	>0,5	>0,5
Диапазон рабочих частот, МГц	40—110	40—115
Мощность питания, Вт	>0,5	>0,5
Входное сопротивление, Ом	50	50
Апертура, мм	3×5	3×5

не сочетающихся с управляющей электроникой [51, 58, 66, 100—103].

Основной задачей, решаемой акустооптическими процессорами, является выявление функциональной корреляции исследуемого и опорного сигналов. Под этим понимается не только однозначное определение функции корреляции, но также и технически важные спектральный анализ, сжатие сигнала, нахождение функции свертки и т. п.

В начале разработок использовались объемные акустооптические ячейки, в которых физические параметры устройства ограничивали величину базы обрабатываемых сигналов (произведения ширины полосы частот на длительность) сравнительно небольшими величинами. Начиная с 70-х годов появились новые методы акустооптической обработки сигнала с интегрированием по времени, позволившие резко увеличить базу. Достоинства нового подхода особенно резко проявились при реализации интегрально-оптических вариантов исполнения. К преимуществам интегрально-оптических корреляторов с временным интегрированием относятся кроме резкого увеличения базы (до 10^8 — 10^9) снижение требуемой управляемой мощности на два-три порядка при одновременной миниатюризации устройств и применимости прогрессивной планарной технологии с создаваемыми ею возможностями комплексной автоматизации практически всех операций технологической цепочки.

Резюмируя, можно полностью согласиться с утверждением [96], что интегрально-оптические корреляторы с временным интегрированием могут быть успешно применены для корреляционной обработки достаточно широкополосных сигналов с длительностью от единиц до сотен миллисекунд, широко используемых в локации, связи, телевидении, научном приборостроении. Оптимальной является обработка потока сигналов при объединении функциональных элементов процесса на одной подложке. Примером осуществимости технологии может служить работа [103], в которой описан широкополосный брэгговский дефлектор, использующий оптические волноводы на кремниевой подложке. Понятно, что использованные технологические приемы разрешают создание и более сложного по архитектуре планарного акустооптического процессора. Схема устройства приведена на рис. 7.10. Как видно из рисунка, брэгговская ячейка сформирована из четырех слоев (SiO_2 , Si_3N_4 , SiO_2 , ZnO), последовательно наращенных на кремниевую подложку. В качестве волновода используется слой нитрида кремния, в

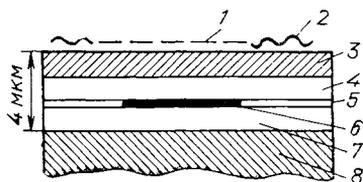


Рис. 7.10. Схема электрооптического дефлектора Брэгга на ПАВ:

1 — преобразователь; 2 — бегущая ПАВ; 3 — пьезоэлектрический слой ZnO ; 4 — оптический изолирующий слой; 5 — волновод Si_3N_4 ; 6 — оптический луч; 7 — оптическая подложка SiO_2 ; 8 — подложка Si

качестве пьезоэлектрического излучателя — слой оксида цинка. Геометрия волноводов и излучателей определяется из условий решаемой задачи. Предложенная конструкция эксплуатировалась в широкополосном радиочастотном спектроанализаторе на частоте 760 МГц с энергопотреблением 400 мВт. В ряде монографий [46, 51, 66, 68, 69, 99, 105] приведены технические показатели акустооптических модуляторов и дефлекторов оптических пучков, характеризующиеся потреблением мощности порядка 1 мВт/МГц при полосе модуляции до единиц гигагерц, что заведомо перекрывает потребности обозримого будущего.

7.8. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С 1960 г. началось бурное развитие техники твердотельных лазеров, в наши дни превратившихся из экстремального научного достижения, материализовавшего прогнозы Альберта Эйнштейна 1916 г. и В. А. Фабриканта 1949 г., в одно из наиболее широко применяемых средств научных исследований и промышленной технологии. Не рассматривая вопросов собственно физики лазеров и лазерной технологии, которым посвящено уже практически необозримое количество монографий, журнальных статей и материалов фирм, остановимся на краткой характеристике основных активных твердотельных диэлектрических рабочих сред, используемых в лазерах. Для генерации когерентного излучения в настоящее время применяются диэлектрические монокристаллы, легированные примесями активируемых ионов, и стехиометрические поликристаллические материалы этих же типов, неорганические и органические (полимерные) стекла и пленки.

Следуя классификации, предложенной в [92], рассмотрим основные из применяемых активных диэлектрических материалов лазеров, начав с легированных активных лазерных сред. Как показывают оценки монографий, справочников и обзоров [89, 106—111], проверку временем выдержало лишь весьма небольшое число материалов, с одной стороны, сумевших удовлетворить все более ужесточающиеся требования эксплуатационников, а с другой — оказавшихся достаточно технологичными для обеспечения производства необходимых количеств оптических элементов весьма высокого и строго воспроизводимого качества.

В табл. 7.15, составленной по литературным данным, дана сводка основных характеристик четырех лазерных кристаллов и двух типов стекол, наиболее широко используемых за все время начиная с 1960 г. До перехода к более детальному рассмотрению особенностей конкретных генерационных средств кратко охарактеризуем, по данным [111], величину экстремальных параметров, достигнутых в лазерных системах (табл. 7.16). Как видно из таблицы, практически все полученные значения важнейших параметров лазеров присущи только твердотельным активным лазерным средам или могут быть реализованы при их использовании в составе

Симметрия; тип оптической индикатрисы	Тригональная; оптически одноосный	Кубическая; изотропный	Кубическая; изотропный	Ромбическая; оптически двуосный	Аморфная; изотропный	Аморфная; изотропный
Плотность, Мг/м ³	3,92	4,55	6,55	5,35	2,55	2,85
Температура, °С: плавления размягчения	2040	1970	1850	1875	435	400
Показатель преломления (для λ излучения)	1,763, 1,755	1,82	1,943	1,94, 1,97	1,56	1,555
Основная генерируемая длина волны излучения, мкм	0,694	1,06	1,06	1,06	1,06	1,05
Теплопроводность, Вт/см·К	0,42	0,13	0,07	0,11	0,013	0,01
Концентрация активатора, ион/см ³	$1,6 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{20}$	$5 \cdot 10^{20}$	$3 \cdot 10^{21}$
Сечение основного генерационного перехода, см ²	$2,5 \cdot 10^{-20}$	$8 \cdot 10^{-19}$	$1,5 \cdot 10^{-19}$	$2,5 \cdot 10^{-20}$	$3 \cdot 10^{-20}$	$3,8 \cdot 10^{-20}$
Время жизни возбужденного состояния, мкс	3000	230	200	200	300	330
Ширина линии излучения, нм	0,53	0,45	1,4	1,0	26	15
Коэффициент распределения активатора	0,7—0,8	0,18	0,28	0,8	Стехнометрия	

Т а б л и ц а 7.16. Экстремальные характеристики лазерных систем

Параметр	Значение	Лазерная среда
Пиковая мощность (в сконденсированном пучке), Вт	$5 \cdot 10^3$	Неодимовое стекло
Пиковая плотность мощности (в фокусе), Вт/см ²	10^{18}	То же
Энергия в импульсе, Дж	$3 \cdot 10^4$	Неодимовое стекло и CO ₂
Средняя мощность, Вт	10^5	
Длительность импульса (непрерывное излучение), с	$3 \cdot 10^{-3}$	
Длина волны	38 нм — 385 мкм	Лазеры на красителях, газовые, жидкостные, твердотельные
Коэффициент полезного действия (не при лазерной накачке), %	70	Многие твердотельные, газовые, жидкостные
Качество пучка	Дифракционная расходимость	СО
Ширина спектральной линии (в течение 10^{-1} с), Гц	20	Многие газовые, жидкостные, твердотельные
Пространственная когерентность, м	10	
		Рубин

систем (например, каскадного преобразования частоты, накачки лазеров на красителях и т. п.). Поэтому наряду с анализом возможностей целесообразно рассмотреть и ограничения параметров, обусловленные физическими особенностями кристаллов и стекол.

Основными требованиями, предъявляемыми к лазерной матрице, помимо не рассматриваемых здесь характеристик кристаллического поля, которые обуславливают особенности механизма создания и высвечивания инверсной заселенности, являются следующие: лазерная матрица (как легированного, так и стехиометрического лазера) независимо от того, является ли она монокристаллической, поликристаллической или стеклофазной, должна обладать достаточно хорошими оптическими, механическими и теплофизическими свойствами. Они необходимы для обеспечения весьма жестких требований длительной эксплуатации. Желаемыми свойствами лазерных матриц являются высокая твердость, химическая инертность, отсутствие внутренних напряжений, высокая оптическая однородность (с локальными вариациями показателя преломления менее 10^{-6}), стойкость к порождению центров окраски при воздействии излучения накачки и собственного излучения. Все это должно сочетаться с высокой технологичностью, обеспеченностью сырьем и конкурентоспособными экономическими показателями. Сказанное необходимо дополнить обязательностью оптимального кристаллохимического согласования активируемого примесного иона с характеристиками вмещающей матрицы во избежание сегрегации, напряжений и других нежелательных последствий.

В свете сказанного понятен тот жесткий отбор, в результате которого в табл. 7.15 оказались представленными всего шесть материалов, ни один из которых не стал полностью удовлетворяю-

щим всему комплексу требований для трех основных режимов использования лазеров: непрерывного, квазинепрерывного-частотного и моноимпульсного.

Кратко рассмотрим основные возможности, открываемые каждым из видов диэлектрических лазерных материалов, приведенных в табл. 7.15.

Рубин представляет собой монокристалл корунда, легированного хромом с номинальной концентрацией 0,035—0,05 мас. % оксида хрома. Рубин был первым твердотельным лазерным материалом, на котором удалось получить генерацию в видимом диапазоне при комнатной температуре. Несмотря на малый КПД, удачное сочетание остальных физических характеристик позволило рубину остаться среди легированных материалов твердотельных лазеров со специфическим кругом применений.

Наибольшее применение среди матриц твердотельных лазеров нашли материалы, легированные трехвалентным неодимом. Они обладают наибольшей универсальностью использования, обеспечивая как все три режима генерации для монокристаллов алюмоиттриевого и галлий-скандий-гадолиниевого гранатов и алюмината иттрия, так и частотный и моноимпульсный режимы с большой энергией в импульсе для стекла силикатного и фосфатного типов. В последнем случае зарегистрирована пиковая энергия моноимпульса одного активного канала более 2,5 кДж на $\lambda=1,05$ мкм при использовании в качестве задающего генератора кристалла иттрий-литий-фторида YLF, излучающего на $\lambda=1,053$ мкм. Суммарная энергия всех 12 каналов японской установки лазерного термоядерного синтеза «Гэčko XII» составила 30 кДж при мощности 50 ТВт [70]. При группировке в одном резонаторе нескольких стержней из АИГ: Nd^{3+} достигалась средняя мощность непрерывного излучения более 1 кВт, удовлетворявшая потребностям лазерной технологии [108, 110]. В свою очередь, применение излучения второй гармоники лазеров на АИГ: Nd^{3+} для накачки лазеров на красителях позволило создать высокоэффективные перестраиваемые лазеры, в том числе с перестройкой в УФ-диапазоне при удвоении частоты излучения лазера на красителе [108]. Отметим, что, несмотря на невысокие теплофизические показатели у стекол типа КНФС [110, 112], удалось добиться генерации в квазинепрерывном и непрерывном режимах, правда, при средней мощности, ограниченной тепловыми возмущениями оптической однородности лазерных элементов.

Разработанные под руководством А. М. Прохорова и В. В. Осико лазерные кристаллы ГСГГ с неодимом, а также коактивированные хромом, характеризуются в принципе большей технологичностью, чем заменяемые ими в большом числе применений кристаллы АИГ и АИ с неодимом. Тем не менее в результате существенно меньшей теплопроводности и трудно преодолимой спайности они не получили выхода в лазерную технику больших импульсных и средних (непрерывных) мощностей, хотя и применяются все шире.

Не останавливаясь на деталях использования легированных матриц твердотельных лазеров ввиду обилия специальной литературы [106—108, 110, 111], переходим к анализу возможностей, открываемых так называемыми стехиометрическими или самоактивированными лазерными средами.

Главным отличием стехиометрических лазерных сред от легированных является вхождение активируемых ионов в узлы кристаллической решетки матрицы. Это при обеспечиваемом кристаллохимически достаточном взаимном удалении указанных ионов (оптимально более 5 \AA) резко уменьшает концентрационное тушение — основную принципиальную причину, ограничивающую концентрацию активных легирующих примесей в классических матрицах, не говоря о дополнительных технологических трудностях оптически однородного введения не строго изоморфной примеси.

В силу высокой концентрации собственно лазерных ионов с интенсивным поглощением в видимой области спектра (Nd^{3+} , Cr^{3+}) стехиометрические лазерные материалы могут использоваться лишь в виде микроминиатюризованных или существенно двумерных — пленочных элементов малой толщины. Этим предопределяется их ожидаемое преимущественное применение в бурно развивающейся технике ВОЛС и интегральной оптике. В качестве основных излучающих элементов в этих областях техники в настоящее время используются гетеропереходные полупроводниковые инжекционные лазеры [92, 107, 108, 111, 113], в основном обеспечивающие генерацию в области минимальной дисперсии обычных волоконных волноводов, сочетающейся со спектральным диапазоном минимальных потерь в ВОЛС (1,3—1,5 мкм).

Известны успешные попытки создания миниатюрных лазеров на АИГ с неодимом с накачкой полупроводниковыми светодиодами или лазерами или же с использованием сверхминиатюрных газоразрядных ламп [108]. Однако во всех случаях возникают определенные сложности конструктивного исполнения, препятствующие широкому распространению подобных устройств. Интересные результаты в плане микроминиатюризации были получены при использовании в качестве материала для миниатюрных элементов калий-гадолиниевого вольфрамата с неодимом [108], но они уже представляют собой переходный этап к собственно мини-лазерам на концентрированных средах.

Приводим составленную по литературным данным [92] табл. 7.17, которая позволяет утверждать, что по генерационным параметрам стехиометрические, или концентрированные лазерные среды (КЛС), безусловно, весьма перспективны. Они характеризуются низкими порогами возбуждения (наименьшие измеренные пороги накачки в непрерывном режиме колеблются от единиц до десятков микроватт), высокими дифференциальными КПД (доходящими до 40%) и малыми размерами (порядка десятков микрометров в поперечнике при сотнях микрометров по длине). По теплоемкости кристаллические среды для лазеров близки к гранату, по

Таблица 7.17. Важнейшие свойства материалов для мини-лазеров

Материал	Концентрация неодима, ион/см ³	Коэффициент поглощения накачки, см ⁻¹	Время жизни возбужденного состояния, мкс	Эффективность сечения основного генерационного перехода, усл. ед.	Сравнительная эффективность, усл. ед.
АИГ Y _{0,97} Nd _{0,03} Al ₅ O ₁₂	1,4 · 10 ²⁰	1,1	230	1	1
Силикатное стекло с неодиом	2,8 · 10 ²⁰	2,0	300	0,05	0,14
НАБ NdAl ₃ B ₄ O ₁₂	5,5 · 10 ²¹	90	19	2	6,7
НИАБ Nd _{0,18} Y _{0,84} Al ₃ B ₄ O ₁₂	0,88 · 10 ²¹	15	48	2	37
НПП NdP ₅ O ₁₄	4 · 10 ²¹	40	120	0,4	38
НЛПП Nd _{0,05} La _{0,85} P ₅ O ₁₄	3 · 10 ²¹	30	240	0,4	56
ЛНП LiNdP ₄ O ₁₂	3 · 10 ²¹	30	120	0,6	48

Примечание. АИГ — алюмоиттриевый гранат; НАБ — борат неодиима-алюминия со структурой типа хангита; НИАБ — неодиим-иттрий алюмоборат; НПП — пентафосфат неодиима, НЛПП — пентафосфат неодиима-лантана; ЛНП — литий-неодиим тетраметафосфат.

теплопроводности кристаллы фосфатов и, возможно, боратов несколько хуже гранатов, но значительно лучше стекол.

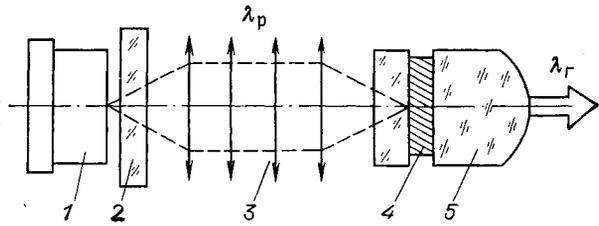
Представляют интерес хорошие генерационные характеристики застеклованных концентрированных сред на КНФС (см. табл. 7.15) по сравнению с традиционными силикатными лазерными стеклами типа КГСС и близкими к ним. Дополнительной особенностью таких материалов, как НАБ и КНП (калиевый аналог ЛНП), является нецентросимметричность, открывающая дополнительные возможности их использования в нелинейной и интегральной оптике, что будет подробнее рассмотрено в § 7.9. Возможность изоморфного встраивания в решетку кристаллов типа НАБ ионов хрома [111, 114], обеспечивающих эффективное поглощение излучения накачки и перенос ее на возбужденные ионы неодиима, открывает, в частности, перспективы солнечной накачки и подчеркивает энергетические преимущества новых КЛС по сравнению с ранее известными легированными лазерными материалами.

Отметим также, что как у НПП, так и других полимета- и ультрафосфатных КЛС выявлены четкие сегнетоэластические фазовые переходы [92]. Это создает дополнительные возможности разработки полифункциональных, например лазерно-акустооптических, материалов.

Схема одного из микролазеров на ЛНП показана на рис. 7.11 (по [108]). Для практики ВОЛС важно облегчение согласования рефракционно-дисперсионных характеристик материалов волноводов ($n=1,5\div 1,6$) с материалами мини-лазеров ($n=1,55-1,8$). Установлена возможность эффективной непрерывной генерации на оптимальной по отсутствию дисперсии в волноводе длине волны 1,32 мкм.

Укажем одновременно, что используемая для получения большинства кристаллических КЛС технология выращивания из раст-

Рис. 7.11. Конструкция микролазера на $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (ЛНП) с накачкой лазерным диодом: 1 — лазерный диод; 2 — корректирующая пластина; 3 — микролинзовый конденсатор; 4 — активный элемент; 5 — излучатель



воров в расплавах открывает большие возможности формирования сложных многослойных эпитаксиальных структур с использованием огромного опыта, накопленного в планарной технологии полупроводников. В свою очередь, это весьма перспективно в плане расширения функциональных возможностей диэлектрической интегральной оптики, что кратко рассмотрено в гл. 8.

Для оценки возможностей КЛС по сравнению с мини-лазерами для ВОЛС на АИГ с неодимом и полупроводниковой накачкой, а также с основными используемыми в этой технике в настоящее время инжекционными гетеропереходными многокомпонентными полупроводниковыми лазерами приведем табл. 7.18, заимствованную из [92] и уточненную по современным данным.

Таблица 7.18. Сравнение различных типов мини-лазеров

Характеристика	Типы мини-лазеров		
	Гетеропереходные полупроводниковые инжекционные	На АИГ с неодимом	На КЛС
		с накачкой полупроводниковыми лазерами или светодиодами	
Необходимая мощность излучения	*	*	Достигнута с превышением
Оптимальная длина волны излучения	*	*	*
Малая ширина линии излучения	**	*	*
Стабильность частоты излучения	**	*	*
Работа в режиме автомодуляции	*	**	**
Работа в режиме автопреобразования частоты	—	—	**
Большая ширина полосы модуляции	*	**	**
Совместимость с непополупроводниковыми элементами ВОЛС и интегральной оптики	***	***	**
Малая потребность в энергии	*	**	**
Высокий интегральный КПД	*	***	**
Малый объем устройств	*	***	**
Технологичность производства — применимость планарной технологии	**	**	**
Эксплуатационная надежность — работа на отказ более 10^5 ч	***	***	***

* Достигнута.
 ** Достижима после доработки и доводки технологии.
 *** Труднодостижима.

Ограничимся изложенным, полагая совокупность приведенных данных однозначно обосновывающей целесообразность концентрации усилий разработчиков во всех технологически развитых странах на преодолении значительных технологических трудностей, с которыми связано воспроизводимое выращивание концентрированных лазерных монокристаллических сред, включая эпитаксиальные, и изготовление из них миниатюрных лазерных элементов, в том числе в интегрально-оптическом исполнении.

Одновременно укажем на недавно выявленную [70] возможность генерации светового излучения непосредственно в оптических волокнах, выполненных из стекол на основе кристаллов ультрафосфатов редкоземельных элементов, в отличие от генерации в блоках стекол типа КНФС. Эти работы также требуют безусловного развития ввиду предварительного характера неоптимизированных результатов.

7.9. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СРЕДЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТОТЫ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Как известно из теории лазеров и нелинейной оптики [107, 115—119], преобразование частоты лазерного излучения может быть осуществлено в среде, находящейся в любом из агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном, при наличии достаточной эффективной квадратичной или кубичной нелинейности, проявляющейся в мощных световых пучках с напряженностью электрического поля выше 10^8 В/м. Такие поля сравнимы с величиной собственных электрических полей в молекулах и кристаллических структурах.

Физические причины, приводящие к оптической нелинейности диэлектриков и полупроводников, можно объяснять в различных аспектах. Уже из простейших представлений об электронной упругой поляризации следует, что в сильном электрическом поле поляризуемость $\alpha_{эл}$ возрастает. Из уравнения Клаузиуса—Мосотти следует, что по этой причине должен возрастать оптический коэффициент преломления n (и соответственно оптический вклад в диэлектрическую проницаемость $\epsilon_{эл} = n^2$). Действительно, в любом прозрачном диэлектрике наблюдается самофокусировка лазерного луча (рис. 7.12), что используется в технике, а в ряде случаев приводит к лазерному пробою.

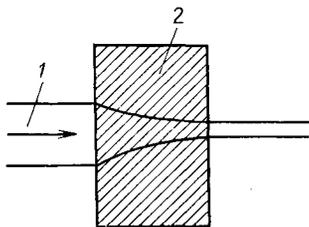


Рис. 7.12. Самофокусировка светового пучка, обусловленная фоторефракцией:

1 — луч; 2 — диэлектрик

В модели ангармонического осциллятора упоминался вопрос о генерации высших гармоник, интенсивность кото-

рых, кроме величины электрического возбуждающего поля, определяется также коэффициентом ангармоничности. С микроскопической точки зрения оптическая нелинейность может быть следствием нескольких элементарных взаимодействий — фотон-фононных, фотон-магнонных и фотон-фотонных. Первый из этих механизмов, например, обусловлен тем, что в сильном электромагнитном поле за счет электрострикции возникает механическое давление, пропорциональное квадрату напряженности поля. Механическое воздействие изменяет оптический коэффициент преломления света в веществе, т. е. происходит самовоздействие световой волны через электрострикцию. В динамическом режиме этот процесс можно представить как генерацию упругой волны, модулирующей коэффициент оптического преломления вещества.

Таким образом, в основе всех нелинейных оптических явлений лежит взаимодействие с веществом высокоинтенсивных электромагнитных полей излучения оптического диапазона. Во всех случаях речь идет об отклике вещества на взаимодействие с излучением, как обуславливающее изменение характеристик излучения (амплитуды, фазы, частоты), так и позволяющие получить уникальную информацию о характеристиках материальной среды. В сильных световых полях поляризация среды P является нелинейной функцией электрического поля E , и ее можно представить в виде степенного ряда:

$$\epsilon_0^{-1} P = \chi_2 E + \chi_3 E^2 + \chi_4 E^3 + \dots, \quad \text{или} \quad P = P_{\text{л}} + P_{\text{нл}}, \quad (7.29)$$

где χ_n — диэлектрическая восприимчивость среды ($n=2, 3, 4, \dots$ характеризует ранг тензора, описывающего соответствующий эффект взаимодействия); $P_{\text{л}}$ — линейная поляризованность; $P_{\text{нл}}$ — суммарная нелинейная поляризованность. Из сказанного следует, что в нелинейной оптике имеет место нарушения принципа суперпозиции — независимого распространения различных световых волн в материальной среде, наблюдаемого при малых напряженностях световых полей.

Сводка основных пассивных нелинейных оптических процессов, характеризующих действительными значениями восприимчивости среды, дана в табл. 7.19.

Из 12 видов процессов, приведенных в табл. 7.19, процессы 3—8 могут протекать лишь в нецентросимметричных средах, и их интенсивность в существенной мере обусловлена величиной квадратичной нелинейной восприимчивости соответствующей среды. Процессы 9—12 могут протекать во всех средах, включая центросимметричные, но, как правило (за отдельными исключениями), значительно уступают по энергетической эффективности первой группе процессов. В силу тензорного характера оптической нелинейности симметрия конкретной оптически нелинейной среды, в первую очередь нецентросимметричной с квадратичной нелинейностью, обуславливает выбор оптимальных направлений прохождения соответствующего процесса относительно кристаллофизической системы координат.

Таблица 7.19. Основные пассивные нелинейные оптические явления ($\omega=0$ указывает на наличие однородного электрического поля)

№ п/п	Частота взаимодействующих полей	Частота полей, генерируемых поляризацией среды	Восприимчивость	Процесс
1	ω_1	Нет	$0(\epsilon=1)$	Распространение в вакууме
2	ω_1	ω_1	$\chi^{(1)}(\omega_1; \omega_1)$	Линейная дисперсия
3	ω_1, ω_2	$\omega_3[\omega_3=\omega_1+\omega_2]$	$\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	Генерация суммовой частоты
4	ω_1	$\omega_3[\omega_3=2\omega_1]$	$\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_1)$	Генерация второй гармоники
5	$\omega_1, 0$	ω_1	$\chi^2(\omega_1; \omega_1, 0)$	Линейный электрооптический эффект — эффект Поккельса
6	ω_1	$\omega_2, \omega_3[\omega_1=\omega_2+\omega_3]$	$\chi^{(2)}(\omega_2; -\omega_3, \omega_1)$	Генерация разностной частоты
7	ω_1	$\omega_2[\omega_1=2\omega_2]$	$\chi^{(2)}(\omega_2; -\omega_2, \omega_1)$	Вырожденная генерация разностной частоты
8	ω_1	0	$\chi^{(2)}(0; -\omega_1, \omega_1)$	Обратный электрооптический эффект (оптическое выпрямление)
9	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	$\omega_4[\omega_4=\omega_1+\omega_2+\omega_3]$	$\chi^{(3)}(\omega_4; \omega_1, \omega_1, \omega_1)$	Генерация третьей гармоники
10	ω_1, ω_2	$\omega_1, \omega_4[\omega_1+\omega_2=\omega_3+\omega_4]$	$\chi^{(3)}(\omega_3; -\omega_4, \omega_1, \omega_2), \chi^{(3)}(\omega_4; -\omega_3, \omega_1, \omega_2),$	Четырехволновые процессы генерации разностных частот
	ω_1	$\omega_2, \omega_3, \omega_4[\omega_1=\omega_2+\omega_3+\omega_4]$	$\chi^{(3)}(\omega_2; -\omega_3, -\omega_4, \omega_1)$	
11	ω_1	ω_1	$\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_1, -\omega_1, \omega_1)$	Обусловленное изменением показателя преломления
12	ω_1	ω_1	$\chi^{(3)}(\omega_1, 0, 0, \omega_1)$	Квадратичный электрооптический эффект — эффект Керра

Практически используются в приборах и устройствах нелинейной оптики преимущественно процессы 3, 4 и 6, оценка которых будет произведена ниже, процессам 5 и 12 посвящены § 7.3—7.5. Детальное рассмотрение совокупности перечисленных вопросов проведено в монографиях [108, 115, 116, 119].

Переходим к критериям отбора нелинейных оптических материалов, используемых в качестве рабочих тел устройств генерации второй гармоники, суммовых и разностных частот, а также плавного параметрического преобразования частоты излучения накачки. При прочих равных условиях основным требованием к кристаллу (текстуре) является наличие в нем направлений, по которым имеет место равенство скоростей распространения взаимодействующих излучений, так называемых направлений синхронизма. При отсутствии в среде направления синхронизма (вследствие не-

соответствия ее дисперсионных характеристик заданным условиям) эффективная длина взаимодействия, квадрату которой пропорционален выход преобразованного излучения, ограничена длиной когерентности, которая даже при экстремально высоких значениях $\chi^{(2)}$ не превышает нескольких десятков микрометров.

При наличии направления синхронизма (особенно не критичного 90-градусного) накопление эффекта взаимодействия реализуется по всей располагаемой длине и апертуре нелинейного кристалла (текстуры), что позволяет (в пределе) обеспечивать полное преобразование излучения накачки или сигнала в излучение заданной частоты. Эффективность процессов нелинейного преобразования частоты возрастает при увеличении эффективной компоненты тензора квадратичной восприимчивости $\chi_{klm}^{\text{эф}}$ и ограничивается теплофизическими параметрами нелинейной среды, определяющими энергетичеку накачки и преобразования. Большое значение имеет также величина оптических потерь в материале на рабочих длинах волн, составляющая $\exp[-(\alpha_2/2 + \alpha_1)l]$, где α_1 и α_2 представляют потери на единицу длины на частоте основной и второй гармоник. Так, при длине 1 см и потерях α_1 , α_2 , равных $0,025 \text{ см}^{-1}$ и $0,05 \text{ см}^{-1}$ соответственно, эффективность генерации второй гармоники уменьшается на 5%, а при длине взаимодействия 5 см — уже на 23%.

В оксидных материалах в «окне прозрачности» добиваются значений $\alpha \geq 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, тогда как у халькогенидов, как правило, $\alpha \geq 1 \text{ см}^{-1}$; у некоторых смешанных фторидов в ИК-диапазоне $\alpha \geq 0,1$. Для оценки реальной трудности нахождения материала, обладающего совокупностью требуемых характеристик, укажем, что, по данным Байера, из 13 000 рассмотренных ацентрических кристаллов было выявлено около 700, или 5%, оптически одноосных и могущих обладать направлениями синхронизма. Менее чем у 200 из них величина оптической нелинейности достигала значения χ_{36} для KDP, и совсем небольшое число материалов можно было вырастить в виде кристаллов оптического качества и размеров, позволяющих провести их количественное исследование (табл. 7.20 и 7.21).

Руководствуясь данными табл. 7.20 и 7.21 при выборе материала для конкретных применений, необходимо иметь в виду их относительный характер, что требует в каждом случае дополнительного анализа, учитывающего, в частности, особенности режимов эксплуатации устройств. Кроме перечисленных «пассивных» нелинейных оптических явлений в веществе могут проходить и так называемые активные нелинейные оптические процессы. К ним относятся, например, процессы многофотонного поглощения, вынужденного рассеяния Мандельштама—Бриллюэна, вынужденного комбинационного рассеяния света и некоторые другие. Физической основой этих процессов является то обстоятельство, что вблизи резонансных частот взаимодействия восприимчивости приобретают комплексный характер. Детальное рассмотрение всей со-

Таблица 7.20. Сравнительные характеристики кристаллов, используемых для генерации второй гармоники излучения лазеров на неодиме;

Характеристика	Дигидрофосфат калия (KDP) KH_2PO_4	Дигидроарсенат цезия (CDA) CsH_2AsO_4	Иодат лития (ИЛ) LiIO_3	Ниобат лития (ЛН) LiNbO_3	Кальций-титанил фосфат (*АТФ) KTiOPO_4	Ниобат бария-натрия (БНН) $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{14}$
Диапазон прозрачности, мкм	0,2—1,1	0,23—1,1	0,31—4,5	0,35—4,5	0,35—4,5	0,4—4,5
Эффективная нелинейность, усл. ед.	1,0	0,96	13	13	15	35
Угловая ширина синхронизма, мрад·см	1,0	70*	0,6	50*	30	50*
Температурная ширина синхронизма, °С·см	1,5	5,8*	100	0,7*	25	0,5*
Температура не критичного 90-градусного синхронизма, °С	—	40—50	—	40—170	—	70—80
Лазерная прочность на $\lambda = 1,06$ мкм при $\tau_{\text{имп}} = 10$ нс, МВт/см ²	≥ 500	≥ 300	≥ 60	≤ 200	≥ 700	≤ 10
Поглощение на $\lambda = 1,06$ мкм, см ⁻¹	0,03	0,95	0,006	0,02	0,01	0,05
Номинальная интенсивность излучения накачки, МВт/см ²	100	100	10—20	10—20	40—100	10
Фоторефракция на $\lambda = 0,53$ мкм	Нет	Нет	Нет	Есть	Нет	Слабая
Теплопроводность, Вт/(см·°С)	0,03	0,015	0,04	0,04	0,03	0,035
Сечение кристаллов, см, не более	15×15	4×4	4×4	4×4	2×2	0,5×0,5
Длина кристаллов, см, не более	30	10	5	10	3,5	0,5—1,0

* Для не критичного 90-градусного синхронизма.

вокупности перечисленных вопросов проводится в монографиях по нелинейной оптике [115, 116] и в особенности — по нелинейной спектроскопии [120].

Перейдем к рассмотрению основных применений нецентросимметричных диэлектриков в нелинейной оптике, преимущественно относящихся к области дискретного и непрерывного (плавного-параметрического) преобразования частоты излучения лазеров. Исторически это направление начало быстро развиваться после выявления Франкеном с сотрудниками генерации второй гармоники от излучения лазера на рубине в кристаллическом кварце в 1961 г. и предсказания Р. В. Хохловым и С. А. Ахмановым в 1962 г. возможности параметрической перестройки частоты излучения лазе-

ра в кристалле KDP, осуществленной ими же с сотрудниками в 1965 г.

В настоящее время использование процессов генерации второй гармоники, суммовых и разностных частот, т. е. процессов 3, 4, 6 (см. табл. 7.19) параметрической генерации света, позволило (особенно в связи с появлением задающих лазеров на красителях, перекрывающих основную часть видимого и ближнего ИК-диапазонов) обеспечить генерацию когерентного излучения с перестройкой длины волны в интервале от границы воздушного УФ 190 нм до 25 мкм в ИК-диапазоне. При этом в отдельных случаях, правда с малыми квантовыми выходами, получено вакуумное УФ-излучение с $\lambda = 382 \text{ \AA}$ и субмиллиметровое — с $\lambda \leq 1 \text{ мм}$. Таким образом, методы нелинейной оптики позволили осуществить практически непрерывное «заселение» всего частотного диапазона электромагнитного излучения — от глубокого вакуумного УФ до сверхдлинного ИК-, смыкающегося с микроволновым. Это обстоятельство в сочетании с достижениями нелинейной оптики сверхкоротких световых импульсов [120] открыло новые горизонты перед спектроскопией как методом глубокого изучения тончайших особенностей строения вещества, в том числе в динамике сверхбыстрых процессов, например элементарных актов фотосинтеза.

Генерация гармоник, суммовых и разностных частот лазерного излучения. В течение последнего десятилетия развитие лазерной техники вышло на своеобразное плато насыщения — произошел отбор активных материалов, обладающих оптимальными характеристиками, «устоялись» конструктивные варианты основных узлов и компоновки лазерных систем в зависимости от их назначения. Это сопровождалось аналогичными процессами селекции нелинейных оптических материалов и изготавливаемых из них компонентов лазеров.

В связи с тем, что наибольшее распространение в качестве «рабочих» и задающих генераторов получили твердотельные лазеры с активными элементами из алюмоиттриевого граната и отчасти алюмината иттрия с неодимом, генерирующие когерентное излучение в диапазоне 1,06 мкм, а также лазерные стекла с неодимом, работающие практически в той же спектральной области, но с большей энергией в импульсе и меньшей частотой следования, основное внимание уделим элементам преобразования частоты излучения этих генераторов.

Преобразователи частоты наиболее широко используются для генерации второй гармоники с $\lambda = 0,53 \text{ мкм}$. Приборы такого типа находят самое разнообразное применение. Наибольшее распространение получили лазеры с преобразователями, работающие в так называемом частотном или квазинепрерывном режиме с частотой следования импульсов от 5—10 Гц до 5—25 кГц. Средняя мощность излучения задающих генераторов в этих режимах может изменяться от долей ватта до десятков и редко — сотен ватт, а коэффициент преобразования во вторую гармонику составляет от 20

Таблица 7.21. Сравнительные характеристики кристаллов, используемых

Характеристика	Иодат лития (ИЛ) LiIO_3	Нобат лития (ЛН) LiNbO_3	Прустит Ag_3AsS_3
Диапазон прозрачности, мкм	0,31—4,5	0,35—4,5	0,60—13
Показатели преломления:			
n_o	1,85	2,24	2,76
n_e	1,72	2,16	2,54
Двулучепреломление Δn	-0,13	-0,08	-0,22
Эффективная нелинейность, усл. ед.	0,2	0,4	0,9
Лазерная прочность на $\lambda_{\text{нак}}$ (мкм), МВт/см ²	60—100	50—200	12—30
Эффективность преобразования при $P_{\text{нак}} = 1$ МВт/см ²	0,69	0,69	1,06
Возможный диапазон перестройки, мкм	0,9—3,5	0,9—8,5	1,2—11

до 70%. При предельной оптимизации параметров всего тракта преобразования в моноимпульсном режиме достижим коэффициент преобразования до 80%. Излучение гармоник «частотных» лазеров на неодиме может использоваться как эффективное излучение накачки лазеров на красителях, обладающих широкими перестроечными характеристиками (в пределе 0,35—1,0 мкм), с последующим удвоением частоты их излучения. Для накачки коротковолновых лазеров на красителях необходимо использовать фотоны уже не второй гармоники, а более высокоэнергетичные фотоны третьей и четвертой гармоник неодимовых лазеров (соответственно $\lambda_{2,3,4} = 532, 355$ и 266 нм). Во всех рассмотренных случаях используется преимущественно «внешнее», или внерезонаторное, преобразование, когда преобразующий элемент устанавливается в оптическом тракте системы после выхода излучения из резонатора лазера или усилителя.

Для изготовления преобразователей частоты на $\lambda = 0,53$ мкм используются в основном кристаллы, перечисленные в табл. 7.21. Наибольшее применение находят сравнительно недорогие (благодаря отработанной технологии) кристаллы KDP, DKDP, CDA, DCDA, обладающие к тому же высокой лучевой прочностью, а два последних — и весьма широким температурным и угловым нечувствительным синхронизмом [20, 21, 70, 154, 156].

В первых двух кристаллах из этого перечня относительно легко реализуются большие апертуры элементов преобразователей, требующиеся для некоторых рассматриваемых ниже применений. Однако все кристаллы этой группы обладают малой твердостью, хрупки и водорастворимы, что требует герметизации кристаллических элементов в иммерсионной жидкости или применения просветляющих покрытий (для уменьшения френелевских потерь) при герметизации в газонаполненном корпусе с оптическими «окнами». Для реализации нечувствительного 90-градусного синхронизма эти кри-

в ИК-диапазоне для параметрической генерации света и т. п.

Тиогаллат серебра AgGaS_2	Селенид кадмия CdSe	Тиогаллат ртути HgGa_2S_4	Селеноарсенид таллия Tl_3AsSe_3	Теллур Te
0,60—13	0,75—25	0,60—15	1,2—18	4—25
2,42	2,45	2,50	3,34	6,25
2,36	2,47	2,45	3,15	4,80
-0,05	+0,02	-0,05	-0,18	-1,45
1,0	2,6	5,0	5,0	400
12—25	50	15—25	30	10—20
1,06	1,83	1,06	1,83	5,3
0,04	0,05	0,10	0,02	0,18
1,2—12	2,0—20	1,2—13	2,0—15	6—20

сталлы нуждаются в термостатировании с точностью до $0,2^\circ \text{C}$, несколько меньшей в случае арсенатов. Основными недостатками кристаллов типа КДР являются их относительно плохие теплофизические характеристики, несколько ограничивающие среднюю мощность проходящего излучения, хотя именно у них получены рекордные параметры в режиме моноимпульсов.

В табл. 7.22 приведены в качестве примера параметры одной группы преобразователей частоты на кристаллах типа КДР. Вторая гармоника генерировалась в направлении синхронизма. Третья гармоника генерировалась смещением излучения второй гармоники и основного в соответственно ориентированном кристалле: четвертая получалась удвоением второй гармоники. Таким образом, здесь сталкиваемся с каскадным преобразованием частоты — приемом общего характера.

Данные табл. 7.22, полученные в ходе обработки прототипной установки лазерного термоядерного синтеза (ЛТЯС) «Аргус» в 1982 г. [121], существенно улучшились при изменении масштаба эксперимента к 1986 г., когда на японской установке «Гекко XII» [70] в каждом из 12 пучков в оконечном преобразователе из кристалла КДР, выставленном по синхронизму типа II, при апертуре 38 см была достигнута мощность второй гармоники с $\lambda = 0,527 \text{ мкм}$ в 30 ТВт при энергии 18 кДж. Таким образом, при рекордной импульсной плотности энергии в 5 Дж/см^2 было достигнуто давление на дейтерий-тритиевой мишени в $2 \cdot 10^2 \text{ ТПа}$, обеспечивающее повышение плотности мишени с $0,6 \text{ г/см}^3$ на $\lambda = 1,054 \text{ мкм}$ (задающий генератор на $\text{YLiF}_4 : \text{Nd}$) до 2 г/см^3 на $\lambda = 0,527 \text{ мкм}$. КПД преобразования лазерного излучения при столь высокой энергонапряженности составил 70%. При использовании для преобразования частоты кристаллов высокозамещенного DKDP удалось добиться 95-процентной конверсии во вторую гармонику [70]. При продолжении экспериментов с обжатием мишени излучением пре-

Таблица 7.22. Параметры преобразования частоты излучения генератора «Аргус» в элементах из КДР

Параметр	Длина волны преобразованного излучения, нм		
	532 (2-я гармоника)	355 (3-я гармоника)	266 (4-я гармоника)
Эффективность преобразования, %:			
на «просветленных» элементах	89	76	70
на «чистых» элементах	83	55	51
Наибольшая полученная энергия, Дж	346	41	50
Мощность выходного излучения, ГВт	495	68	83

Примечание. По данным 1987 г. *, при апертуре лазерного луча 90 см эффективность преобразования в случае использования кристаллов КДР достигает 70–80%, а ДКДР — 95% (532 нм).

* Eimerl D. Electrooptic, Linear and Nonlinear Optical Properties of КДР and its Isomorphs//Ferroelectrics. — 1987. Vol. 72. — P. 95–139.

тый и четвертой гармоник ожидается существенное приближение к порогу Лоусона вплоть до его достижения. Это делает рассматриваемый вариант лазерного термоядерного синтеза достаточно конкурентоспособным по сравнению, например, с модернизируемыми «Токамаками». К рассматриваемому классу установок с дискретным преобразованием частоты излучения лазеров на стекле с неодимом в кристаллах КДР относятся в США «Новетта» и «Нова», на которой запланирована выходная энергия в 100 кДж [121], в Японии — «Гекко XII», в СССР — «Дельфин» и «Прогресс» [112], на котором расчетная степень обжатия мишени составляет 200 при энергокладе 0,2 Дж/нм.

Безусловно, работы в данном направлении будут продолжаться, требуя создания новых оптических нелинейных и активных лазерных материалов с повышенной лучевой прочностью и лучшими теплофизическими характеристиками, необходимыми для обеспечения эксплуатационного ресурса.

Значительного повышения эффективности обжатия соответственно при уменьшении длины волны излучения можно добиться, с одной стороны, за счет большей степени поглощения греющей энергии, большего абляционного давления («сдирающего» оболочку мишени) и уменьшения концентрации и нагрева горячих электронов, с другой — при одновременном использовании успешно развиваемого обращения волнового фронта (ОВФ) [122]. ОВФ методом четырехволнового смешения использует кубичную нелинейность, присущую всем центросимметричным средам, например сероуглероду. ОВФ необходимо для самокомпенсации искажений изображения (в частности, профиля лазерного пучка) в световоде и компенсации временного расплывания импульсов в среде с дисперсией. Эти особенности ОВФ оказываются предельно необходимыми и полезными в ЛТЯС, когда с его помощью обеспечивается

автоматическое самонаведение компрессионного аблирующего импульса на мишень. Если импульс маломощного вспомогательного лазера освещает мишень, он отражается и попадает в апертуру мощного лазера (усилительного каскада) с устройством ОВФ. Обращенная волна усиливается, снимая запасенную энергию, причем на обратном проходе компенсируются искажения, связанные как с неоднородностями усилителя, так и с несовершенством изготовления и фокусировки юстирующей системы. В результате излучение доставляется на мишень невозмущенным; и при достаточно широком пучке вспомогательного лазера нет необходимости знать заранее положение мишени — требуется лишь, чтобы освещенная мишень находилась в пределах угла видения ОВФ-системы. ОВФ-самонаведение полезно и в фотолитографии.

Каскадный принцип генерации четвертой гармоники излучения лазера на неодиме удвоением частоты второй гармоники является перспективным и при создании технологических установок для УФ-литографии на $\lambda = 266$ нм [123], обеспечивающей значительное повышение плотности интеграции в производстве полупроводниковых СБИС и микропроцессоров. Генерация второй гармоники от плавно перестраиваемого излучения лазеров на красителях позволяет перекрыть практически весь воздушный УФ-диапазон.

Важным видом преобразователя для генерации второй гармоники являются приборы не импульсного, а непрерывного типа. В качестве элементов преобразователей этих устройств могут быть использованы кристаллы барий-натрий ниобата (БНН), калийтитанилфосфата (КТР), иодата лития, сводка основных характеристик которых применительно к непрерывной генерации второй гармоники в сопоставлении с характеристиками других наиболее употребительных оптических нелинейных кристаллов дается в табл. 7.23.

При всей условности сопоставления «непрерывных» преобразователей с учетом их прочностных характеристик в импульсном режиме и теплопроводности оно представляется правомерным для оценки относительной эффективности различных испытываемых материалов. Практически достигнутые мощности непрерывного зеленого излучения второй гармоники колеблются от сотен милливольт до 25 Вт в случае КТР, однако при большем интегральном КПД и существенно меньших габаритах, чем у ионных лазеров на аргоне или на парах меди. Относительно наилучшим из трех «кандидатов» в преобразователи-излучатели непрерывного режима по сумме характеристик является технологически трудный кристалл КТР, поскольку возможности более давно изучающихся кристаллов БНН и ИЛ практически исчерпаны. Отметим также большую перспективность бета-бората бария [70]. Одним из наиболее интересных ожидаемых применений «зеленых» непрерывных излучателей (по литературным данным), вероятно, явится их использование в системах формирования оптических архивных ЗУ и записи видеодисков или кассет для массово выпускаемых в пос-

Таблица 7.23. Сравнительные характеристики важнейших оптических нелинейных кристаллов

Кристалл	P на $\lambda=1,06$ мкм, МВт/см ²	K'	K''	K'''
Калий-титанил фосфат (КТР)	700	10	≥ 200	≥ 200
Ниобат бария-натрия (БНН)	50—100	20	20	≤ 10
Йодат лития (ИЛ)	60—100	1,0	1,0	1,0
Ниобат лития (ЛН)	100—200	5	35	Нет
Дейтероарсенат цезия (DCDA)	≥ 300	0,25	2,25	»
Дейтерофосфат калия (DKDP)	≥ 500	0,25	6,25	»
Тиогаллат серебра (СТГ)	~ 50	11	11	»

Примечание. $K'=A$ — коэффициент нелинейно-оптического качества, равный (по Робинсону) $d^2_{эф}/n^2_{эф}$ в ед. СИ с опусканием множителя; $K''=AP^2$ — коэффициент нелинейно-оптического качества в импульсном режиме при $\tau_{имп} \leq 10$ нс; P — порог разрушения; $K'''=AP^2\kappa$ — нормированный коэффициент нелинейно-оптического качества в непрерывном режиме излучения; κ — коэффициент теплопроводности

ледние годы видео-аудиоприставок с цифровой записью к цветным телевизорам со стерео- или квадрофоническим звучанием.

Необходимо также указать на то, что при непрерывном удвоении частоты излучения лазера для повышения коэффициента преобразования (в принципе достигающего 100%) используется преимущественно режим внутриврезонаторной генерации второй гармоники. Это, в свою очередь, ограничивает величину потерь, вносимых в резонатор помещенным внутрь него преобразователем частоты, верхним значением 0,01, что требует обеспечения весьма высокого оптического совершенства кристаллического элемента и просветляющих покрытий в сочетании с достаточной лучевой прочностью.

Параметрическая генерация света является одним из частных случаев плавного нелинейно-оптического преобразования спектра вынужденного излучения путем его вторичной генерации в резонаторе, содержащем соответствующую нелинейную среду [115—119]. К числу наиболее распространенных систем такого типа относятся комбинационные лазеры. Они генерируют излучение с частотами $\nu_r = \nu_n + k\nu_{кол}$, где ν_n — частота излучения накачки; $\nu_{кол}$ — частоты собственных колебаний среды, на которых происходит комбинационное рассеяние света; k — целое число.

Одним из наиболее представительных примеров комбинационных лазеров могут служить полупроводниковые лазеры с переворотом спина, обеспечивающие плавную перестройку частоты в среднем ИК-диапазоне (5—15 мкм). Перестройку осуществляют, управляя напряженностью внешнего поля, вызывающей сдвиг рабочих уровней лазера.

В параметрическом генераторе света (ПГС) происходит превращение энергии кванта накачки в два меньших по энергии кванта, частоты которых определяются условиями $k_n = k_r + k_{хол}$; $\nu_n = \nu_r + \nu_{хол}$, где $\nu_{хол}$ — частота «холостого» сигнала. Плавная перестройка ν_r ПГС обусловлена изменением условий синхронизма при повороте нелинейного кристалла либо изменении его показателя преломления под действием температуры, давления и т. п. Разработанные ПГС обеспечивают перестройку частоты вынужденного излучения во всем видимом и ИК-диапазонах спектра. Хотя такие генераторы не всегда дают оптимальное решение задачи перестройки, которое, как правило, требует управляемого изменения частоты задающего генератора (проще всего осуществляемого в лазере на красителях), они тем не менее являются одним из наиболее интенсивно и успешно разрабатываемых направлений в этой практически важной области лазерной техники. Сводка основных возможностей перестройки излучения с помощью параметрической генерации приводится в табл. 7.24, составленной по данным текущей периодики.

Как следует из табл. 7.24, метод параметрической генерации эффективно используется в технике плавного изменения частоты излучения основных практически эксплуатируемых твердотельных лазеров. Резервами метода являются новые нелинейные рабочие среды с большей оптической нелинейностью и лучшими теплофизическими характеристиками, чем существующие, задача изыскания которых и совершенствования технологии получения оптически совершенных монокристаллов продолжает оставаться высокоактуальной.

В числе схем, осуществляющих плавную перестройку частоты излучения лазеров, необходимо кратко упомянуть об устройствах электронного управления частотой, исключаящих какие-либо механические перемещения регулирующих элементов. К ним относятся акустооптические фильтры. Характеристики пропускания их управляются изменением частоты ВЧ-генератора, напряжение с которого подается на пьезопреобразователь светозвукопровода фильтра.

Более быстродействующими дисперсионными элементами, используемыми для перестройки резонатора лазера, являются электрооптические фильтры. В них скорость перестройки достигает десятков нанометров за микросекунду, при диапазоне перестройки в десятки нанометров на киловольт управляющего напряжения. Недостатком подобных фильтров являются их меньшая селективность и большая термочувствительность, обусловленная, в частности, термооптическими искажениями, возникающими в электрооптических элементах при воздействии управляющих полей.

Использование электрооптических интерференционно-поляризационных фильтров позволило также реализовать бистабильную перестройку излучения лазеров на красителях, что дополнительно облегчает осуществление в оптическом диапазоне ряда операций, используемых в традиционной электронике.

Т а б л и ц а 7.24. Сравнительные характеристики важнейших параметрических генераторов света

Генератор накачки	Длина волны накачки, мкм	Нелинейный кристалл	Механизм перестройки излучения	Диапазон перестройки излучения, мкм
АИГ+неодим (ЧГ)	0,266	Дигидрофосфат калия	Температурный	0,42—0,73
Рубин (ВГ)	0,347	Иодат лития	Угловой	0,41—2,1
АИГ+неодим (ВГ)	0,53	Ниобат лития	Температурный	0,68—0,77
Стекло+неодим (ВГ)	0,53	Дигидрофосфат калия	Угловой	0,96—1,18
То же	0,53	Ниобат калия	»	0,68—2,35
АИГ+неодим (ВГ)	0,53	Дидейтероарсенат цезия	Температурный	0,85—1,4
АИГ+неодим (ВГ _{непр})	0,55	Ниобат бария-натрия	»	0,98—1,06
Лазер на красителе	0,66	Ниобат лития	»	0,9—2,0
То же	0,47—0,65	То же	»	0,55—3,65
Рубин	0,69	»	Электрооптический+угловой	1,05—2,05
АИГ+неодим	1,06	»	Угловой	1,4—4,4
АИГ+неодим	1,06	Прустит	»	1,22—8,5
АИГ+неодим	1,08	Ниобат лития	Температурный	1,08—2,7
АИГ+неодим	1,32	Селенид кадмия	Угловой	2,2; 8—10,4
Флюорит+диспрозий	2,36	То же	»	2,8—3,4; 9—13,7

Примечание. ВГ — вторая гармоника; ТГ — третья гармоника; ЧГ — четвертая гармоника.

В числе интенсивно развивающихся за последние пятнадцать лет направлений применения лазеров, обусловленных уникальными возможностями перестройки их частоты за ультракороткие промежутки времени при достижении огромных плотностей мощности, необходимо назвать в первую очередь нелинейную спектроскопию [120]. По существу, появление нелинейной спектроскопии в отличие от классической, изучающей дисперсию нелинейных восприимчивостей вещества, позволило существенно увеличить объем получаемой информации о тончайших деталях строения вещества при одновременном получении принципиально новых сведений, недоступных при проведении исследований классическими методами. В частности, это относится к протеканию в конденсированной среде разнообразных процессов с участием экситонов и (или) поляритонов, открывающих перспективы создания генераторов нового типа для труднодоступных обычными методами диапазонов длин волн (например, вблизи 16 мкм, представляющих большой интерес для техники разделения изотопов).

Значительный прогресс достигнут в области генерации и измерения сверхкоротких световых импульсов (длительностью 10^{-11} —

10^{-13} с) и их применения к физике, химии и биологии [98, 111]. В интересующем нас аспекте отметим такие результаты, как генерацию пикосекундных импульсов лазерами на центрах окраски в щелочно-галоидных кристаллах, синхронно накачиваемых второй гармоникой лазера на алюмоиттриевом гранате и фосфатном стекле с неодимом. Усовершенствование этих лазеров, обеспечивающее устойчивое получение хорошо воспроизводимых импульсов с длительностью от $3 \cdot 10^{-11}$ до $3 \cdot 10^{-12}$ с, позволило создавать на их основе пикосекундные источники, перекрывающие диапазон длин волн 0,5—10 мкм и далее. В свою очередь, наличие подобных источников позволило провести невозможные ранее исследования пикосекундных релаксационных процессов химии и биологии. В частности, биологические исследования дали весьма обнадеживающие результаты при проникновении в элементарные этапы многостадийного процесса фотосинтеза.

Особого внимания заслуживают полученные в последние годы результаты экспериментальных исследований оптической нелинейности в органических кристаллах [98, 124, 125]. Они выявили наличие у программно-синтезированных (в результате своеобразного «химического дизайна» органических кристаллов) аномально высокой квадратичной и кубической нелинейности. Это иллюстрируется табл. 7.25.

Все квадратичные характеристики выражены относительно значений d , d^2/n^3 и r для ниобата лития, принятых за единицу ($d_{31} = 14,2 \cdot 10^{-9}$ СГС и $r_{33} = 32,2$ пм/В); χ_{hlmn} — кубическая восприимчивость параллельно полимерным цепям кристаллов полидиацетилена по отношению к χ_{blmn} GaAs ($12 \cdot 10^{-12}$ СГС).

Основными требованиями, предъявляемыми к органическим нелинейным материалам, помимо обычных желаемых высокой нелинейной оптической поляризуемости и малых оптических потерь являются предельно ограниченное число рассеивающих дефектов в объеме и на поверхности и максимальное ориентационное упо-

Таблица 7.25. Сравнительная эффективность органических полимерных и молекулярных кристаллов

Характеристика	ПОМ	МАП	МНА	МНА	НПП	ПТС	ТСДУ
d — относительный эффективный коэффициент квадратичной нелинейности	1,6	2,8	3,2	4,8	5		
$d^2/n^3 \cdot K \cdot A$ — коэффициент нелинейно-оптического качества	3,3	15	18	45	50		
r — относительный эффективный электрооптический коэффициент	0,16		0,52	8,4	8		
$\chi^{(3)}$ — относительная кубичная восприимчивость						13	3,5

Примечание. ПОМ — 3-метил-4-нитропиридин-1-оксид; МАП — метил-(2,4-динитрофенил-аминопропаноат); МНА — метанитроанилин; МНА — 2-метил-4-нитроанилин; НПП — *N*-(4-нитрофенил)-(L)-пролинол; ПТС — полидиацетилен-бис (л-толуолсульфонат) (2,4-гексадин-1,6-диол); ТСДУ — полибисфенилуретан (5,7-додекадин-1,12-диола).

рядочение или, по крайней мере, однородное упорядочение для квадратичных нелинейных восприимчивостей в ацентрических молекулярных кристаллах или кристаллических полимерах.

В случае оптимизации материала с кубичной нелинейностью благоприятно параллельное расположение цепей с сопряженными связями. Тогда полимерный эффект четко проявляется на макроуровне ввиду отсутствия узловых усреднений, а результирующие высокоанизотропные структуры полезны для применений. Сказанное обусловлено тем, что, например, в тонких пленках полидиацетилена возможна топохимическая полимеризация, т. е. переход от молекулярного монокристалла мономера к монокристаллу полимера. Это позволяет на уровне макроскопического кристалла полностью реализовать нелинейный потенциал полимерных микроскопических субъединиц, совершенно уложенных параллельно оптимальному кристаллографическому направлению. При использовании нелинейных органических кристаллов в конкретных конструкциях необходимо учитывать их плохие теплофизические и часто механические свойства, обусловленные малой прочностью межмолекулярных связей. Поэтому, очевидно, предпочтительными являются тонкопленочные волноводные структуры с эффективным теплоотводом через подложку. Относительная эффективность нелинейно-оптического преобразования для волноводного $\eta_{в-в}$ и объемного $\eta_{об}$ оформления [98] имеет вид

$$\eta_{в-в}/\eta_{об} \sim L/\lambda. \quad (7.30)$$

При этом $\eta_{об} \sim \lambda^{-1}LP^{(\omega)}$, а $\eta_{в-в} \sim a^2L^2P^{(\omega)}$, где λ — длина волн излучения накачки; $P^{(\omega)}$ — мощность накачки; L — длина кристалла.

Для случая $L=1$ см и $\lambda=1$ мкм теоретическая величина соотношения (7.30) достигает 10^4 (!). На практике ввиду истощения накачки и сноса в двупреломляющей среде вероятно соотношение порядка 10^2 .

Резюмируя сказанное и данные литературы, можно считать установленным, что в волноводах, сформированных в органических нелинейных средах на сечениях порядка длины волны возбуждающего излучения, возможно поддержание практически одинаковой высокой плотности мощности на больших длинах, не реализуемых при «объемных» взаимодействиях, когда происходит расширение гауссовских пучков. Например, гетеропереходный полупроводниковый лазер создает в волноводе 1×1 мкм плотность мощности 10 МВт/см², обеспечивающую при высоком нелинейно-оптическом качестве материала выполнение им практически всех требующихся технике функций. Вторым преимуществом волноводных конфигураций является возможность использования дисперсии отдельных мод для компенсации эффективной дисперсии рефракции. Иначе — для данной длины волны накачки возможно обеспечить синхронизм подбором управляемых параметров волновода: толщины, показателя преломления слоя и (или) подложки — вместе или независимо. Таким образом, при наличии необходимой технологии в волноводах обеспечивается синхронизация двух за-

данных длин волн легче, чем у объемного монокристалла. В кристалле возникновение синхронизма обусловлено особенностями дисперсии, задаваемыми ориентацией формирующих кристалл молекул с вносимыми ими инкрементами рефракции, тогда как в тонких пленках согласование фаз обеспечивается, о чем говорилось выше, посредством легче контролируемых макроскопических параметров.

Подчеркнем возможность использования технологии Ленгмюра — Блоджетт [97, 98] для получения ацентрических волноводных структур с заданным профилем рефракции. Одновременно укажем, что все сформулированное выше относительно перспективности для интегральной оптики органических кристаллических пленок полностью справедливо и для виртуальных эпитаксиальных систем на основе матриц типа НАБ, НПП и других, перечисленных в табл. 7.17. Эти вопросы будут детальнее рассмотрены в гл. 8.

Глава 8.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

8.1. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ АКТИВНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Базируясь на оценке современного уровня производства, можно выделить следующие особенности в ожидаемом развитии производства элементов и компонентов активных диэлектриков:

возрастание полифункциональности единичных устройств, обеспечивающей уменьшение энергозатрат и массогабаритных характеристик единичных устройств и формируемых из них систем;

повышение степени унификации базовых конструкционных элементов с одновременной последовательной микроминиатюризацией;

обеспечение резкого возрастания надежности и наработки на отказ — в пределе до 10^5 часов работы — при использовании сплошного автоматизированного входного, межоперационного и выходного контроля за гарантированным соблюдением заданных допусков с необходимым превышением показателей, обеспечивающим заданную длительность эксплуатации;

разработка полностью автоматизированных технологических линий, обеспечивающих быструю переналадку на новые типоразмеры изделий (в пределах вилки контролируемых изменений рабочих параметров процессов) и переналадку на новые варианты конструкций;

разработка единичных модулей, комплектующих технологические линии различного назначения;

разработка унифицированных систем управления и контроля, переоснащаемых различными функциональными датчиками, применительно к текущей программе производства;

для обеспечения всех перечисленных выше видов формирования высокой экономичности и безотходности производства — изыскание оптимальных вариантов технологий, в том числе использующих новые физические явления, виды сырья и промежуточных продуктов;

форсирование работ по изысканию новых материалов диэлектроники как для удовлетворения новых запросов, так и для обеспечения более экономичного и надежного функционирования устройств, использующих ранее открытые принципы действия.

Простой перенос процессов планарной технологии полупроводников на производство изделий диэлектроники, очевидно, невозможен: необходима адаптация к конкретным рабочим телам и вариантам конструктивного оформления элементов диэлектрических специализированных устройств. Из технологий, получивших к настоящему времени наибольшее применение, для производства элементов акусто- и электрооптики наиболее близки методы массового производства СБИС и микропроцессоров.

Для производства конденсаторов, резисторов, резонаторов, фильтров, диэлектрических зеркал и т. п. из современного полупроводникового производства могут быть заимствованы процессы, обеспечивающие более совершенную реализацию трех основных стадий технологии:

1. Синтез и подготовка сырья (шихты, мономеров) со строго заданными характеристиками.

2. Получение заготовок диэлектрических материалов для функциональных элементов устройств.

3. Оформление устройств, включающее их установку в герметичный корпус с коммутационными выводами.

Все три группы процессов могут выполняться в автономных моно- или полифункциональных блоках оборудования, соединяемых в автоматические линии с межоперационной передачей полуфабрикатов и заготовок через систему шлюзов, исключающих нежелательное попадание пылинок и других загрязнений из окружающей среды. В подавляющем большинстве случаев процессы должны выполняться в вакууме или контролируемой газовой среде.

Среди операций первой группы выделим как первоочередную задачу обеспечения заданной гранулометрии и жесткой стехиометрии шихтовых материалов для керамики, ситаллов, стекол и монокристаллов различных составов. В цикле возможных решений назовем: распылительную сушку; синтез гранул с нормированными характеристиками состава, размеров и удельной поверхности криохимическими методами, а также методами взрывного распыления — испарения перегретых при высоких давлениях растворов

с прецизионной стехиометрией синтезируемой твердой фазы; вибропомол; химический синтез и суперочистку мономеров-олигомеров — исходных продуктов для последующего получения полимеров-сополимеров-композиатов различного типа; суперочистку исходных материалов для технологий напыления и имплантации.

В числе операций второй группы особую роль играют операции получения основной структуры рабочего элемента, в первую очередь термомеханические. К ним относятся: спекание керамики, в том числе горячее и изостатическое прессование; варка стекол и ситаллов; полимеризация и сополимеризация, в том числе регулярных и стохастических композиатов. Кроме них необходимо выделить операции термополевой обработки — отжига, поляризации пьезокерамики, монокристаллизации монокристаллов, включая механическое раздвойникование сегнетоэластиков и т. п. Особо упомянем совокупность методов выращивания монокристаллов и получения эпитаксиальных структур. Самостоятельную и важную роль играют процессы формирования структур элементов диэлектроники методами напыления диэлектрических слоев, ионной имплантации и гетероэпитаксиального выращивания из растворов в расплавах.

Из числа операций третьей группы выделим: металлизацию — сплошную, включая использование прозрачных электродов; нанесение индивидуальных микроэлектродов и их систем, включая встречно-штыревые преобразователи устройств акустоэлектроники и акустооптики с субмикронным разрешением; прецизионную подгонку размеров активных и пассивных элементов — резисторов, конденсаторов, резонаторов и т. п.; коммутацию, включая оптическую, в случае многоэлементных функциональных компонентов, например преобразователей частоты излучения лазеров и др.; герметизацию в корпусах — при необходимости с иммерсированием, оптическими окнами, выводами, теплоотводами, юстировочными узлами для совмещения с системой (устройством) и т. п. Отметим большую сложность автоматизированного выполнения операций этой группы в связи с необходимостью автоматизации выходного контроля элементов.

Одними из наиболее интенсивно развивающихся направлений научно-технического прогресса электроники являются дальнейшая миниатюризация и повышение плотности интеграции в технологии субмикронной и будущей нанометровой электроники. В настоящее время плотность интеграции достигает $5 \cdot 10^6$ элементов на полупроводниковом кристалле («чипе»). При этом резко возросли трудности, обусловленные проблемой межсоединений (их площадь в современных СБИС почти равна площади кристалла, а энергия, затрачиваемая на перезарядку проводников, составляет 75% всех энергетических потерь). Поэтому обострилась необходимость дальнейшего уменьшения (до нанометров) размеров единичных элементов и потребовался переход к оптической коммутации. Последняя обеспечивает и изменение временного масштаба — дальнейшее повышение быстродействия: длительность единичной

операции составляет в электронике $5 \cdot 10^{-12}$ с, в оптоэлектронике $5 \cdot 10^{-13}$ с, а в оптике 10^{-15} с. В настоящее время при использовании техники сжатия ультракоротких импульсов излучения лазеров достигнуто разрешение в $8 \cdot 10^{-15}$ с, хотя коммутация с подобной быстротой еще не реализована [70, 126].

Одним из наиболее перспективных путей реализации перехода от характерного размера функционального элемента 2—4 мкм к 1—0,5 мкм с последующим достижением 200 нм и менее является УФ-литография сначала воздушного, а потом и ВУФ-диапазона (короче 190 нм). Необходимым условием для перехода к УФ-литографии с программным синтезом топологии СБИС является разработка более эффективных оптических нелинейных кристаллов для преобразования частоты лазеров в УФ- и ВУФ-диапазонах (см. § 7.1), чем ныне используемые дидейтерофосфат калия и пентаборат калия (KDP и KB_5O_8 (KB-5)). Перспективными для этой цели кристаллами являются карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, LiMgAlF_6 , BaV_2O_4 , SrAlF_5 , $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и некоторые другие. Отработка методов фотолитографии с использованием остросфокусированных потоков фотонов или электронов (при разработке фотошаблонов сверхвысокого разрешения также и рентгеновских гамма-квантов) будет сопровождаться дальнейшим совершенствованием технологии интегральной оптики и создаваемых ею системотехнических возможностей.

В настоящее время основным материалом интегральной оптики являются ориентированные монокристаллические пластины ниобата лития, в которых различными методами (диффузией титана, ионной имплантацией, протонированием и др.) создаются оптические волноводы как с резким, так и с плавным изменением рефракции. В сочетании с различными вариантами металлизации, включая встречно-штыревые преобразователи, сконструированы и успешно применяются многие типы электроакустических-электрооптических модуляторов, ответвителей, затворов, бистабильных элементов, трансфокаторов, дефлекторов, управляемых транспарантов, которые по величине управляющих напряжений и энергопотреблений совместимы с коммутирующими и программирующими СБИС и микропроцессорами. Вместе с тем ощущается необходимость как и в дальнейшей миниатюризации, так и в повышении функциональных возможностей имеющегося набора компонентов.

Интересные перспективы в этом направлении открывает быстро идущее совершенствование технологии многослойных структур из мономолекулярных пленок Ленгмюра — Блоджетт [97, 98], а также различных методов эпитаксии. Волноводное распространение света в многослойных структурах с заданным профилем рефракции обеспечивает благодаря высокой плотности световой мощности не только полевое (электрическое и акустическое) управление распространением потоков света, но и чисто оптическое. Следует отметить, что при волноводном распространении света согласование фаз осуществляется легче, чем при распространении

плоских волн в объеме анизотропного кристалла, и можно использовать лазеры намного меньшей мощности.

В настоящее время разрабатываются тонкослойные нелинейные среды, в первую очередь органические, предназначенные для создания интегрально-оптических устройств оптической логики и обработки сигналов наряду с улучшением технико-эксплуатационных характеристик уже используемых материалов. На основе электрооптического модулятора, управляющего интенсивностью потока света, можно создать базовый оптический логический элемент [126]. В этом функциональном элементе оптического процессора содержится меньше элементарных компонентов, чем в полупроводниковом аналоге: на обработку изображений затрачивается меньшее число тактов. Важно отметить, что площадь, занимаемая соединениями в оптическом процессоре, не превышает 7—8% площади подложки, т. е. оказывается на порядок меньше, чем в СБИС.

8.2. КОЭФФИЦИЕНТЫ КАЧЕСТВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Из большого массива данных, характеризующего свойства различных кристаллов, поликристаллов и композитов, можно выбрать такие сочетания параметров, которые позволяют сравнивать различные диэлектрические материалы, используемые в качестве рабочих тел функциональных элементов различных приборов и устройств. Эти параметры могут быть названы коэффициентами качества K_i . Применительно к эксплуатационным требованиям, предъявляемым к конкретным типам устройств, формулируется некоторая совокупность K_i материалов. По определению, параметры K_i весьма специфичны и создание новых типов функциональных устройств требует формулирования новых вариантов K_i , учитывающих измененную специфику эксплуатации диэлектрических элементов устройств.

Коэффициенты качества, используемые для выбора материалов, не заменяют, а только дополняют основные рабочие параметры материалов. Эти коэффициенты не включают в себя важные для практического применения материалов требования: доступность сырья, технологическое обеспечение параметров, обеспечение заданной сохраняемости характеристик при воздействии механико-климатических и радиационно-химических факторов, а также долговременной стабильности параметров устройств. Цель введения K_i — сравнить потенциальные возможности различных материалов по их основному назначению.

Анализ параметров K_i целесообразно начать с рассмотрения сегнетоэлектрических материалов, в которых они существенно изменяются в зависимости от близости к сегнетоэлектрическому ФП. Основной особенностью ФП в конденсированных средах, в том числе и сегнетоэлектрических ФП, является повышение лабильности структуры по отношению к воздействующим полям.

Это способствует снижению управляющих воздействий и уменьшению энергозатрат на управление.

В сегнетоэлектриках обычно диэлектрическая проницаемость велика, а вблизи ФП ϵ достигает 10^4 — 10^5 , что в принципе позволяет во много раз повысить удельную емкость электрических конденсаторов. Однако требования инженерной практики включают также термостабильность конденсаторов, что на первый взгляд не совместимо с законом Кюри — Вейса для $\epsilon(T)$ (см. § 4.2). Компромиссным решением является создание сложных систем сегнетоэлектрических твердых растворов с относительно сглаженным температурным ходом ϵ . Соответствующий коэффициент качества должен связывать величину ϵ , потери $\operatorname{tg} \delta$ и температурный коэффициент ϵ ($K_{\text{конд}} \sim \epsilon / (\operatorname{tg} \delta \cdot \operatorname{TK} \epsilon)$). В зависимости от конкретного применения сегнетоконденсаторов большой удельной емкости параметр $K_{\text{конд}}$ может усложняться.

При условии, когда в сегнетоконденсаторах используется возможность управления емкостью электрическим полем (вариконды, см. § 6.3), в коэффициент качества должны входить нелинейность N и управляющее поле E_y .

Применительно к использованию сегнетоэлектриков в пьезотехнике (см. гл. 5) необходимо вводить несколько коэффициентов качества. Для пьезоприемников в режиме холостого хода чувствительность характеризует $K_{\text{пьезо}} = d/\epsilon$, где d — пьезокоэффициент. Другой параметр $K'_{\text{пьезо}} = d/V \epsilon$ определяет пороговую величину сигнала, принимаемого на фоне электрических шумов схемы при оптимальном согласовании пьезоприемника со входом усилителя. Для пьезоизлучателей коэффициент качества $K''_{\text{пьезо}} = \dot{d}/s$ определяет эффективность излучателя по напряжению, а $K'''_{\text{пьезо}} = k^2/\operatorname{tg} \delta$ (k — коэффициент электромеханической связи) характеризует величину электромеханического КПД преобразователей. Из приведенных соотношений следует необходимость поиска инженерного компромисса в соотношении значений эффективных пьезокоэффициентов и диэлектрических проницаемостей, поскольку в общем случае они могут неодинаково возрастать при подходе к сегнетоэлектрическому ФП и достигать максимума при несколько различающихся значениях температуры, давления, поля смещения. Как правило, пьезоэлектрические материалы предпочитают использовать для приемников, работающих вдали от ФП, на сглаженном участке температурной зависимости. То же в принципе справедливо и для пьезоизлучателей.

Особый случай представляет использование композитных пьезоматериалов в гидрофонах, где $K''''_{\text{пьезо}} = d_n g_h$ и, как следует из уравнений связи (5.6), (5.7), можно ожидать повышения чувствительности гидроакустического приемника при приближении к ФП. Этот эффект действительно наблюдался в текстурах сульфидид сурьмы — полимер, в которых максимум $K''''_{\text{пьезо}}$ сдвигается в сторону повышающейся T_k в случае легирования сегнетоэлектрика.

Комплекс требований, предъявляемых к пьезоэлектрическим резонаторам, используемым для прецизионной стабилизации частоты генераторов и фильтров, автоматически исключает применение сегнетоэлектриков вблизи ФП, несмотря на заманчивость расширения рабочей полосы частот с возрастанием k вблизи T_k . Определенные перспективы в этом отношении открывает возможность жесткой автоматической стабилизации температуры в нелинейных диэлектриках вблизи ФП. Подобные термостаты были впервые предложены в СССР Русаковым и в ЧССР — Гланцем и Малеком с сотрудниками (ТАНДЭЛы) [21, 51, 127, 129]. Использование сегнетоэлектрических термостатов, так же как и СВЧ-резонансных сегнетоэлектрических автотермостатов, позволяет рассчитывать на осуществимость ряда новых сегнетоэлектрических устройств, работающих вблизи ФП.

К ним, в частности, можно отнести ультразвуковые линии задержки с полевым управлением времени задержки. Управление становится возможным благодаря повышению упругой податливости s вблизи ФП (см. § 5.5), что равносильно уменьшению скорости звука в кристалле. Например, s_{33} кристаллов триглицинселената увеличивается более чем вдвое, а в кристаллах KDP вблизи сегнетоэлектрического перехода $v_{зв}$ снижается от 1680 до 940 м/с [22]. Аналогичные изменения наблюдаются и для скорости поперечных акустических волн Рэлея [46]. Повышение возможности электрического управления скоростью звука определяет создание как объемных, так и двумерных управляемых линий задержки на специально подобранных материалах. Разумеется, что оптимальное инженерное решение может быть найдено только с учетом возрастающей величины затухания при подходе к T_k . Ориентируясь на коэффициенты качества, необходимо отыскать на функциональной (температурной, полевой) зависимости участок, подлежащий стабилизации.

Другими устройствами, способными использовать аномалии упругой податливости и скорости звука в окрестности ФП, являются акустооптические модуляторы, дефлекторы, перестраиваемые оптические фильтры и т. п. (см. гл. 7). Наиболее общей характеристикой эффективности акустооптических материалов является коэффициент качества $K_{ак-опт} = n^6 p_{эф}^2 / \rho v_{зв}^3$, из которого следует, что уменьшение скорости звука повышает акустооптическое взаимодействие. Правда, уменьшение фотоупругой постоянной $p_{эф}$ вблизи ФП приводит к противоположному эффекту, но изменение $p_{эф}^2$ обычно намного меньше, чем изменение $v_{зв}^3$.

Акустооптический коэффициент качества целесообразно использовать для сравнительной оценки использования в устройствах не только сегнетоэлектриков, но и сегнетоэластиков (в ряде из них предсказывается гигантская электрострикция [159]). Важно отметить при этом, что параметр $K_{ак-опт}$ обратно пропорционален энергопотреблению акустооптического устройства.

Оценки, сделанные применительно к акустооптике, в несколько измененном виде можно применить и к электрооптическим уст-

роЙствам как объемного, так и интегрального исполнения. Наиболее общим видом коэффициента качества здесь является $K_{\text{эл-опт}} = = n^3 r$. В первом приближении величина электрооптического коэффициента r пропорциональна ϵ . В свою очередь, величина управляющего напряжения U_{π} , необходимого для получения полуволнового сдвига фазы управляемого светового пучка, обратно пропорциональна ϵ . Поэтому экстремальные параметры достигаются вблизи ФП, где максимальна $\epsilon(T)$. Примером подобных устройств может служить «Фототитус» (см. § 7.5), в котором за счет резкого уменьшения U_{π}^i (на два порядка по сравнению с комнатной температурой) на кристалле DKDP при $T_{\text{раб}} = -51^\circ\text{C}$ ($T_{\text{к}} = = -52^\circ\text{C}$) обеспечивается возможность совместной работы устройства с обычными микропроцессорами и СБИС. Недавно разработан также новый тип электрооптического пространственно-временного модулятора света с фотокатодом и микроканальной усилительной пластиной [104]. В нем также используются монокристаллы DKDP при $T = -51^\circ\text{C}$, что дает возможность в 12 раз снизить скорость переключения и плотность электрического заряда на единичный элемент записи, доведя плотность до 80 пКл при $U_{\pi} = 125$ В. Отличительной особенностью модулятора данного типа является высокая полифункциональность, позволяющая по выбору осуществлять в одном устройстве режимы работы фазового и амплитудного модуляторов, пространственного фильтра и оптического процессора, который может обрабатывать по заданным законам в реальном масштабе времени большие массивы информации, как накопленной, так и вводимой. При диаметре микроканальной пластины 150 мм и диаметре единичного канала 10 мкм емкость записи может достигать 100 Мбит/цикл и более.

Модифицированный параметр $K_{\text{эл-опт}}$ можно применить и для оптимизации фоторефрактивных материалов, используемых при оптической обработке информации. В качестве $K_{\text{фот}}$ используются стационарное изменение показателя преломления, время отклика, удельная энергия записи и фоторефракционная чувствительность. Во всех сложных формулах $K_{\text{фот}}$ сохраняется приведенная выше структура $K_{\text{эл-опт}}$ и тем самым подчеркивается роль величины n . В последнее время специально сенсibilизированные сегнетоэлектрические материалы используются для сверхплотной обратимой записи голограмм (до 500 в точке при плотности 0,5 Гбит/см²), в динамической голографии, при обращении волновых фронтов и т. п.

Общепринятым коэффициентом качества при оценке эффективности нелинейных оптических материалов является $K_{\text{нел-опт}} = = d^2/n^3$. Поскольку модуль d возрастает возле точки Кюри, в области ФП повышается и $K_{\text{нел-опт}}$. Для импульсного и непрерывного режимов преобразования коэффициенты качества модифицируются; соответственно $K'_{\text{нел-опт}} = d^2 P_n^2/n^3$ и $K''_{\text{нел-опт}} = d^2 P_n^2 \kappa/n^3$, где P_n — пороговая плотность лучевой мощности (выше которой кристалл разрушается, см. § 2.3); κ — теплопроводность кристалла. Выбор оптимальной рабочей температуры для нелинейных оп-

тических сред должен учитывать изменение P_n и χ ; в сегнетоэлектриках эти параметры существенно меняются вблизи T_k .

Отметим еще одну возможность использования изменения упругой податливости в области ФП. Механическое или электрическое поле может перестроить направления синхронизма в нелинейных оптических средах [130]. Эти эффекты реализуются как на сегнетоэлектрических кристаллах вблизи T_k , так и в нематических жидких кристаллах (НЖК) при переходе Фредерикса (в слое НЖК с однородной ориентацией направление директора изменяется под влиянием внешнего поля) [150]. Таким образом, появляется возможность упростить конструкцию «многоцветных» перестраиваемых лазеров с каскадным преобразованием частоты.

Следующей группой параметров, существенно изменяющихся в окрестности T_k , являются характеристики пироэлектрических приемников излучения. Общеприняты три вида коэффициента качества: $K_{\text{пиро}} = \gamma/C$; $K'_{\text{пиро}} = \gamma/(C\sqrt{\varepsilon} \tan \delta)$ и $K''_{\text{пиро}} = \gamma/\varepsilon$, где γ — пирокоэффициент; C — теплоемкость пироэлектрика. Для оптимизации вольт-ваттного отклика пировидиконов (см. § 6.2), а также комбинированных устройств пироприемник — усилитель на приборах с зарядовой связью целесообразно использовать критерий $K_{\text{пиро}}$. Параметр $K'_{\text{пиро}}$ определяет величину отношения сигнал-шум в обычных точечных пироприемниках, а $K''_{\text{пиро}}$ используется для оптимизации характеристик широкополосных детекторов с быстрым откликом. Поскольку ε и γ критически изменяются в точке T_k , эксплуатационные параметры пироэлектрических приборов зависят от близости к сегнетоэлектрическому ФП.

Непосредственно к комплексу пироэлектрического материаловедения примыкают выявленные в последнее время возможности визуализации меры моноодности пироэлектрических мишеней благодаря резкому возрастанию экзоэлектронной эмиссии сегнетоэлектриков вблизи ФП [22, 70]. Это обстоятельство позволяет существенно облегчить отбор требуемых техникой мишеней пировидиконов площадью 5—10 см² с высокой однородностью пироотклика, необходимой в режиме аналитического тепловидения.

В последние годы большое внимание уделяется уточнению возможностей использования сегнето-пироэлектрических материалов в качестве основных элементов в преобразователях энергии нового типа. Применение принципа многоступенчатых устройств с оптимизацией условий энергообмена между последовательными каскадами цепи позволяет рассчитывать на создание пироэлектрических преобразователей тепловой энергии низкого потенциала в электрическую, конкурентоспособных с другими типами подобных устройств. Расчеты показывают, что при оптимальном подборе температуры ФП сегнетоэлементов отдельных каскадов можно получить термический КПД порядка 15—20% при ожидаемом энергопотреблении до 3 кВт/л энергоносителя [22]. Непременным условием является работа вблизи ФП. Имеются основания полагать данное направление весьма перспективным в энергетике и криогенной

электронике средних и малых мощностей. Серьезное значение при инженерной проработке проблемы пьезоэлектрических источников электроэнергии имеет разработка тепловых переключателей с электрическим управлением (на титанате стронция при низкой температуре была показана возможность пятикратного изменения теплопроводности в электрическом поле 23 кВ/см).

8.3. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ОСНОВНЫМ ВИДАМ ПРИМЕНЕНИЙ

При оценке перспектив целенаправленного поиска активных диэлектриков следует учитывать, что по данным статистических исследований ацентрические структуры среди неорганических и комплексных составляют около 20%, а среди органических — 30% [17]. Если учесть, что из $6 \cdot 10^6$ известных в настоящее время индивидуальных химических соединений примерно 97% составляют органические, о которых почти нет данных, то понятна необходимость предварительной оценки перспективных объектов. Эта селекция необходима в связи с большой трудоемкостью и высокой стоимостью технологии большинства новых материалов. Эффективные прогнозы материалов с определенными свойствами основываются на установленных связях между особенностями структуры и обусловливаемыми ими свойствами, важными для техники. Мера реализации этих прогнозов показана в табл. 8.1—8.7, обобщающих литературные данные 1960—1985 гг. [17—23, 70, 114, 121, 132].

В таблицах приводятся перечни веществ, получение и исследование которых мотивировалось ожидаемыми пьезоэлектрическими нелинейно-оптическими, электроакустическими, лазерными (генерационными) свойствами и в ряде случаев — их сочетаниями. Приведенные данные иллюстрируют современное состояние реализации ранее сделанных прогнозов. Сформулированы также дополнительные перечни структурных типов монокристаллов и текстур, которые заслуживают более глубокого изучения в связи с возможным использованием их особых свойств.

Табличные данные свидетельствуют, что многие ранее сделанные прогнозы в значительной мере оправдались. Как желательные объекты исследования в [17—23] были названы кристаллы таллиевого сульфата, эвлитина, силленита, кордеронита, прустита, пираргирита, циннабарита, стиллеита, боратов РЗЭ и алюминия со структурой хантита, мелилита, русселита, ниобата калия, иодата лития, слоистого титаната висмута и др.

На примере одного из структурных типов — эвлитина — целесообразно проследить, как многообразие возможных замещений позволяет управлять свойствами кристалла за счет вариации заселения узлов решетки при сохранении основного структурного мотива. Структура прототипа $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ характеризуется умеренным пьезоэлектрическим и электрооптическим эффек-

Т а б л и ц а 8.1. Состояние разработки некоторых предлагавшихся ранее ацентрических структур [17, 19—22, 43, 70, 109, 114, 131, 133—135]

Монокристалл, текстура	Пространственная группа	Год первого предложения	Состояние разработки в 1984 г.
Стиллит $ZnSe$	$F\bar{4}3m$	1960	Выращен, изучен, применяется
Нантоцит $CuCl$	$F\bar{4}3m$	1960	То же
Цинкит ZnO	$P6_3mc$	1960	»
Тип мелилита $(Ca, Na)_2(Al, Mg)(Si, Al)_2O_7$	$P\bar{4}2_1m$	1960	Выращен, исследуется *, **, ***
Берлинит $AlPO_4$	$P3_{1,2}21$	1960	Выращен, изучен, применяется **
Арсенат алюминия $AlAsO_4$	$P3_{1,2}21$	1960	Выращен, изучается **
Фосфат бора BPO_4	$P3_{1,2}21$	1960	Практически не изучен
Арсенат бора $BAsO_4$	$P3_{1,2}21$	1960	То же
Фосфат галлия $GaPO_4$	$P3_{1,2}21$	1960	Практически не изучен **
Арсенат галлия $GaAsO_4$	$P3_{1,2}21$	1960	То же
Тиоперовскиты $(Ba, Sr)(Ti, Zr)S_3$	$P4mm$	1960	Практически не изучен
Тип фергюсонита $(Y, Ln)(Nb, Ta)O_4$	$C2$	1960	Выращен, исследован *, **
Стибиоколумбит $(Sb, Nb)TaO_4$	$Pna2_1$	1960	Выращен исследован
Тип антимоната свинца $(Pb, Ca, Sr, Ba)(As, Sb)_2O_6$	$P312$	1960	Практически не изучен **
β -эвкрипитит $LiAlSiO_4$	$P6_{2,4}22$	1960	Получен, исследован **
Бораты типа хантита $(Y, Ln)(Al, Ga, Cr)_3(BO_3)_4$	$R32$	1963	Выращен, исследован. Созданы микролазеры *, **, ***
Русселит Bi_2WO_6	$I\bar{4}2d$	1963	Выращен, исследуется **
Галлат лития $LiGaO_2$	$P4_{1,3}2_121$	1967	То же
Антимонит лития $LiSbO_2$	$P4_{1,3}2_121$	1967	Практически не изучен
Цезий купрохлорид $CsCuCl_3$	$P6_122$	1967	Выращен, исследован
Тип веберита $Na_2Mg(Al, Fe)F_7$	$Pmc2_1$	1967	Выращен, исследован **
Тип фторида бария-железа $Ba(Mg, Mn, Fe, Co, Ni)F_4$	$Cmc2_1$	1967	То же
Формиаты $P3\bar{2} Ln(COOH)_3$	$R3m$	1967	Выращен, исследован *
Прустит Ag_3AsS_3	$R3c$	1967	Выращен, исследован, применяется
Пираргирит Ag_3SbS_3	$R3c$	1967	Выращен, исследован
Кордероит $Hg_3S_2Cl_2$	$P\bar{4}3m$	1967	То же
Тип сульванита $Tl_2(Nb, Ta, V)(S, Se)_4$	$P\bar{4}3m$	1967	Выращен, исследован, применяется
Дейтероарсенат цезия CsD_2AsO_4	$I\bar{4}2d$	1970	То же

Окончание табл. 8.1

Монокристалл, текстура	Пространственная группа	Год первого предложения	Состояние разработки в 1984 г.
Сульфомелилиты (Ca, Sr) (Ln, Cr ³⁺ +Al ₃ S ₇)	$\bar{P}42_1m$	1967	Практически не изучен *, **
Бораты РЗЭ стронция Ln ₂ Sr (BO ₃) ₄	$Pna2_1$	1975	Практически не изучен *, **
Фториды РЗЭ калия K(Y, Ln)F ₄	$P3_12$	1975	Практически не изучен *
Тип титаната лантана (La, Nd, Ln) ₂ Ti ₂ O ₇	$P2_1$	1975	Выращен, исследован *, **, ***
Тип мелилита Ba ₂ ZnGe ₂ O ₇	$\bar{P}42_1m$	1975	То же
Тип мелилита Ba ₂ MgGe ₂ O ₇	$P42_1m$	1975	»
Ортогидерманаты РЗЭ (La, Ln) ₄ Ge ₃ S ₁₂	$R3c$	1975	Практически не изучен

Примечание. Ln — РЗЭ.

* Проверены или вероятны как полифункциональные матрицы «f»-лазеров.

** Проверены, вероятны как полифункциональные матрицы для перестраиваемых вибронных «d»-лазеров.

*** Получена генерация.

тами. Эвлитин используется в акустоэлектронике и как детектор проникающей радиации.

Получены следующие изоструктурные аналоги эвлитина: Bi₄(GeO₄)₃; Pb₃Bi(XO₄)₃, где X=P, As, V; PbM(PO₄)₂(SO)₄, где M=Pb, Sr, Cd, Ca, Mg, Cu, Mn, Zn, Ni, Co; Pb₄(PO₄)₂(CrO₄); M₃K[(PO₄)(SO₄)₂], где M=Pb, Sr, Ba; Pb₈(PO₄)₅J; Pb₃M(PO₄)₃, где M=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Bi, In, Tl; Sr₂M(PO₄)₃, где M=La, Gd, Y, Se, Bi, In; Ba₃M(PO₄)₃, где M=La, Gd, Y, Sc, Bi, In.

Перечисленные 58 вариантов далеко не исчерпывают всего кристаллохимического многообразия замещений. Дополнительные возможности возникают при образовании изоструктурных твердых растворов. Они представляют особенный интерес вблизи морфотропных фазовых границ, где твердые растворы приобретают лабильность структуры, что снижает энергос затраты управляющих полей — электрических, упругих, магнитных или некоторой их совокупности. Приведенный пример типичен: у большинства перечисленных групп кристаллов можно ожидать поливариантности замещений.

Примером перспективных применений лабильных твердых растворов и смесей (приводящих к размытому сегнетоэлектрическому ФП), может служить гигантская электрострикция (см. § 5.5). Она может быть использована, например, для сверхпрецизионных позиционеров, обеспечивающих управляемые полем механические перемещения с высокой точностью в диапазоне изменения линейных размеров до 10⁻³ [138—141].

Приведенные примеры и данные таблиц не исчерпывают многообразия возможных вариантов технического применения активных диэлектриков.

Таблица 8.2. Дополнительный перечень структур — прототипов, перспективных для разработки по [17, 19—22, 43, 70, 109, 114, 130, 133—135]

Структура	Пространственная	Вероятная область применения
Тип эльпасолита (синтетический) K_2LiGaF_6	$Ra3$	Сегнетоэластик (?). Применяется как лазерная матрица *,***
Галхант $HgAsS_2$	$\bar{1}43m$	ИК-электроакустооптика, не изучен
Кольквириг $LiGaAlF_6$	$P31c$	ВУФ-оптика, не изучен **
Лимагальфит (синтетический) $LiMgAlF_6$	$P31c$	То же
Тааффеит $BeMg_3Al_8O_{16}$	$P6_3mc$	Полифункциональный «d»-лазер **
Тримолибаты переходных металлов $Me_2^{2+}Mo_3^{4+}O_8$ ($Me^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni$)	$P6_3mc$	То же
Эллисит Tl_3AsS_3	$R3m$	ИК-электроакустооптика
Лангасит (синтетический) $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$	$P321$	Выращен, исследован как пьезоэлектрик, «f»-лазер *,***
Иодид таллия-свинца (синтетический) Tl_6Pb_{10}	$\bar{P}\bar{6}2c$	Сегнетоэлектрик (?). ИК-акустооптика
Сложные сульфиды $LnMeMe'S_7$ ($Me = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn; Me' = Al, Ga$)	$P6_3$	ИК-электроакустооптика *,**
Лондэйлит С	$P6_3mc$	Высокотемпературный пьезодатчик, «d»-лазер **
Фторид стронция-алюминия (синтетический) $SrAlF_5$	$I4$	Выращен, исследован как сегнетоэлектрик и «d»-лазер **,***
Фторид бария-цинка (синтетический) Ba_2ZnF_6	$I422$	Видимая электроакустооптика, «d»-лазер **
Фторид стронция-меди (синтетический) Sr_2CuF_6	$P4b2$	То же
Хлорид таллия-свинца Tl_3PbCl_5	$P4_1$	ИК-электроакустооптика
Рутьерит $TlHgAsS_3$	$P422(?)$	»
Кристит $TlHgSbS_3$	$P422(?)$	ИК-электроакустика
Виттихенит Cu_3BiS_3	$P2_12_12_1$	»
Линдстремит $CuPbBi_3S_6$	$P2_1am$	»
Пекоит $CuPbBi_4S_{18}$	$P2_1am$	»
Крупкант $CuPbBi_3S_6$	$Pb2_1m$	»
Борат натрия-неодима (синтетический) $Na_{18}Nd(BO_3)_7$	$Amm2(?)$	«j»-лазер *,**
Ниобат РЗЭ ЦМ со структурой КВБ (синтетический) $CsEuNaNb_5O_{15}$	$Pmc2_1$	Сегнето-пьезоэлектрик, нелинейная оптика, «f»-лазер *
Витусит $Na_3Lp(PO_4)_2$	$Pn2_1b$	То же
Оксониобаты (танталаты, антимонаты) РЗЭ (синтетические) Lp_3MeO_7 ($Me = Nb, Ta, Sb$)	—	»

Примечание. Обозначения те же, что и в табл. 8.1.

Т а б л и ц а 8.3. Перспективные структуры для прозрачной электрооптической керамики [91, 132]

Структуры	Пространственная группа	Диапазон прозрачности, мкм	Прочие данные
<i>Кубические</i>			
Эвлитин $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\bar{I}43d$	0,4—5,0	*, **
Силленит $\text{Bi}_4\text{SiO}_{20}$	$I23$	0,4—5,0	*, **, ***
Майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	$\bar{I}43d$	0,2—5,0	**
Лангбейнит $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	$P2_13$	0,3—5,0	*, **
$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{BeF}_4)_3$		0,2—5,0	
Полиметафосфаты $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$, (Zn, Co, Ni) $_4\text{Na}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$	$\bar{I}43d$	0,25—5,0	**
Борацит $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$	$\bar{F}43c$	0,2—5,0	**
Сульванит $\text{Ti}_3(\text{Ta}, \text{Nb}, \text{V})(\text{S}, \text{Se})_4$	$P43m$	0,6—12,0	—
Тип Th_3P_4 (синтетический) CaLa_2S_4	$I43d$	0,4—16,0	*, **
Кордероит $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$	$I2_13$	0,4—25,0	***
<i>Квазиизотропные</i>			
Мелилит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{—Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\bar{P}4_2/m$	0,3—5,0	*, **
Халькопирит (синтетический) AgGaS_2 , CdGa_2S_4	$I4_2d$	0,6—16,0	—
<i>Ацентрические ситаллы</i>			
β -эвкрипитт LiAlSiO_4	$P6_2,422$	0,25—5,0	**
Лития тетраборат (синтетический) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$Pna2_1$	0,2—6,0	—
Фресноит $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Ti}(\text{Si}, \text{Ge})_2\text{O}_8$	$P4bm$	0,4—6,0	**, ***

*, ** Как в табл. 8.1, 8.2

*** Вероятны как голографические среды для ЗУ и ПВМС.

Т а б л и ц а 8.4. Материалы для поляризационной оптики на примере двупреломляющих фильтров типа Либ для линии H_α с полосой пропускания 1 Å (по работе [20], опубликованной в 1967 г.)

Материал	Величина двупреломления	Толщина наибольшей пластины, см	Состояние разработки в 1987 г.
Кварц SiO_2	0,009	23,84	Применяется
Дигидрофосфат калия KH_2PO_4	0,041	5,24	—
Дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,045	4,78	Применяется
Ниобат лития LiNbO_3	0,09	2,39	Применяется *
Матлокист PbFCl	0,139	1,55	—
Кальцит CaCO_3	0,172	1,268	Применяется
Нитрат натрия NaNO_3	0,251	0,86	Применяется
Рутил TiO_2	0,287	0,75	Применяется *
Каломель Hg_2Cl_2	0,683	0,31	Применяется

* Для призм ввода и вывода излучения в интегральной оптике.

Таблица 8.5. Показатели преломления и компоненты тензора нелинейной оптической восприимчивости (10^{-12} м/В) кристаллов, изоструктурных калий-титанил фосфату [136, 137]

Соединение	$n_{\text{расч}}$	$n_{\text{эксп}}$	χ_{33} расч	χ_{33} эксп
KTiOPO ₄	1,970±0,10	1,887	19,2±6,9	13,7
KTiOAsO ₄	2,00±0,11	—	19,3±7,0	—
KFeOPO ₃ F	1,743±0,088	—	10,3±4,6	—

Таблица 8.6. Показатели преломления и компоненты тензоров нелинейной оптической восприимчивости (10^{-12} м/В) кристаллов семейства формиатов [137]

Соединение	$n_{\text{расч}}$	$n_{\text{эксп}}$	Компонента тензора	Расчет	Эксперимент
LiHCOO·D ₂ O	1,25	1,450	χ_{31}	0,105	0,101
			χ_{32}	0,13	1,17
			χ_{33}	1,52	1,71
Ba(HCOO) ₂	1,27	1,545	χ_{14}	0,0796	0,11
Sr(HCOO) ₂	1,29	1,587	χ_{14}	0,880	0,70
Sr(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	1,26	1,503	χ_{14}	0,126	0,503
Y(Ho, Er)(HCOO) ₃ ·3H ₂ O	1,28		χ_{14}	0,138	0,168

Таблица 8.7. Показатели преломления и компоненты тензора нелинейной оптической восприимчивости (10^{-12} м/В) кристаллов семейства берлинита [137]

Соединение	$n_{\text{расч}}$	$n_{\text{эксп}}$	$\chi_{\text{расч}}$	Соединение	$n_{\text{расч}}$	$n_{\text{эксп}}$	$\chi_{\text{расч}}$
AlPO ₄	1,60±0,05	1,556	0,40±0,13	AlAsO ₄	1,66±0,06	1,602	1,53±0,53
BPO ₄	1,61±0,05	1,643	0,014±0,010	BAsO ₄	1,67±0,06	1,685	1,54±0,53
FePO ₄	1,95±0,06	1,760	1,52±0,55	FeAsO ₄	2,02±0,06	1,78	2,51±0,88
GaPO ₄	1,59±0,06	1,595	0,32±0,12	GaAsO ₄	1,66±0,06	1,744	1,47±0,52

8.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По имеющимся данным, количество изученных сегнетоэлектриков к 1980 г. превысило 600 соединений при гораздо большем числе твердых растворов. Однако уровня промышленного выпуска в настоящее время достигло всего около двух десятков сегнетоэлектриков (главным образом — в виде керамики). Этот небольшой набор материалов с трудом удовлетворяет быстро возрастающие по объему и разнообразию потребности техники. Поэтому уже существует определенный разрыв между возникающими потребностями науки и техники и возможностями их удовлетворения промышленно производимыми материалами.

Хотя прогнозы в этой области частично оправдываются (см. § 8.3), все же они представляются дискуссионными. Однако в итоге дискуссий реальные перспективы могут быть уточнены как в

части набора задач, так и очередности их решения. Естественно, что жесткая однозначность выводов и рекомендаций в области прогнозов исключается: все они носят вероятностный характер.

Представляется неизбежным переход к полифункциональному использованию совокупности физических характеристик того или иного материала: это обеспечит создание многоходовых твердотельных элементов диэлектроники с независимым управлением по разным полевым каналам. Первые примеры таких устройств уже приводились в гл. 7 и § 8.2.

Определим наиболее перспективные области применения сегнетоэлектрических и родственных им материалов, а также основные задачи теоретического, экспериментального и технологического характера, решение которых может способствовать реализации поставленных задач.

Выделим следующие основные группы существующих и перспективных применений активных диэлектриков в электронике:

пьезотехника объемных акустических волн, включая акустоэлектронные устройства на объемных волнах;

классическая диэлектроника сегнето- и параэлектрических элементов;

диэлектроника пьезоэлектрических-электрокалорических и обеспечивающих (на основе суперионных проводников) материалов, элементов и устройств;

акустоэлектроника — пьезотехника поверхностных акустических волн (ПАВ);

квантовая электроника, включая силовую на объемных элементах, гибридную и интегральную оптику;

новые области применения перспективных материалов, разработки которых ожидаются в ближайшем будущем.

Работы в области применений. Переходим к относительно более подробному рассмотрению групп предложенной классификации применений.

Пьезотехника. Применительно к случаю использования объемных акустических волн в электромеханических преобразователях могут быть выделены следующие группы устройств: устройства, работающие в режиме приема; устройства, работающие в режиме излучения; пьезоэлектрические устройства для стабилизации частоты; фильтровые устройства различного назначения; пьезоэлектрические трансформаторы тока и напряжения.

Для пьезоприемников важнейшей задачей является повышение чувствительности в режиме приема. Это требуется для различных гидроакустических систем, сейсморазведки, научного приборостроения (включая возможный прием гравитационных волн) и т. п. По-видимому, основным направлением совершенствования материалов пьезоприемников явится дальнейшая отработка композитных материалов и, может быть, пленочных поляризованных полимеров и тонкослойных монокристаллических пленок [57].

Для пьезоизлучателей представляется необходимым сосредоточение усилий на изыскании поликристаллических материалов с

высокими коэффициентами электромеханической связи на заданных видах колебаний и наименьшими диэлектрическими и механическими потерями. В свою очередь, это потребует разработки технологий, обеспечивающих высокое постоянство локальной стехиометрии (до $10^{-4}\%$) на заданном оптимальном удалении от морфотропной фазовой границы при одновременном достижении плотности, предельно близкой к рентгеновской, и сохранении стабильности рабочих характеристик в широком интервале изменения температуры и давления окружающей среды. Иногда эти требования могут дополниться заданием нормированной устойчивости к воздействию проникающей радиации [56, 82, 141, 142].

Для стабилизаторов частоты необходимо изыскание материала, существенно превосходящего по характеристикам пьезокварц, который продолжает оставаться практическим монополистом как материал для высокодобротных резонаторов с крайне малыми ТКЧ. Не вполне ясны перспективы использования синтетического берлинита (фосфата алюминия $AlPO_4$), сочетающего достоинства кварца с большим коэффициентом электромеханической связи k , но трудного технологически. Совсем малоизучен в этом плане синтетический фосфат бора BPO_4 , у которого также можно ожидать высокой добротности и стабильности характеристик в широком диапазоне температур.

Для фильтровых устройств можно ожидать успеха и при использовании в широкополосных фильтрах монокристаллов типа таллиевого сульванита, танталата и тетрабората лития, у которых установлено наличие срезов с нулевыми ТКЧ при довольно высоких k , что обеспечивает существенно расширение полосы пропускания по сравнению с кварцем. Для узкополосных фильтров в области радиочастот кварц пока не имеет конкурентов.

Для быстрорасширяющейся области применения пьезотрансформаторов тока и напряжения основными рабочими материалами являются различные виды пьезокерамики. Важнейшим требованием, подлежащим удовлетворению для повышения рабочих характеристик устройств, является повышение так называемой пьезодобротности материала — по-существу, достижение наивысшего k при минимальных потерях. Пути решения этих задач во многом совпадают с желательными для пьезоизлучателей.

Определенные перспективы в расширении рабочих возможностей устройств классической пьезотехники на объемных акустических волнах открываются в случае создания материалов с полевым управлением скоростью звука, что существенно упростит разработку объемных звукопроводов для управляемых ультразвуковых линий задержки. Представляется вероятным использование для этих целей сегнетоэластиков и сегнетоэлектриков вблизи ФП, когда резко возрастает полевая управляемость упругими характеристиками, при необходимости нахождения рабочей точки, обеспечивающей достаточно малое затухание акустических колебаний. Не исключено, что прогресс в разработке сегнетомагнетиков, включая их композитные варианты, сможет решить задачу токового, а

не потенциального управления скоростью звука, в некоторых случаях допускаемого.

Классическая диэлектроника использует для создания функциональных элементов, компонентов и устройств электронной техники активные диэлектрические материалы в виде керамики, ситаллов, монокристаллов и пленок. В зависимости от требований эти материалы могут применяться в сегнетоэлектрической или неполярной параэлектрической фазе и в различном исполнении — индивидуальном, гибридном или интегральном. Собственно диэлектроника охватывает в первую очередь наиболее массовые (с тиражом до десятков миллиардов элементов) производства конденсаторов и резисторов, включая вариконды и позисторы на основе сегнетоэлектрических керамических материалов, в том числе в параэлектрической фазе с сильно размытым ФП (релаксаторов). Попутно укажем, что многие из перечисленных материалов обладают повышенной стойкостью к воздействию жестких эксплуатационных условий.

Наряду с традиционными задачами совершенствования технологии и рабочих характеристик существующих материалов и элементов для дальнейшего повышения их надежности при более жесткой воспроизводимости заданных параметров можно назвать следующие актуальные направления исследований: изыскание новых материалов для функциональных элементов диэлектроники, не принадлежащих к кислородно-октаэдрическим структурным типам перовскита и калий-вольфрамовой бронзы, в том числе материалов типа сегнетоэлектриков-полупроводников для конденсаторов сверхбольшой емкости с барьерным слоем. Особо стоит вопрос доработки дешевой технологии выращивания параэлектрических монокристаллов титаната стронция и танталата калия для их использования в криогенной СВЧ-электронике и изыскание новых, не криогенных параэлектриков для тех же целей. То же относится к диэлектрическим нелинейным материалам с расширенным температурным диапазоном постоянства полевой управляемости (диэлектрической нелинейности) по сравнению с применяемыми ныне варикондами. Сказанное справедливо и применительно к материалам для позисторов. Задачи этого типа смогут быть решены при более глубоком проникновении в микроскопическую теорию соответствующих явлений, без чего невозможен эффективный прогноз [43, 87, 144—146].

Диэлектрика пирозлектрических-электрокалорических и обеспечивающих материалов, элементов и устройств. Рассмотрим следующие актуальные задачи:

1. Создание тонкопленочных пирозлектрических материалов с пространственным разрешением не хуже $5 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{см}^{-1}$, работоспособных в широком интервале температур и пригодных для дистанционного контроля теплофизических процессов с телевизионной частотой смены кадров. Успешное решение задачи позволит выйти на качественно новый уровень АСУ ТП в энергетике, металлургии, машиностроении, электронике, а также в медико-

биологических исследованиях. Для достижения успеха в этом направлении помимо изыскания новых, более эффективных рабочих тел необходимо существенное совершенствование технологии получения текстурированных тонких пленок пироэлектриков, в ряде случаев — ретикулированных с требуемыми характеристиками. Уже проведенные исследования создают уверенность в безусловной разрешимости сформулированной задачи в сравнительно быстрые сроки [43, 70, 105, 114, 147].

2. Разработка семейств тонкопленочных материалов с большим электрокалорическим эффектом и заданным распределением T_k от 4 до 1000 К. В [22] рассмотрена возможность создания пироэлектрического преобразователя энергии. Можно считать данное направление перспективным в энергетике и криогенике средних и малых мощностей, пока не начнут проявлять свое сдерживающее действие налагаемые спецификой материалов ограничения предельно достижимой плотности потоков энергии интенсивности теплообмена. Помимо перспективы использования в качестве резервуара преобразуемой энергии широко доступных и слабо используемых сравнительно низкотемпературных источников рассматриваемый вариант обеспечивает относительно легкую генерацию высоких потенциалов с первичной частотой, задаваемой технологически допустимой частотой термоциклирования, с возможностью дальнейшего повышения частоты обычными методами.

3. Серьезной по значимости, но гораздо слабее подготовленной к решению является задача создания суперионных проводников с полевым управлением теплопроводностью, с желательным коэффициентом управляемости 10—100, с заданным распределением T_k , согласованным с требованиями пироэлектрических устройств. Материалы данного типа необходимы для создания тепловых ключей, обеспечивающих работу упомянутых многокаскадных электрокалорических преобразователей в частотном режиме. Поскольку экспериментально уже показана возможность полевого управления теплопроводностью титаната стронция при гелиевых температурах, постановка такой задачи правомерна. Безусловно, потребуется значительный объем экспериментальных и теоретических исследований для оптимального решения этой трудной задачи.

4. К числу актуальных работ по использованию сегнетоэлектриков в энергетике необходимо отнести и направление по созданию суперионных проводников типа разупорядоченных стекол на основе ниобата лития, которые представляют переохлажденные стекла, получаемые закалкой со скоростью порядка 10^7 К·с⁻¹. Эти материалы, в какой-то мере подобные метамиктным магнетикам, заслуживают глубокого изучения как перспективные твердые электролиты.

Акустоэлектроника в данном контексте может рассматриваться как пьезотехника ПАВ. В настоящее время этот раздел физики твердого тела нашел огромное поле технических приложений.

В числе актуальных задач обеспечения дальнейшего развития акустоэлектроники с наших позиций могут быть названы следующие:

1. Разработка материалов для ПАВ с коэффициентом электро-механической связи k , превышающим 10% при рабочих частотах до 10 ГГц и более. Решение этой задачи в сочетании с прогрессом в субмикронной фотолитографии, включая вакуумную сухую УФ-литографию, обеспечивает резкое улучшение характеристик универсально применимых устройств функциональной электроники на ПАВ.

2. Создание материалов для акустоэлектроники с полевым управлением скоростью звука в пределах 0,05—0,1 от номинальной. Это позволит существенно продвинуться в расширении функциональных возможностей в многоканальных радиоэлектронных устройствах обработки больших потоков информации в реальном масштабе времени. Основанием для формулирования задачи являются экспериментально показанное полевое управление скоростью звука в полидоменных сегнетоэлектриках и выявленное воздействие регулируемого механического напряжения. Последнее представляет наибольший интерес у сегнетоэлектриков-сегнетоэластиков вблизи ФП. Не исключено, что практически важные результаты в этом направлении покажет изучение материалов, обладающих аномально высокой электрострикцией и уже успешно используемых в адаптивной оптике для непрерывной следящей юстировки элементов составных зеркал и т. п.

3. Разработка более эффективных слоистых устройств на ПАВ, в том числе систем пьезоэлектрик — полупроводник с зарядовыми решетками, характеризующихся легкостью перестройки и широкой применимостью в приборах, в которых используются отражательные структуры. К этой же группе вопросов относится дальнейшее изучение электрической и механической нелинейности материалов акустоэлектроники, в том числе с целью создания приборов на ПАВ с оптическим выходом, например визуализаторов процессов свертки.

Квантовая электроника. По принятой в работе классификации в разделе объединяются изыскания в области материалов для ацентрических активных и нелинейных элементов устройств силовой когерентной оптики, гибридной и интегральной оптики. В качестве перспективных направлений последовательно рассмотрим следующие задачи:

1. Создание объемных элементов силовой когерентной оптики из ацентрических материалов. В настоящее время разработаны и успешно эксплуатируются лишь нелинейные элементы для удвоения частоты излучения лазеров на неодиме, выдерживающие плотности лучевой мощности до $1 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Необходимо совершенствование технологии кристаллов КТР и их аналогов, так же как БББ (бета-бората бария).

2. Изыскание ацентрических активных материалов с высокими генерационными характеристиками, возможно сенсублизированные

ных комбилегированием в целях создания излучательных элементов с высокими КПД, совмещенных в едином блоке с электроразрядными лампами накачки и, может быть, при удовлетворительных электрооптических свойствах матрицы способных работать в режиме управляемой автомодуляции добротности. Идеалом полифункциональности в данном случае явилось бы совмещение генерационной эффективности с электрооптической и оптической нелинейностью, могущей обеспечить генерацию мощных импульсов когерентного излучения с дискретно преобразованной частотой, вероятнее всего, второй гармоники. Отметим также высокую актуальность доработки полифункциональных многочастотных лазеров на основе ВКР-самопреобразования самоизлучения в калий-гадолиниевом вольфраме с неодимом и автокоррекции пучка излучения за счет самообращения волнового фронта в кубически нелинейной активной среде [148].

3. Улучшение известных (ниобат калия) и изыскание лучших сред для усиления проходящих потоков когерентного излучения. При нахождении сред с оптимальным сочетанием теплофизической и фотохимической стойкости со значительным коэффициентом усиления можно ожидать существенного повышения эксплуатационных характеристик огромного многообразия лазерных систем.

4. Создание эффективных оптических нелинейных материалов для дальнего УФ- и ВУФ-диапазонов, работающих в широком эксплуатационном интервале температур и плотности лучевой мощности. Успешное решение этой задачи необходимо для продвижения в технологии субмикронных СБИС и микропроцессоров, а также в изучении и управлении кинетикой фотохимических процессов, инициируемых возбуждением валентных электронов, включая селективное выделение специфических молекул и радикалов, вплоть до разделения изотопов и лазерной имплозии (сверхобжата при лазерном термоядерном синтезе). Необходимость в значительных средних мощностях обуславливает предпочтительность использования оптически нелинейных конденсированных сред по сравнению, например, с эксимерными лазерами или лазерами на парах металлов. Перспективными материалами для этого диапазона помимо широко известного карбамида и его аналогов, по-видимому, являются ацентрические монокристаллы с решеткой из легких атомов или монокристаллы комплексных фторидов с легкими катионами (см. табл. 8.2).

Создание эффективных оптических нелинейных и акустооптических материалов для прецизионных перестраиваемых фильтров и параметрических генераторов света в диапазоне 150 нм — 25 мкм требуется для строгого исследования структуры и состава вещества и кинетики превращений (в том числе без изменения химического состава) методами спектроскопии оптического диапазона, а также для резонансного воздействия при возбуждении вращательно-колебательных переходов молекул в биофизике, химической технологии и других областях, включая процессы горения, разделения изотопов, лазерную имплозию и т. п. Не исклю-

чено, что кроме классических схем ПГС в избранных случаях окажется оправданным использование рассеяния на поляритонах в аноксидных решетках с большими k . Реальная осуществимость быстро перестраиваемых по окну прозрачности узкополосных фильтров продемонстрирована уже в начале 70-х годов созданием фильтров Харриса с полевым управлением [90].

В связи с интенсивным освоением субмиллиметрового диапазона волн приобрело большую актуальность создание эффективных квазиоптически нелинейных материалов для параметрических квазиоптических генераторов и перестраиваемых фильтров для трудного в эксперименте при использовании обычной элементной базы, например ЛОВ, диапазона 0,3—8 мм, примыкающего к дальнему ИК. В данном диапазоне выявлены необычайно интересные, вплоть до мутагенных, узкорезонансные взаимодействия электромагнитного излучения с биологическими объектами. Это открывает весьма неожиданные перспективы в биологии и медицине, особенно учитывая показанную этими новыми методами глубокую общность характера восприимчивости биологических объектов, находящихся на самых различных стадиях эволюции — от бактерий и простейших одноклеточных до высших млекопитающих и человека.

В гл. 7 и в обзорных работах [20—22] обосновывалась важность создания полифункциональных материалов для гибридной и интегральной оптики, в том числе: активных, с оптической накачкой, с автомодуляцией и автопреобразованием частоты генерируемого когерентного излучения (для оптической накачки могут быть использованы, в частности, спектрально согласованные полупроводниковые свето- и лазерные диоды); оптически нелинейных для УФ-видимого и ИК-диапазонов с автомодуляцией и (или) с полевым управлением дисперсией [130]. Разработка полифункциональных материалов указанных типов, базирующаяся на результатах изучения кристаллов типа легированного бората иттрия-алюминия, калий-неодим-тетраметафосфата и им подобных, открывает перспективы создания и использования новых полифункциональных элементов в системах электроники, оптической связи, информатики, включая бытовую электронику, приборостроение и техническую кибернетику. Основной трудностью является разработка специализированного оборудования для выращивания разлагающихся при плавлении кристаллов и создаваемых из них эпитаксиальных текстур из растворов в расплавах молекулярно-лучевой эпитаксией и, может быть, сольвотермальными методами (в том числе с использованием режимов микрогравитации), а также получение ацентрических сред с большой анизотропией рефракции, малыми оптическими потерями и высокой упругой податливостью для НОМИД.

Разработка более эффективных фоторегистрирующих сред, чем галоидосеребряные (в том числе обратимых, допускающих не менее 10^{10} циклов записи-считывания), важна для электроники, информатики, кибернетики, обеспечивает значительное расши-

рение оперативных и архивных возможностей систем связи, в первую очередь ВОЛС, информатики и управления, включая автоматизированные сверхбольшие системы для обработки терабитных потоков информации. В качестве исходных могут рассматриваться результаты создания пространственно-временных модуляторов света типа «Фототитус», ПРОМ, ПРИЗ, голографических запоминающих устройств, работающих на эффекте фоторефракции, а также устройств, использующих обращение волновых фронтов.

Создание эффективных сред с полевым управлением оптической гирацией перспективно для создания модуляционных, цветоделительных невзаимных элементов оптических трактов линий связи и управления, информационных (демонстрационных) устройств и т. п. Ожидания базируются на выявлении довольно значительной электрогирации в ряде кристаллов. Постановке эксперимента должен предшествовать предварительный кристаллохимический отбор оптимальных структур на основе развития микроскопической теории гиротропии кристаллов. В еще большей мере сказанное относится к работам в области оптической магнитогирации, помимо вероятной малости эффекта осложняемым «неудобным» расположением «окон прозрачности» у подавляющего большинства известных сред со спиновым упорядочением [149].

Предполагаемые области применения ожидаемых новых материалов. К числу новых для физики и техники сегнетоэлектричества материалов можно отнести сегнетоэлектрики-сверхпроводники. Несмотря на факт установления сверхпроводимости лишь у сложного оксида бария-свинца-висмута-титана со структурой типа перовскита и перовскитоподобных сложных оксидов меди [38, 39], сам факт нарушения «запрета Маттиаса» [21] указывает на желательность продолжения соответствующе направленных поисков. Распределение температур сегнетоэлектрических ФП у дипольно упорядоченных структур, к которым относятся и сегнетоэлектрики-сверхпроводники, в широчайшем диапазоне от 4 до 1400 К позволяет надеяться на возможное выявление (не обязательно в типе перовскита) сверхпроводников с температурами перехода, превышающими достигнутые 90—100 К.

Предельно убедительной иллюстрацией сказанного служит недавнее открытие Мюллером и Чу с сотрудниками сверхпроводимости с «азотной» $T_K \approx 100$ К в керамике $(La, Y) - (Ba, Sr) - Cu - O$ структурного типа слоистого перовскита K_2NiF_4 [40] с тетрагональным ян-теллеровским искажением октаэдров CuO_6 с Cu^{3+} .

Второй группой интенсивно исследуемых «новых» сегнетоэлектриков являются полярные полимеры. Пока относительно наилучшие результаты получены для поливинилиденфторида и некоторых систем на его основе. Представляется желательным программный синтез полярных линейных привитых стереорегулярных сополимеров с молекулярными блоками, обладающими высокой квадратичной (или, что вполне вероятно, кубичной) нелинейной опти-

ческой восприимчивостью. Основанием для прогноза являются исследования различных органических веществ разнообразной структуры [98], показавшие наличие четкой обусловленности меры оптической нелинейности особенностями электронной структуры органической молекулы. Как уже указывалось выше, подобные структуры могут оказаться также весьма эффективными НОМИД, создание которых существенно расширит возможности разнообразных устройств параметрической нелинейной оптики.

Особо отметим перспективность работ по микро- и нанокompозитам, характеризующимся резким уменьшением размеров частиц вмещаемой полярной фазы. Так, микрокомпозиты на базе перовскитных сегнетоэлектриков позволили получить материалы с $d_{hg} \geq 14\,000$, а на базе легмюровских многослойных нанокompозитов — высокоэффективные нелинейно-оптические преобразователи и оптические запоминающие устройства [105].

В качестве третьей группы желательных для изучения материалов можно назвать сегнетоэлектрики для использования в фотоэлектрохимии, в частности в фотоэлектролизе воды в целях получения дешевого водорода как энергоносителя и химического сырья.

Последней по порядку, но не по значимости группой настоящего раздела являются полярные жидкие кристаллы, перспективы широкого применения которых уже определились и вопросы разработки, по существу, переходят из стадии поиска подлинно новых материалов на уровень глубокой доводки лучших из известных [51, 150].

После проведенного выше краткого обзора перспективных областей применения полярных материалов и некоторых связанных с этим конкретных задач попытаемся в возможно более сжатом виде сформулировать представляющиеся нам актуальными направления работ в области теоретических и экспериментальных исследований и отчасти — технологий.

Работы в области теории. Совокупность имеющихся данных о связи структуры пьезо-, пиро- и сегнетоэлектриков с их электрическими свойствами свидетельствует о высокой селективности проявления особых свойств ацентрических структур и определяющем влиянии особенностей структуры конкретного вещества. Поэтому понятно, что чисто феноменологические теории не могут обладать существенной прогностической эффективностью. Они позволяют лишь оценить вероятность изменения рассматриваемого свойства в изоморфном ряду при последовательном замещении отдельных строительных блоков. Поэтому можно полагать, что в ближайшее время целесообразна концентрация усилий на разработке количественной микроскопической теории особых свойств ацентрических твердых тел, позволяющей с желаемой точностью рассчитывать необходимые для оценки вероятных пределов применимости физико-технические характеристики эвентуальных наборов структурных данных без предварительного выращивания

монокристаллов и их количественного измерения. При разработке теории должно быть непременно количественно учтено также влияние на особые свойства типа, концентрации и характера распределения примесей и дефектов структуры; то же относится к оценке возрастания управляемости конкретными параметрами веществ в окрестности структурных ФП одновременно с количественной оценкой меры диссипации энергии управляющего воздействия и характера ее распределения по каналам рассеяния [151—159].

Работы экспериментально-методического характера. Как для проверки прогностических расчетных оценок, ожидаемых в результате развития теории, так и для получения совокупности важных для эксплуатации характеристик изучаемых рабочих тел элементов, компонентов и устройств, создаваемых с использованием новых материалов, необходимо обеспечить дальнейшее развитие ряда методов экспериментальных исследований. К ним в первую очередь можно отнести автоматизированные методы дифракционных структурных исследований в широком диапазоне изменения параметров окружающей среды с возможно более высоким разрешением. Рентгенографическое (электроно-нейтронографическое) исследование реального распределения электронной плотности и ее температурно-полевых зависимостей, как уже говорилось, является залогом успеха в разработке методов расчета количественных характеристик изучаемых рабочих тел с особыми свойствами. Не меньшее значение имеет развитие комбинированных методов экспериментального исследования чистых, легированных и дефектных твердых тел и текстур с особыми свойствами, в частности нелинейной спектроскопии, радиоспектроскопии в сочетании с мощными потоками воздействующих излучений (ЭПР, ЯКР, ЯМР, ДЭЯР при лазерном или гамма-облучении с высокой плотностью мощности излучения и (или) напряженности электрического и (или) магнитного поля в диапазоне температур и длин волн в реальном масштабе времени) и т. п.

Существенны работы по совершенствованию методов визуализации дефектов наблюдения за динамикой их развития при термо-, баро-, полевых воздействиях, а также по повышению локальности и точности аналитических методик, в особенности тех, прогресс которых основан на дальнейшем развитии систем, в качестве материальной базы использующих материалы и физику явлений, служащих предметом данной книги (например, флюоресцентного лазерного анализа). Подобные приборы, работающие с параметрически перестраиваемыми лазерами, в принципе способны за один цикл перестройки, занимающий доли секунды, определить до 70 элементов с точностью порядка $10^{-8}\%$ [111]. Однако этих потенциальных результатов еще необходимо добиться предельным использованием всех материальных и системотехнических возможностей, включая максимально исчерпывающее программирование и автоматизацию проведения рабочих циклов. Немалое значение имеет повышение быстродействия и точности при

исследовании теплофизических характеристик, в особенности при эксплуатационных и экстремальных нагрузках.

Работы технологического характера. Не будет преувеличением утверждать, что прогресс новой техники закладывается и обеспечивается опережающим прогрессом технологии. Применительно к анализируемому кругу вопросов можно перечислить следующие задачи по монокристаллам: дальнейшее совершенствование и возможно более полная автоматизация технологии получения монокристаллов, в том числе диспропорционирующих, из расплавов, растворов в расплавах, растворов, сольвоотермальных «закритических» систем, в условиях микрогравитации и т. п.

Подлежат безусловной отработке методы получения монокристаллических тонких пленок различными вариантами жидкостной и молекулярно-лучевой эпитаксии, катодного распыления в контролируемой атмосфере, направленного испарения, например электронно-лучевого, и др. Большую актуальность приобретает изучение ускоряющего и ориентирующего воздействия постоянных электрических и магнитных полей при выращивании кристаллов и пленок с дипольным или (и) спиновым упорядочением структуры. Особого внимания требует отработка технологии получения многослойных структур (включая многослойные пленки Ленгмюра—Блоджетт [97]), которая позволит в перспективе рассчитывать на создание оптоэлектронных СБИС и микропроцессоров, потенциально обладающих большим быстродействием (до 10^{12} — 10^{13} циклов/с) и более помехоустойчивых, чем монополюсно используемые в настоящее время их полупроводниковые аналоги-предшественники.

По текстурам весьма важно обеспечение прогресса в получении беспористых поликристаллических материалов с плотностью, приближающейся к рентгеновской за счет дальнейшего совершенствования горячего, изостатического и магнитоимпульсного пресования и других методов.

Перспективны работы по текстурированию пленок высокополимеров — механическому и полевому. То же относится и к текстурам типа пьезо-пироситаллов и текстурам жидких кристаллов. Особое место занимают вопросы получения композитных материалов как для целей пьезотехники, так и для других направлений использования, например фотохромных композитов в информатике и т. п.

Завершая проведенное краткое рассмотрение, высказываем надежду, что, несмотря на неизбежную субъективность отдельных суждений, их совокупность объективно отражает насущные нужды действительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). — М.: Л.: Техтеориздат, 1949. — 500 с.
2. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). — М.: Физматгиз, 1958. — 900 с.
3. Физика сегнетоэлектрических явлений/Под ред. Г. А. Смоленского. — Л.: Наука, 1985. — 395 с.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им кристаллы: Пер. с англ./Под ред. Г. А. Смоленского. — М.: Мир, 1981. — 735 с.
5. Потапов А. А., Мецник М. С. Диэлектрическая поляризация. — Иркутск: Из-во Иркут. ун-та, 1986. — 264 с.
6. Най Дж. Физические свойства кристаллов: Пер. с англ./Под ред. Л. А. Шувалова. — М.: Мир, 1967. — 377 с.
7. Пасынков В. В., Сорокин В. С. Материалы электронной техники. — М.: Вышш. шк., 1986. — 368 с.
8. Борисова М. Э., Койков С. Н. Физика диэлектриков. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. — 240 с.
9. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков. — Киев: Вища шк., 1980. — 400 с.
10. Кэди У. Пьезоэлектричество и его практические применения: Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 720 с.
11. Современная кристаллография/Под ред. Б. К. Вайнштейна, А. А. Чернова: В 4 т. — М.: Наука, 1979—1981. — Т. 1—4.
12. Окадаки К. Технология керамических диэлектриков: Пер. с англ./Под ред. В. М. Петрова. — М.: Энергия, 1976. — 330 с.
13. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике: Пер. с англ. — М.: Изд-во иностр. лит., 1952. — 447 с.
14. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. — М.: Наука, 1975. — 680 с.
15. Акустические кристаллы/Под ред. М. П. Шаскольской. — М.: Наука, 1982. — 650 с.
16. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. — М.: Наука, 1982. — 222 с.
17. Рез И. С. О некоторых вопросах кристаллохимии пьезоэлектриков//Кристаллография. — 1960. — Т. 5. — С. 63—70.
18. Рез И. С. Пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические монокристаллы. — М.: ЦБНТИ РЭ, 1960. — 40 с.
19. Rez J. S. Studium Novych Piezoelektrických Latek z Hlediska Krystalochemie//Českoslov. Časop. Fys. — 1963. — Т. 13А. — S. 31—45.
20. Рез И. С. Кристаллы с нелинейной поляризуемостью//УФН. — 1967. — Т. 93, № 4. — С. 633—674.
21. Рез И. С. О некоторых особенностях современного состояния и использования ряда технически важных свойств сегнетоэлектриков//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1970. — Т. 34. — С. 2555—2562.
22. Рез И. С. Современные тенденции в разработке и применениях сегнето- и пьезоэлектриков//Актуальные проблемы сегнетоэлектрических фазовых переходов. — Рига: Латв. ун-т, 1983. — С. 53—79.
23. Рез И. С. Высокополимерные сегнетоэлектрики//Кристаллография. — 1961. — Т. 6. — С. 644—647.
24. Landolt H., Börnstein R. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. — Berlin etc: Springer-Verlag, 1979—1985. — Group III. — Vol. 7, 11, 16, 18.
25. Актуальные проблемы физики и химии сегнетоэлектриков. — Рига: Латв. ун-т, 1987. — 180 с.
26. Мотт Н. Переходы металл—изолятор: Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского. — М.: Наука, 1979. — 342 с.
27. Сегнето- и пьезоэлектрики в ускорении научно-технического прогресса. — М.: МДНТИ, 1987. — 152 с.
28. Пьезоэлектрические материалы и преобразователи/Под ред. О. П. Крамарова. — Ростов-на-Дону: Из-во Рост. ун-та, 1985. — 104 с.

29. Диэлектрические кристаллы сложных оксидов/Под ред. А. Ю. Кудзина. — Днепропетровск: Днепропетр. ун-т, 1987. — 126 с.
30. Поплавко Ю. М. Диэлектрики с неустойчивым электронным спектром//Диэлектрики и полупроводники. — Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1983. — Вып. 23. — С. 3—16.
31. Поплавко Ю. М., Пашков В. М., Бовтун В. П. Диэлектрики с высокой проницаемостью в технике СВЧ. — Киев: КДНТП, 1982. — 20 с.
32. Поплавко Ю. М., Белоус А. Г. Физические основы термостабильности СВЧ диэлектриков//Диэлектрики и полупроводники. — Киев: Изд-во Киев. ун-та, 1985. — Вып. 25. С. 3—15.
33. Ненашева Е. А., Ротенберг Б. А., Гиндин Е. И., Прохвятилов В. Г. Диэлектрические свойства и структура окислов РЗЭ при неизоэлектронных замещениях//Неорган. материалы. — 1980 — Т. 16, № 6. — С. 1040—1043.
34. Ненашева Е. А., Карпенко Н. Ф., Ротенберг Б. П. Получение метатитаната лантана и его электрофизические свойства//Неорган. материалы. — 1980. — Т. 16, № 11. — С. 1999—2001.
35. Рез И. С. Практическое использование свойств сегнетоэлектриков вблизи точек фазовых превращений//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1985. — Т. 49, № 2. — С. 241—246.
36. Рудяк В. М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. — М.: Наука, 1986. — 244 с.
37. Newnham R. E. Crystal Chemistry of Nonmetallic Materials. Vol. 2. Structure-Property Relations. — Berlin etc: Springer-Verlag, 1975. — 234 p.
38. Проблема высокотемпературной проводимости/Под ред. В. Л. Гинзбурга, Д. А. Киржница. — М.: Наука, 1977. — 320 с.
39. Гаевский А. П., Шебанов Л. А. Сверхпроводимость в системе твердых растворов $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ /Структура и свойства сегнетоэлектриков. — Рига: Латв. ун-т, 1983. — С. 31—57.
40. Высокотемпературная сверхпроводимость/Под ред. Д. Нелсона, М. Уиттингема, Т. Джорджа. — М.: Мир, 1988. — 320 с.
41. Гуревич Ю. А. Твердые электролиты. — М.: Наука, 1986. — 172 с.
42. Нелинейные электромеханические свойства ацентрических кристаллов/Под ред. К. С. Александрова. — Новосибирск: Наука, 1986. — 170 с.
43. Рез И. С. Обзор возможных новых применений пьезокерамики и сегнетоэлектрических явлений//Физика диэлектриков и полупроводников. — Волгоград: Волгогр. политехн. ин-т, 1986. — С. 69—84.
44. Precision Frequency Control. Vol. 1. Acoustic Resonators and Filters/Ed. by E. Gerber, A. Ballato. — N. Y.: Academic Press, 1985. — 434 p.
45. Зеленка Й. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: материалы, технология, конструкция, применение: Пер. с чеш./Под ред. И. С. Реза. — М.: Мир, 1989. — 560 с.
46. Rayleigh-Wave Theory and Applications/Ed. by E. Ash, E. Paige. — Berlin etc: Springer-Verlag, 1985. — 360 p.
47. Ерофеев А. А., Данов Г. А., Фролов В. Н. Пьезокерамические трансформаторы и их применение в радиоэлектронике. — М.: Радио и связь, 1988. — 128 с.
48. Карташев И. А., Марченко Н. Б. Пьезоэлектрические трансформаторы тока. — Киев: Техника, 1978. — 176 с.
49. Рецицкий В. И. Акустоэлектронные радиокомпоненты. — М.: Сов. радио, 1980. — 282 с.
50. Викторов И. А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. — М.: Наука, 1981. — 287 с.
51. Барфут Дж. Тэйлор Дж. Полярные диэлектрики и их применения. — М.: Мир, 1981. — 526 с.
52. Морозов А. И., Проклов В. В., Станковский Б. А. Пьезоэлектрические преобразователи для радиоэлектронных устройств. — М.: Радио и связь, 1981. — 164 с.
53. Цедрик М. С. Физические свойства кристаллов триглицинсульфата. — Минск: Наука и техника, 1986. — 216 с.
54. CRC Handbook of Chemistry and Physics. — 58-th ed. — Cleveland: CRC, 1982. — 1200 p.

55. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. — М.: Мир, 1974. — 288 с.
56. Uchino K., Nomura S. New Electromechanical Materials and their Applications//Jap. J. Appl. Phys. — 1981. — Vol. 20. — Suppl. 20—4. — P. 225—228.
57. Лушейкин Г. А. Полумерные электреты. — М.: Химия, 1984. — 184 с.
58. Briggs A. An Introduction to Scanning Acoustic Microscopy. — Oxford: University Press, 1985. — 70 p.
59. Лавриненко В. В., Карташев И. А., Вишневский В. С. Пьезоэлектрические двигатели. — М.: Энергия, 1980. — 110 с.
60. Смагин А. Г., Ярославский М. И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. — М.: Энергия, 1970. — 488 с.
61. Справочник по кварцевым резонаторам/Под ред. П. Г. Позднякова. — М.: Связь, 1978. — 275 с.
62. Интегральные пьезоэлектрические устройства фильтрации и обработки сигналов: Справ. пос./Под ред. Б. Ф. Высоцкого, В. В. Дмитриева. — М.: Радио и связь, 1985. — 176 с.
63. Орлов В. С., Бондаренко В. С. Фильтры на поверхностных акустических волнах. — М.: Сов. радио, 1984. — 272 с.
64. Малов В. В. Пьезорезонансные датчики. — М.: Энергия, 1978. — 248 с.
65. Лямов В. Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. — М.: МГУ, 1983. — 224 с.
66. Яковкин И. Б., Петров Д. В. Дифракция света на акустических поверхностных волнах. — Новосибирск: Наука, 1979. — 181 с.
67. Бадакирев М. К., Глинский И. А. Волны в пьезокристаллах. — Новосибирск: Наука, 1982. — 238 с.
68. Obragz J. Ultrazvuk V Merici Technice. — Praha: SNTL, 1984. — 484 s.
69. Kino G. S. Acoustic Waves. Devices, Imaging and Analog Signal Processing. — Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1987. — 601 p.
70. Рез И. С. Современное состояние разработки и применения нецентросимметричных диэлектрических материалов. — М.: Из-во стандартов, 1989. — 51 с.
71. Лавриненко В. В., Мирошниченко А. П. Характеристики управления пьезоэлементов с электрически изменяемой механической обратностью//Пьезо- и сегнетоматериалы. — М.: МДНТИ, 1972. — 160 с.
72. Комлик В. В., Уваров Р. В. Управление коэффициентом передачи и резонансной частотой четырехполюсника с параэлектрическим резонатором//Изв. вузов. Радиоэлектроника. — 1977. — Т. 20, № 9. — С. 84—88.
73. Переверзева Л. П., Комлик В. В. Электроиндуцированный пьезоэффект в параэлектриках и материалы, перспективные для его технического применения//Применение пьезоактивных материалов в промышленности. — М.: Высш. шк., 1985. — С. 41—46.
74. Вертопрахов В. Н., Доленко Т. Н., Кучумов Б. Н. Фактография в электронном материаловедении. — Новосибирск: Наука, 1988. — 102 с.
75. Электреты/Под ред. Г. Сесслера; Пер. с англ. под ред. А. Ю. Гроссберга. — М.: Мир, 1983. — 486 с.
76. Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Фельдман Н. Б. Пьезоэлектрические преобразователи. — М.: Сов. радио, 1979. — 176 с.
77. Применение пьезоэлектриков в передающих телевизионных трубках/И. С. Рез, С. Д. Пельц, Л. М. Дун, В. К. Новик//Раднотехника и электроника. — 1968. — Т. 27. — С. 183—184.
78. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. В. И. Раховского, И. С. Реза. — М.: Мир, 1987. — 598 с.
79. Криксунов Л. З., Рабышко В. А. Пириконы. — Киев: Техника, 1984. — 80 с.
80. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. — М.: Наука, 1968. — 460 с.
81. Веневцев Ю. Н., Политов Е. Д., Иванов С. А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. — М.: Химия, 1985. — 255 с.
82. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материал — Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1983. — 156 с.

83. Фесенко Е. Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. — М.: Атомиздат, 1972. — 248 с.
84. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ/Под ред. О. Г. Вендика. — М.: Сов. радио, 1979. — 270 с.
85. Вербицкая Т. Н. Вариконды. — М.: Госэнергоиздат, 1958. — 126 с.
86. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. — М.: Наука, 1979. — 264 с.
87. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики — полупроводники. — М.: Наука, 1976. — 408 с.
88. II, III Междуведомственный семинар-выставка «Получение и применение прозрачной сегнетокерамики». — Рига: Латв. ун-т, 1985. — 202 с., 1988. — 320 с.
89. Рябов С. Г., Торопкин Г. Н., Усольцев И. Ф. Приборы квантовой электроники. — М.: Сов. радио, 1976. — 312 с.
90. Francon M. Separation des Radiations par les Filtres Optiques. — Paris: Masson, 1984. — 180 p.
91. Рез И. С. О некоторых перспективах в разработке электрооптической сегнетокерамики//Электрооптическая сегнетокерамика. — Рига: Латв. ун-т, 1975. — С. 7—20.
92. Рез И. С. Современное состояние разработки и применения активных диэлектриков для систем оптической связи и управления//Материалы радиоэлектроники. — М.: МИРЭА, 1979. — С. 183—194.
93. Шварц К. К. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. — Рига: Зинатне, 1986. — 232 с.
94. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. — Л.: Наука, 1983. — 270 с.
95. Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. — М.: Наука, 1982. — 400 с.
96. Хансперджер Р. Интегральная оптика. Теория и технология. — М.: Мир, 1985. — 379 с.
97. Молекулярная элементная база перспективных информационно-логических устройств/Н. Г. Рамбиди, В. М. Замалин, Ю. М. Сандлер и др. — М.: ВИНТИ, 1987. — 170 с.
98. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов: В 2-х т/Под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса; Пер. с англ. под ред. И. С. Реза. — М.: Мир, 1989. — 760 с.
99. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. — М.: Мир, 1984. — 621 с.
100. Rez J. S. Perspectives of Production and Use of Transparent Ceramics, Glass-ceramics and Epitaxial Systems with Structural Dipole Ordering//Ferroelectrics. — 1988. — Vol. 83. — P. 35—41.
101. Krumins A., Sternberg A. Transparent Ferroelectric Ceramics//Electrooptic and Photorefractive Materials. — Berlin etc: Springer-Verlag, 1987. — P. 50—77.
102. Рез И. С., Василевская А. С., Сонин А. С. Электрооптические и упругооптические свойства дигидроарсенатов щелочных металлов//ФТТ. — 1967. — Т. 9. — С. 1260—1262.
103. Mottier P., Valette S., Jadot J. Broad Band Bragg Deflector for Optical Waveguides on Silicon Substrates//Optics and Laser Technology. — 1986. — Vol. 18. — P. 89—92.
104. Warde C., Thackara J. Operating Modes of the Microchannel Spatial Light Modulator//Optical Engineering. — 1983. — Vol. 22. — P. 695—703.
105. Proceedings of the 6-th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics. — N. Y.: AIP, 1986. — 738 p.
106. Каминский А. А. Лазерные кристаллы. — М.: Наука, 1975. — 256 с.
107. Качмарек Ф. Введение в физику лазеров: Пер. с пол. — М.: Мир, 1981. — 540 с.
108. Лазеры на алюмоиттриевом гранате с неодимом/Г. М. Зверев, Ю. Д. Голяев, Е. А. Шалаев, А. А. Шокин. — М.: Радио и связь, 1985. — 144 с.
109. Рез И. С. Полифункциональные ацентрические лазерные кристаллы//Квантовая электрон. — 1986. — Т. 13. — С. 2071—2079.

- 110 **Koecchner W.** Solid State Laser Engineering. — Berlin etc: Springer-Verlag, 1976. — 620 p.
111. **CRC Handbook of Laser Science and Technology.** — Vol. 1. Lasers and Masters/Ed. by M. Weber. — BocaRaton, Fl., 1984. — 850 p.
112. **Серебряков В. А., Стариков А. Д.** Твердотельные лазерные системы для термоядерного синтеза//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1980. — Т. 44, № 10. — С. 2040—2048.
113. **Елисеев П. Г.** Полупроводниковые лазеры. — М.: Наука, 1985. — 414 с.
114. **Рез И. С.** Кристаллохимический прогноз в диэлектронике. Реализованные возможности и перспективы//Сегнетоэлектрики. — Минск: Мин. пед. ин-т 1986. — С. 6—22.
115. **Ахманов С. А., Хохлов Р. В.** Проблемы нелинейной оптики. — М.: ВИНТИ, 1964. — 264 с.
116. **Бломберген Н.** Нелинейная оптика. — М.: Мир, 1966. — 424 с.
117. **Дмитриев В. Г., Тарасов А. В.** Прикладная нелинейная оптика. — М.: Радио и связь, 1982. — 352 с.
118. **Nonlinear Optics/Ed. by P. Harper, B. Wherrett.** — London: Academic Press, 1977. — 432 p.
119. **Цернике Ф., Мидвинтер Дж.** Прикладная нелинейная оптика. — М.: Мир, 1976. — 261 с.
120. **Летохов В. С., Чеботаев В. П.** Принципы нелинейной лазерной спектроскопии. — М.: Наука, 1975. — 280 с.
121. **Large Aperture Harmonic Conversion Experiments in Lawrence Livermore National Laboratory/G. Linford, B. Johnson, J. Hildum and al.**//Appl. Optics. — 1982. — Vol. 21. P. 3633—3643.
122. **Зельдович Б. Я., Пилипецкий Н. Ф., Шкунов В. В.** Обращение волнового фронта. — М.: Наука, 1985. — 246 с.
123. **Особенности использования импульсных УФ-лазеров в фотолитографии/ А. Л. Богданов, К. А. Валнев, А. М. Прохоров и др.**//Квантовая электрон. — 1985. — Т. 12(12). — С. 2498—2501.
124. **Коренева Л. Г., Золин В. Ф., Давыдов Б. Л.** Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике. — М.: Наука, 1975. — 136 с.
125. **Тихонов Е. А., Шпак М. Т.** Нелинейные оптические явления в органических соединениях. — Киев: Наук. думка, 1979. — 382 с.
126. **Егоров В. М., Косцов Э. Г.** Перспективы создания оптических цифровых высокопроизводительных вычислительных устройств//Автометрия. — 1985. — № 1. — С. 114—125.
127. **Прокопало О. И., Раевский И. П.** Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита. — Ростов-на-Дону: Из-во Рост. ун-та, 1985. — 103 с.
128. **Громов Г. Р.** Национальные информационные ресурсы: проблемы промышленной эксплуатации. — М.: Наука, 1984. — 280 с.
129. **Струков Б. А., Леванюк А. П.** Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. — М.: Наука, 1983. — 240 с.
130. **Рез И. С.** О нелинейных оптических материалах с изменяемой дисперсией//Физика и химия твердого тела. — М.: ФХИ, 1975. — С. 22.—28.
131. **Рез И. С.** О роли нецентросимметричных минералов в технике//Кристаллография и минералогия. — Л.: Наука, 1972. — С. 71—73.
132. **Rez J. S.** Investigations of Some Crystal-chemical Possibilities of Transparent Ferroelectric Ceramic Modification//Ferroelectris. — 1986. — Vol. 69. — P. 17—20.
133. **Рез И. С.** Роль кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков в развитии квантовой электроники//Титанат бария. — М.: Наука, 1973. — С. 110—118.
134. **Рез И. С.** О некоторых кристаллохимических основах поиска эффективных материалов для рабочих тел элементов систем обработки информации//Свойства материалов, используемых в устройствах оптоэлектроники. — Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1976. — С. 10—45.
135. **Рез И. С.** О некоторых данных кристаллохимического отбора материалов для управления ИК-излучением//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1967.—Т. 31.— С. 1905—1909.

136. Диэлектрические свойства калийтитанилфосфата/И. С. Рез, И. П. Григас, А. В. Калесинскас Н. И. Павлова//Лит. физ. сб. — 1982. — Т. 22, — Вып. 5. — С. 87—92.
137. Extended Model of Bond Charges and its Application in Calculation of Optical Properties of Crystals With Different Types of Chemical Bond/V. Tsirelson, O. Korolkova, J. Rez, R. Ozerov//Phys. Stat. Sol. — 1984. — Vol. B122. — P. 599—612.
138. Дудник Е. Ф., Кнюсе Г. А. Особенности атомной структуры неорганических чистых сегнетоэластиков//Изв. АН СССР. Сер. физ. — Т. 47, № 3. — С. 420—434.
139. Amin A., Newnham R. Tertiary Ferroics//Phys. Stat. Sol. — 1984. — Vol. 61A. — P. 215—219.
140. Ролов Б. Н., Юркевич В. Э. Физика размытых фазовых переходов. — Ростов-на-Дону: Изд-во Рост. ун-та, 1983. — 320 с.
141. Валиев К. А. Микроэлектроника. Достижения и пути развития. М.: Наука, 1986. — 180 с.
142. Nelson D. F. Electric, Optic and Acoustic Interactions in Dielectrics. — N· Y.: J. Wiley and Sons. — 1979. — 539 p.
143. Вершинский Н. В. Энергия океана. — М.: Наука, 1986. — 152 с.
144. Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. Поляризованные дефекты и аномалии свойств кристаллов при фазовых переходах//ЖЭТФ. — 1983. — Т. 25, № 4(10). — С. 1423—1436.
145. Леванюк А. П., Сигов А. С. Влияние дефектов на свойства сегнетоэлектриков и родственных материалов вблизи точки фазового перехода второго рода//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1981. — Т. 45, № 9. — С. 1640—1645.
146. Изменения структуры дефектов и обусловленные ими аномалии свойств веществ вблизи точек фазовых переходов/А. П. Леванюк, В. В. Осипов, А. С. Сигов, А. А. Собянин//ЖЭТФ. — 1979. — Т. 76, № 1. — С. 345—368.
147. Рез И. С., Галстян Г. Т., Рейзер И. Ю. О природе примесной униполярности ТГС//ФТТ. — 1982. — Т. 24. — С. 2186—2190.
148. ВКР-самопреобразование лазерного излучения в кристаллах двойных вольфраматов/К. Андрунас, Ю. Вицакас, Ю. Мочалов и др.//Письма в ЖЭТФ. 1985. — Вып. 42(8). — С. 333—337.
149. Кизель В. А., Бурков В. И. Гиротропия кристаллов — М.: Наука, 1980. — 304 с.
150. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. — М.: Наука, 1982. — 320 с.
151. Рез И. С., Мейснер Л. Б. К теории диэлектрических и оптических свойств сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1969. — Т. 33. — С. 223—227.
152. Мейснер Л. Б., Рез И. С. К теории нелинейных оптических свойств кристаллов//Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1971. — Т. 35. — С. 1802—1806.
153. Рез И. С., Мейснер Л. Б. Расчет электрооптических постоянных в ионных кристаллах//Кристаллография. — 1973. — Т. 18. — С. 454—458.
154. Рез И. С., Суворов В. С. Генерация второй гармоники в кристалле дигидроарсената цезия без дупреломления при комнатной температуре//Оптика и спектроскопия. — 1969. — Т. 27. — С. 181—183.
155. Рез И. С., Филимонов А. А., Суворов В. С. Исследование генерации второй гармоники излучения ОКГ в мелкодисперсных кристаллических средах//ЖЭТФ. — 1969. — Т. 56. — С. 1519—1523.
156. Рез И. С., Сонин А. С., Суворов В. С. Некоторые нелинейные оптические свойства кристаллов группы КДР//ЖЭТФ. — 1967. — Т. 53. С. 49—54.
157. Электронная кристаллохимия. — М.: ВИНТИ, 1986. — 264 с. — (Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия; Т. 20).
158. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. — М.: Мир, 1983. — Т. 1. — 382 с. — Т. 2. — 332 с.
159. Берсукер И. Б., Нолянгер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. — М.: Наука, 1983. — 336 с.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a ,	м	— постоянная кристаллической решетки
A ,	$\text{см}^{-1}\text{К}^{-1/2}$	— температурный коэффициент мягкой моды
C_{ijkl} ,	Па	— тензор упругой жесткости
C_p ,	$\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	— теплоемкость при постоянном давлении
C ,	К	— постоянная в законе Кюри — Вейса
d_{ijk} ,	$\text{Кл}/\text{Н}$	— тензор пьезомодуля
D ,	$\text{Кл}/\text{м}^2$	— электрическая индукция
E ,	$\text{В}/\text{м}$	— напряженность электрического поля
F ,	Дж	— поверхность Ферми
f ,	Н	— сила
g_{jik} ,	$\text{м}^2/\text{Кл}$	— тензор пьезомодуля
G ,	См	— проводимость
h_{ijk} ,	$\text{Н}/\text{Кл}$	— тензор пьезомодуля
H ,	$\text{А}/\text{м}$	— напряженность магнитного поля
j ,	$\text{А}/\text{м}^2$	— плотность электрического тока
k ,		— коэффициент электромеханической связи
n_0 ,	м^{-3}	— объемная концентрация частиц
n ,		— коэффициент оптического преломления
P ,	$\text{Кл}/\text{м}^2$	— поляризуемость
q ,	Кл	— электрический заряд
r_{ijk} ,	$\text{м}/\text{В}$	— тензор линейного электрооптического эффекта
R_{ijkl} ,	$\text{м}^2/\text{В}^2$	— тензор квадратичного электрооптического эффекта
R_{klmn} ,	$\text{м}^2/\text{В}^2$	— тензор электрострикции
S_{ijkl} ,	Па^{-1}	— тензор упругой податливости
T ,	К	— температура
T_k ,	К	— критическая температура (фазового перехода)
U ,	В	— электрическое напряжение
v ,	$\text{м}/\text{с}$	— скорость
ΔW ,	Дж	— энергетическая щель электронного спектра
x_{ij}		— тензор механических деформаций
X_{pi} ,	$\text{Н}/\text{м}^2$	— тензор механических напряжений
α ,	$\text{Ф}/\text{м}^2$	— поляризуемость
β ,	К^{-1}	— коэффициент термического расширения
β_V ,	К^{-1}	— коэффициент объемного термического расширения
γ ,	см^{-1}	— затухание оптического осциллятора
δ ,	м	— длина свободного пробега носителя заряда
ϵ		— относительная диэлектрическая проницаемость
ϵ_{ij}		— тензор диэлектрической проницаемости
Θ ,	К	— температура Кюри — Вейса
λ ,	см^{-1}	— коэффициент оптического поглощения
λ ,	м	— длина волны
μ		— относительная магнитная проницаемость

ν ,	Гц	— частота
ρ ,	Ом·м	— удельное объемное сопротивление
σ_{kl} ,	См/м	— тензор проводимости
τ ,	с	— время релаксации
χ		— относительная диэлектрическая восприимчивость
ω ,	рад/с	— угловая частота

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Активность оптическая 28
 Акустоэлектроника 149
 Антисегнетоэлектрики 101, 108
- Вариконд 189
 Время релаксации 63
- Генерация носителей заряда 42, 43
 Гетерозаряд 161
 Гирация 28
 Гомозаряд 161
- Деструкция полимеров 60
 Дигидрофосфат калия 180, 200
 Дипольный момент 63
 Дисперсия диэлектрической проницаемости 78
 Диэлектрики активные 5
 Диэлектрическая восприимчивость 19
 — нелинейность 185
 — проницаемость 19, 65
 Диэлектроника 3
 Дихроизм 28
 Домены сегнетоэлектрические 176
- Жидкие кристаллы нематические 33
 — — смектические 33
 — — холестерические 33
- Закон Кюри—Вейса 103
 Зона Бриллюэна 13, 109
 — валентная 12
 — запрещенная 16
 — проводимости 14
- Инжекция биполярная 47
 — монополярная 47
- Ионизация ударная 54
 Ионных кристаллов поляризация 82
 — — потери 73
 — — пробой 51
- Кварц 129, 135
 Керамика пьезоэлектрическая 134
 — сегнетоэлектрическая 176
- Лазерные среды 229
 Ловушки носителей заряда 47
- Микропозиционеры 155
 Мягкая мода 101
- Ниобат лития 135, 152
- Параметр порядка 95
 Пировидикон 172
 Пироэлектрик 23, 167
 Позистор 181
 Показатель преломления 197
 Полуметаллы 15
 Полупроводники 14
 Поляризация дипольная 62
 — инфракрасная 62
 — ионная 62
 — миграционная 63
 — оптическая 62
 — остаточная 161
 — спонтанная 176
 — тепловая 62
 — упругая 62
 — электронная 62
 Поляризуемость 9
 Поляррон 44

- Приемник излучения 170, 173
 Пробой тепловой 51
 Проводимость 41, 181
 Пьезодвигатель 137, 139
 Пьезоизлучатель 136
 Пьезоприемник 134
 Пьезорезонатор 146
 Пьезотрансформатор 139
 Пьезофильтр 147
 Пьезоэлектрик 128
- Рассеяние света динамическое** 34
- Сверхпроводимость высокотемпературная** 124
 Сегнетомагнетик 19
 Сегнетоэластик 110
 Сегнетоэлектрик 101
 Среды ацентричные 35
- Текстура 36
 Тензор диэлектрической проницаемости 197
 Термоэлектрик 161
 Титанат бария 179
 Триглицинсульфат 180
- Уравнение Дебая дисперсионное** 78
Уровни захвата 46
- Фазовые переходы диэлектрик—металл** 114
- — порядок—беспорядок 180
 — — смещения 179
 Ферми поверхность 14
 Фоторефракция 31
 Фотоэлектрик 161
- Экситоны 118
 Электрет 161
 Электрическая индукция 17
 Электрическое старение 56
 Электрогирация 29
 Электронный спектр 13
 Электрооптический дефлектор 205
 — затвор 201
 — модулятор 203
 — транспарант 208
 — фильтр 207
 Электропроводность ионная 41
 — поляронная 41
 — электронная 41
 Электрострикция 127, 157
 Энергетическая щель 12, 116
 Эрозия полимеров 61
 Эффект акустооптический 221
 — Керра 197
 — нелинейный оптический 32, 193
 — Погкельса 29, 197
 — пьезооптический 18, 127
 — фотохромный 31
 — электрооптический 193, 197

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Глава 1.	
Общая характеристика кристаллических диэлектриков	9
1.1. Отличие свойств диэлектриков от свойств металлов и полупроводников	9
1.2. Электрические, электромеханические и электротепловые эффекты в диэлектриках	17
1.3. Оптические явления в диэлектриках	26
1.4. Классификация активных диэлектриков по типам структур	35
Глава 2.	
Электропроводность диэлектриков	41
2.1. Основные механизмы электропроводности диэлектриков	41
2.2. Нелинейная проводимость диэлектриков в условиях повышенной инжекции носителей заряда	46
2.3. Электрическая прочность диэлектриков	51
2.4. Электродеградация диэлектриков	56
Глава 3.	
Электрическая поляризация и диэлектрические потери	62
3.1. Механизмы поляризации диэлектриков	62
3.2. Диэлектрические потери	73
3.3. Поляризация и поглощение ионных кристаллов	82
3.4. Термостабильные СВЧ-диэлектрики с высокой проникаемостью	88
Глава 4.	
Фазовые переходы в диэлектриках	94
4.1. Особенности переходов первого и второго рода	94
4.2. Сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические фазовые переходы	101
4.3. Сегнетоэластические фазовые переходы	110
4.4. Критическое изменение проводимости в окрестности фазовых переходов	113
Глава 5.	
Пьезоэлектрики и их применение в электронике	127
5.1. Основные уравнения пьезоэффекта и электрострикции	127
5.2. Пьезоэлектрические материалы различного назначения	131
5.3. Пьезопреобразователи энергии	140
5.4. Пьезопреобразователи электрических сигналов	146
5.5. Электроуправляемый пьезоэффект и микропозиционеры	155
Глава 6.	
Полярные диэлектрики и их применение	161
6.1. Физические свойства и техническое использование электретов	161
6.2. Пирозлектрики и их техническое применение	167

6.3. Сегнетоэлектрики: основные свойства и применение в электронике	176
6.4. Нелинейные диэлектрики и их применение	185

Глава 7.

Диэлектрические оптические среды и устройства	192
7.1. Классификация диэлектрических оптических сред	192
7.2. Классификация нелинейных оптических эффектов	193
7.3. Электрооптические эффекты и материалы	197
7.4. Объемные электрооптические устройства	201
7.5. Пространственно распределенные и интегральные электрооптические устройства	208
7.6. Акустооптические эффекты и материалы	221
7.7. Объемные и интегральные акустооптические устройства	226
7.8. Диэлектрические среды для генерации когерентного излучения	229
7.9. Твердые диэлектрические среды для преобразования частоты когерентного излучения	236

Глава 8.

Перспективы применения диэлектриков в электронике	251
8.1. Тенденции развития технологии активных диэлектриков	251
8.2. Коэффициенты качества диэлектрических материалов электронной техники	255
8.3. Перспективные материалы по основным видам применений	260
8.4. Заключение	265
Список литературы	277
Список основных обозначений	283
Предметный указатель	284