

6.11. Активные диэлектрики

6.11.1. Общие сведения

Диэлектрики, предназначенные для создания функциональных элементов электроники, свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий, относятся к группе **активных диэлектриков**.

К числу активных диэлектриков относятся сегнето-, пара-, пьезо- и пироэлектрики; электреты, диэлектрики оптических квантовых генераторов, жидкокристаллические диэлектрики и др.

С перечисленными группами активных диэлектриков, их общими свойствами и применением можно познакомиться по данному электронному учебнику. Для более глубокого ознакомления обращайтесь к списку литературы, приведенному в конце главы.

6.11.2. Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы привлекают внимание благодаря своим уникальным свойствам и возможностям для применения в радиоэлектронике и оптоэлектронике. К характерным особенностям их параметров относится весьма малая потребляемая мощность и низкие управляющие напряжения. Это обуславливает применение жидких кристаллов в устройствах оптической памяти, скоростных электронно-оптических затворах, управляемых светофильтрах, устройствах отображения информации, в индикаторных устройствах для регистрации температуры, давления и др. Так как этот раздел имеет ознакомительный характер, то любознательного читателя отсылаем к первоисточникам, главные из которых указаны в библиографическом списке литературы работы [16] и др.

Жидкие кристаллы обладают определенным порядком в расположении молекул, создающих анизотропию механических, электрических и оптических свойств. Многие эффекты в жидких кристаллах (мезофазах) возникают из-за переориентации директора (оси преимущественного направления молекул макроскопического объема вещества под действием поля или потока жидкости). Термотропные жидкие кристаллы, т.е. кристаллы, образующиеся в результате нагревания, твердого вещества и существующие в определенном интервале температур и давлений разделяются на три типа: *сметические, нематические и холестерические*.

В *нематических жидких кристаллах* (НЖК) длинные оси молекул лежат вдоль линий, параллельных определенному направлению, а центры размещены хаотично. Такие кристаллы ведут себя как оптически одноосные системы, кристаллографическая структура которой неполярная, т.е. направление концов молекул имеет равномерное распределение.

В *сметических жидких кристаллах* (СЖК) слои параллельно ориентированных в форме сигар молекул имеют большую, чем НЖК, степень упорядочения.

В *холестерических жидких кристаллах* (ХЖК) молекулы располагаются в том же порядке, что и в НЖК, но образованы они оптически активными молекулами, причем направление длинных осей молекул в каждом последующем слое, состоящем из параллельно ориентированных и свободно перемещающихся в двух направлениях молекул, составляет с направлением осей молекул предыдущего слоя некоторый угол. При этом образуется спираль с шагом, соответствующем повороту директора на угол 2π . ХЖК представляют собой «хиральные» НЖК, т.е. лишенные центра симметрии.

Фазовые переходы от твердых кристаллов к изотропной жидкости происходят обычно по схеме ТК–СЖК–НЖК–ИЖ, а в веществах с оптически активными молекулами по схеме ТК–СЖК–ХЖК–ИЖ (ТК–твердый кристалл, ИЖ – изотропная жидкость).

6.11.3. Активные диэлектрики оптических квантовых генераторов

Твердые диэлектрики для оптических квантовых генераторов (лазеров) являются активной средой, представляющей собой кристаллическую или стеклообразную матрицу, в которой равномерно распределены активные ионы (активаторы). Все процессы поглощения и излучения света связаны с переходами электронов между уровнями активного иона, при этом матрица играет пассивную роль. Спектр излучения лазера в основном зависит от типа активного иона. Как вещество кристаллической или стеклообразной основы, так и активаторы должны удовлетворять целому ряду специфических требований. Свойства некоторых лазерных материалов приведены в таблице

Таблица 6.13.

Матрица	Активатор	Длина волны излучения, мкм
Рубин $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,05\% \text{Cr}_2\text{O}_3$	Cr^{3+}	0.7
Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ, YAG) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Nd^{3+}	1.6
Флюорит CaF_2	U^{3+}	2.61
Фторид марганца MnF_2	Ni^{2+}	1.93
Стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Nd^{3+}	1.6

6.11.4. Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики - вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики обладают рядом специфических свойств, которые проявляются лишь в определенном диапазоне температур. Температура T_k (сегнетоэлектрическая точка Кюри) является температурой фазового перехода, ниже этой температуры сегнетоэлектрик обладает доменной структурой и характерными сегнетоэлектрическими свойствами; выше этой температуры происходит распад доменной структуры и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. Следствием доменного строения сегнетоэлектриков являются нелинейная зависимость их поляризованности или электрической индукции от напряженности электрического поля (см. рисунок 7.8), которая носит название диэлектрической петли гистерезиса, и резко выраженная температурная зависимость диэлектрической проницаемости, в которой максимум диэлектрической проницаемости достигается при температуре, соответствующей точке Кюри.

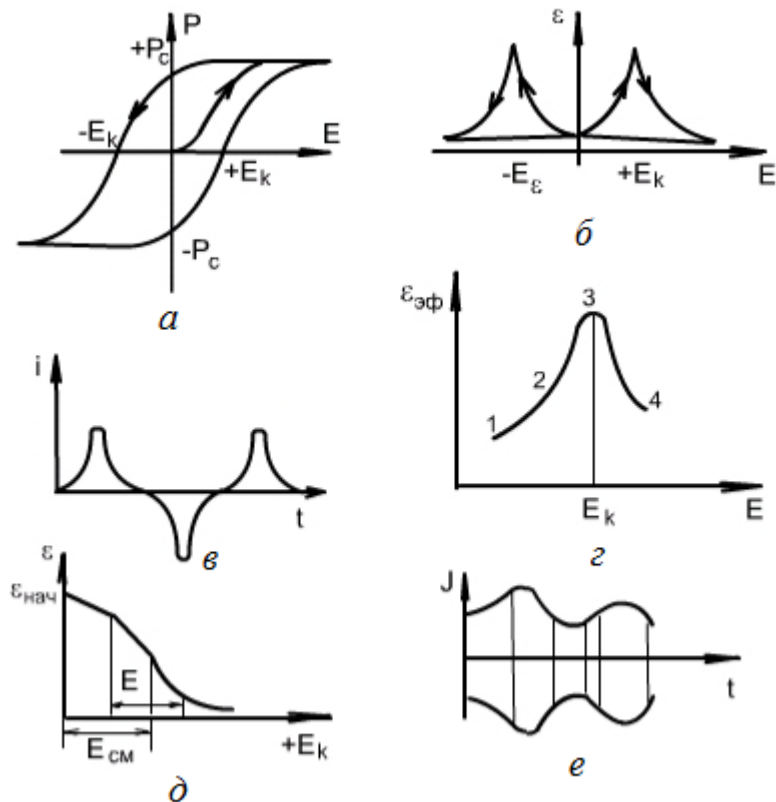


Рис. 7.8. Основные нелинейные свойства сегнетоэлектриков

a – диэлектрический гистерезис; *б* – динамическая нелинейность; *в* – нелинейный ток через сегнетоконденсатор; *г* – эффективная нелинейность; *д* – реверсивная нелинейность; *е* – амплитудная модуляция.

На рисунке приведены зависимости основных параметров сегнетоэлектриков (поляризации, диэлектрической проницаемости, тока и напряжения на обкладках сегнетоконденсатора), характеризующих нелинейные свойства в зависимости от напряженности электрического поля (зависимости *a, б, г, д*) и времени приложения переменного электрического поля (зависимости *в* и *е*).

В настоящее время известно несколько сотен сегнетоэлектриков, которые по типу химической связи и физическим свойствам принято подразделять на две группы: 1) ионные кристаллы, к которым относятся титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 , ниобат калия KNbO_3 , барий-натриевый ниобат $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$, или сокращенно БАНАН; и др.; 2) дипольные кристаллы, к которым относятся сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, триглицинсульфат $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 и др.

Все соединения первой группы нерастворимы в воде, обладают значительной механической прочностью, легко получают по керамической технологии. Дипольные соединения, наоборот, обладают малой механической прочностью и растворимостью в воде, благодаря чему можно вырастить крупные монокристаллы этих соединений из водных растворов.

Сегнетоэлектрики находят применение: для изготовления малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью; для изготовления материалов с большой нелинейностью поляризации для диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств; в вычислительной технике — для ячеек

памяти; для модуляции и преобразования лазерного излучения; в пьезо- и пироэлектрических преобразователях.

Среди конденсаторной сегнетокерамики можно выделить ряд материалов. Например, Т-900, кристаллическая фаза которого представляет собой твердый раствор титанатов стронция SrTiO_3 и висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ с температурой Кюри $T_K = -140^\circ\text{C}$. Этот материал имеет сглаженную зависимость диэлектрической проницаемости от температуры. Для производства малогабаритных конденсаторов на низкие напряжения используют также материал СМ-1, изготавливаемый на основе титаната бария с добавкой оксидов циркония и висмута. Для изготовления конденсаторов, работающих при комнатной температуре, в том числе и высоковольтных, используется материал Т-8000 ($\epsilon_r \approx 8000$), имеющий кристаллическую фазу на основе $\text{BaTiO}_3 - \text{BaZrO}_3$. Точка Кюри этого материала находится вблизи комнатной температуры.

Для изготовления нелинейных конденсаторов применяются другие сегнетоэлектрические материалы, обладающие резко выраженными нелинейными свойствами – сильной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Такие материалы называются варикондами. Вариконды предназначены для управления параметрами электрических цепей за счет изменения их емкости. Сегнетоэлектрики, петля гистерезиса которых по форме близка к прямоугольной, например, такие, как триглицинсульфат (ТГС), можно применять в запоминающих устройствах ЭВМ.

Кристаллы некоторых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков имеют сильно выраженный электрооптический эффект (антисегнетоэлектрики, как и сегнетоэлектрики, также имеют доменное строение, однако спонтанная поляризованность каждого домена у них равна нулю, так как дипольные моменты внутри каждого домена сориентированы антипараллельно). Электрооптический эффект заключается в изменении показателя преломления среды, который вызван внешним постоянным электрическим полем. Он называется линейным (эффект Поккельса), если показатель преломления изменяется пропорционально первой степени напряженности, и квадратичным, если наблюдается квадратичная зависимость от напряженности поля (эффект Керра). Электрооптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов используются для модуляции лазерного излучения, осуществляемого электрическим полем, приложенным к кристаллу. Для электрооптических модуляторов света используют кристаллы ниобата лития LiNbO_3 , дигидрофосфата калия KN_2PO_4 , прозрачную сегнетокерамику системы ЦТСЛ, представляющую собой твердые растворы цирконата-титаната свинца с оксидом лантана.

При легировании сегнетоэлектрической керамики BaTiO_3 и твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ и $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ неодимом и марганцем получают материалы, которые по своим свойствам относятся к сегнетополупроводникам. В таких материалах, благодаря легированию, возникают донорные и акцепторные уровни, и проводимость повышается в миллиарды раз до значений, соответствующих типичным полупроводникам. Однако высокая проводимость наблюдается лишь в полярной фазе при температурах ниже точки Кюри. Вблизи точки Кюри проводимость резко уменьшается — в $10^2 \div 10^6$ раз, и лишь при нагреве много выше точки Кюри она снова начинает расти с увеличением температуры. Такой эффект называется позисторным. Керамические элементы — позисторы имеют низкое «холодное» и высокое «горячее» сопротивление. Они широко применяются в системах теплового контроля, измерительной технике, в пусковых системах двигателей, для авторегулировки и в других устройствах.

6.11.5. Электреты

К **электретам** относятся диэлектрики, способные длительное время сохранять поляризованное состояние и создавать в окружающем их пространстве электрическое поле.

Остаточная поляризация в электретах в отличие от пьезоэлектриков и поляризованных сегнетоэлектриков компенсирована не полностью, что приводит у них к отличной от нуля внешней напряженности поля, которая может быть очень высокой.

Существуют различные способы получения электретов. Так, *термоэлектреты* получают путем охлаждения в сильном электрическом поле расплава полярных диэлектриков; *фотоэлектреты* изготавливают из материалов, обладающих фотоэлектропроводностью — серы, сульфата кадмия — при одновременном воздействии света и электрического поля; *коронозлектреты* получают при пониженном давлении газа в коронном разряде и др.

Если заряд в электрете создается за счет различных релаксационных механизмов поляризации, то такие заряды называют *гетерозарядами*. Эти заряды имеют знак, противоположный знаку заряда электродов. Если заряды переходят на поверхность твердого диэлектрика из поляризующего электрода или воздушного зазора и имеют тот же знак, что и электроды, то такие заряды называют *гомозарядами*.

Гомозаряды преобладают у неорганических (керамических) материалов и органических неполярных диэлектриков, гетерозаряды — у органических полярных диэлектриков. Время жизни электретов может достигать в нормальных условиях нескольких лет, но быстро уменьшается с повышением температуры и влажности за счет освобождения и нейтрализации носителей заряда, захваченных ловушками.

В разной степени электретный эффект присущ всем без исключения диэлектрикам. Заряды одного знака с электродами — гомозаряды притягиваются реальным зарядом вблизи поверхности диэлектрика, возникающим из-за проводимости между диэлектриком и электродом, холодной эмиссии на электроды из электродов или электрическому пробоею на поверхности. Гетерозаряд связывается с поляризацией объема диэлектрика в результате ориентации диполей или разделения зарядов и их захвата при приложенном электрическом поле.

Фотоэлектреты относятся к гетерополярным электретам, в которых разделение поляризации вызвано фотовозбуждением свободных носителей заряда и их дрейфом в приложенном электрическом поле. К этому типу относятся оптически индуцированная поляризация в таких материалах как LiNbO_3 .

Ориентация диполей в аморфных гетерополярных электретах напоминает сегнетоэлектричество, но природа поляризации различна (релаксация со временем дипольной релаксации твердых тел). При температурах, близких к температуре поляризации релаксация происходит очень быстро.

Процесс получения электретного состояния состоит обычно в охлаждении материала в электрическом поле E от температуры T_1 , где диполи свободно вращаются до температуры T_2 , при которой диполи заморожены в тех или иных положениях (термоэлектреты). Оценить величину поляризации можно непосредственно из формулы Дебая для дипольной ориентации

$$P = \frac{n\mu^2 E}{3k_B T_3} \quad (7.5)$$

При условии, что $E \cdot \mu \ll k_B T$. Здесь n — концентрация полярных молекул, каждая из которых обладает дипольным моментом μ , а T_3 — температура между T_1 и T_2 , при которой замораживаются диполи. Приведенная формула является приближенной и фактически справедлива только для системы хаотически ориентированных свободных диполей.

Наибольшее практическое применение находят электреты из пленок полиэтилентерефталата (лавсана), фторопласта-4, поликарбоната и др. Электреты применяются для изготовления микрофонов, телефонов, дозиметров радиации, влажности, электрометров в электрофотографии и во многих других случаях

6.11.6. Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрики — диэлектрики с сильно выраженным пьезоэлектрическим эффектом. *Прямой пьезоэлектрический эффект* называют явление поляризации диэлектрика под действием механических напряжений. При *обратном пьезоэффекте* происходит изменение размеров диэлектрика под действием приложенного электрического поля. Хотя в настоящее время известно более тысячи веществ, обладающих пьезоэлектрическими свойствами, в пьезотехнике применяется ограниченное количество материалов. Важное место среди них занимает монокристаллический кварц, из которого вырезают пластины с нужной для получения высоких характеристик кристаллографической ориентацией. Кварцевые резонаторы, представляющие собой полированные кварцевые пластинки с электродами и держателем, имеют очень малый $tg \delta$ и высокую механическую добротность (т.е. малые механические потери). Механическая добротность (величина, обратная $tg \delta$) в кварцевых резонаторах может достигать $10^6 - 10^7$. Кроме кварца в различных пьезопреобразователях используют кристаллы сульфата лития, сегнетовой соли, ниобата и танталата лития. Широко применяется для изготовления пьезопреобразователей пьезоэлектрическая керамика, изготавливаемая в основном из твердых растворов цирконаттитаната свинца $PbZrO_3 - PbTiO_3$ (ЦТС). Преимущество пьезокерамики перед монокристаллами — возможность изготовления активных элементов сложной формы и любого размера. Пьезокерамика применяется для изготовления малогабаритных микрофонов, телефонов, детонаторов, датчиков давлений, деформаций, ускорений, вибраций, пьезорезонансных фильтров, линий задержки, пьезотрансформаторов и др.

Сравнительно новой областью применения пьезоэлектриков являются пьезоэлектрические двигатели. В таких двигателях отсутствуют какие-либо обмотки и магнитные поля, поэтому они находят применение в радиотехнических устройствах, лентопротяжных и других приводах магнитофонов, в робототехнике. В пьезодвигателях основным элементом являются поляризованные керамические пластинки, колебания которых преобразуются во вращательное движение ротора. В настоящее время уровень разработки пьезокерамических, сверхтвердых и износостойких материалов ограничивает применение пьезодвигателей мощностью до 10 Вт, однако их характеристики указывают на перспективность применения в современных электронных устройствах, системах автоматизации и в бытовой технике.

В конце 60-х — начале 70-х годов были открыты высокоэффективные полимерные пьезоэлектрики на основе, в частности, поливинилиденфторида (ПВДФ), конкурентноспособные с пьезокерамикой. Пьезопленка из ПВДФ и композитов на ее основе находят применение в бесконтактных переключателях в клавиатуре калькуляторов, ЭВМ, телефонных номеронабирателях, электрических печатающих машинках. Широко применяются также композиционные полимерные пьезоэлектрики,

получаемые смешением полимеров с пьезоактивным наполнителем, обычно пьезокерамикой.

Стабильность пьезосвойств ПВДФ и керамики ЦТС сравнима. Основные параметры композитов с ЦТС снижаются на 1% в год в течение 10 лет, у ПВДФ — на 4% за 10 лет.

Пьезоэлектрические свойства проявляются у поляризованных керамических сегнетоэлектриков. После поляризации в постоянном электрическом поле сегнетоэлектрик ведет себя как монокристалл. Первый пьезопреобразователь на основе титаната бария появился в 1947 г. До сих пор пьезокерамика остается незаменимой для ряда преобразователей звукового и ультразвукового диапазонов. Разработка технологии сегнетокерамики и изучение ее свойств относится к специальным разделам материаловедения.

Первое сообщение об использовании пленочных преобразователей ультразвукового диапазона появилось в 1965 г. Благодаря применению пьезоэлектрических пленок при изготовлении линии задержки на объемных волнах, рабочую частоту удалось повысить до 18 ГГц. Другим этапом пленочных устройств стали высокоэффективные акустооптические приборы на объемных акустических волнах (ОАВ), а с 1970 г. стали выпускаться преобразователи на поверхностных акустических волнах (ПАВ) на пьезоэлектрических подложках. Промышленное применение находят пленки ZnS, CdS, ZnSe, CdSe. На основе AlN создают приборы гигагерцевого диапазона с высокой скоростью

Представляют интерес для изучения и пьезоэлектрические свойства пленок с низкой скоростью звука типа $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{28}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Заметной пьезоактивностью обладают пленки LiNbO_3 , $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, BeO, LaN, GaAs, LiIO_3 и др. Для массового выпуска телевизионных фильтров применяются монокристаллы ниобата лития, керамика PZT и тонкие пленки оксида цинка.

Промышленность многих стран, включая нашу, в настоящее время выпускает промышленные полимерные пьезоматериалы в основном на основе поливинилиденфторида, в виде металлизированных пленок толщиной от 5 мкм до 1..2 мм. На основе поливинилиденфторида разработаны высокоэффективные пьезоэлектрики конкурентноспособные с пьезокерамикой. Поливинилиденфторид и сополимеры винилиденфторида с другими мономерами обладают сегнетоэлектрическими свойствами – способностью к переполаризации, гистерезисными зависимостями поляризации от напряженности поля и температурой Кюри.

Из высокоэффективных пьезоэлектрических стеклообразных полимеров можно назвать сополимер винилиденцианида с винилиденацетатом. Области применения промышленных пьезопленок следующие:

- машиностроение и приборостроение;
- акустика; оптические приборы;
- электронные компоненты;
- робототехника;
- приборы обеспечения охраны и безопасности;
- медицинское оборудование;
- военная техника; транспорт, спортивные товары и товары для отдыха.

С вопросами современных теоретических представлений о пьезоэлектричестве в поляризованных полимерах, технологией получения пьезоэлектриков на основе полимеров, в том числе композиционных, их свойствами и областями применения можно познакомиться по работам Г.А. Лущейкина.

Вопросы изучения композитных материалов как для целей пьезотехники, так и для других направлений использования, например фотохромных композитов, в информатике и т. п. весьма актуальны. В настоящее время разработаны и используются композиты на основе пьезоэлектрических полимеров и пьезокерамики с высокими пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими характеристиками.

6.11.7. Параэлектрики

Наиболее известными представителями параэлектриков (криопараэлектриков) является титанат стронция, танталаты калия и другие элементы. Структуру SrTiO_3 в параэлектрической фазе можно представить как плотную гранцентрированную кубическую упаковку ионов Sr^{2+} и O^{2-} . Свобода смещений иона стронция должна приводить к возникновению поляризации и появлению параэлектрических свойств. Материалы типа титаната стронция относятся к виртуальным сегнетоэлектрикам, у которых при $T_k < \theta_D$ (θ_D – температура Дебая, при которой энергия тепловых колебаний решетки в твердом теле станет равной энергии самых коротких упругих волн, и все атомы веществ перейдут в возбужденное состояние) нарушается закон Кюри–Вейсса. Температурная зависимость обратной восприимчивости виртуального сегнетоэлектрика, соответствующая заметному квантовому вкладу в амплитуду колебаний кристаллической решетки показана на рисунке 7.9

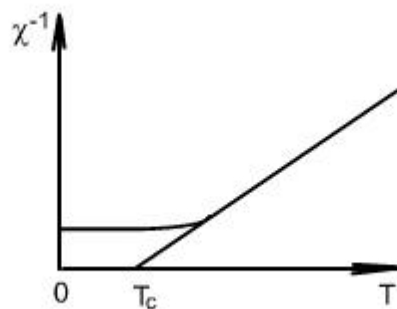


Рис. 7.9. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для виртуального сегнетоэлектрика

Зависимость диэлектрической проницаемости параэлектрика от напряженности внешнего электрического поля возникает при охлаждении материала до определенного интервала температур, в котором электрическая поляризация не пропорциональна электрическому полю даже в слабых полях (рис. 7.10). Эта нелинейность связана с насыщением поляризации кристалла из-за его высокой поляризуемости под воздействием управляющего поля при температурах близких к T_k . Если при росте поля E достигается насыщение поляризации, то величина ϵ должна уменьшаться с увеличением напряженности поля E . Так как выше точки Кюри в параэлектриках домены отсутствуют, то диэлектрические потери в параэлектриках сравнительно невелики, поэтому в качестве нелинейных диэлектриков их можно использовать вплоть до частот $10^8 \div 10^{11}$ Гц.

Для практического применения параэлектриков на СВЧ желательно, чтобы температурная зависимость $\varepsilon(T)$ была наименьшей, а нелинейность по полю наибольшей.

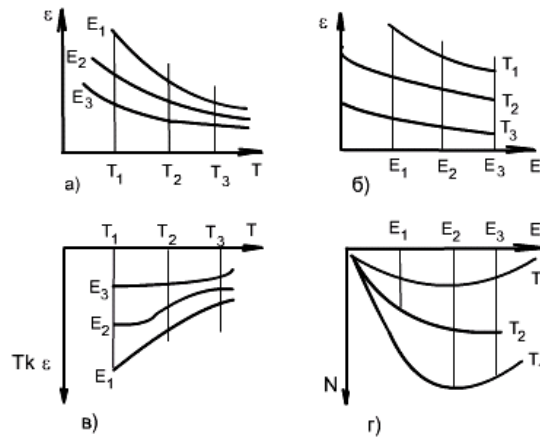


Рис. 7.10. Характерные зависимости для параэлектриков: а, б – зависимости диэлектрической проницаемости от температуры и напряженности поля; в – зависимость температурного коэффициента диэлектрической проницаемости от температуры; г – изменение нелинейности N (по определению $N=1/\varepsilon \cdot d\varepsilon/dE$) от напряженности поля (по Резу И.С. и Поплавко Ю.М.).

Такие свойства трудно совместить в одном кристалле. Тем не менее, имеющиеся монокристаллы и поликристаллические пленки позволяют обеспечивать достаточно хорошие характеристики активных параэлектрических элементов в СВЧ диапазоне.

Так как диэлектрическая дисперсия в параэлектриках структуры перовскита начинается на частотах около 10^{11} Гц, нелинейность не должна зависеть от частоты в СВЧ диапазоне при изменении поля в широких пределах. При расчетах активных элементов на основе параэлектриков можно использовать экспериментальные характеристики $\varepsilon(E)$ материала, учитывая лишь их зависимость от температуры. Важно отметить, что в сегнетоэлектриках при $T > T_C$ тангенс угла диэлектрических потерь растет с ростом напряженности электрического СВЧ поля:

$$\operatorname{tg} \delta = \operatorname{tg} \delta_0 + AE \sim^2. \quad (7.6)$$

Для керамики на основе титаната стронция коэффициент $A \cong 10^{-14} \text{ м}^2/\text{В}^2$. Можно показать, что при достаточно большой напряженности СВЧ поля упругие параметры среды оказываются промодулированными с частотой СВЧ поля. Рост $\operatorname{tg} \delta$ с увеличением E – это механизм потерь, присущий самой природе сегнетоэлектрика. Однако критическое поле, при котором начинается рост потерь на высоком уровне СВЧ поля, может быть повышено за счет использования пленочных образцов сегнетоэлектрика и управления спектром акустических колебаний.

Для применения в качестве параметрических усилителей, например, модуляторов сигналов СВЧ, фазовращателей перспективны СВЧ вариконды, обладающие малой инерционностью управления, высокой радиационной стойкостью и устойчивостью к перегрузкам. При низких температурах наиболее подходящим является танталат калия, имеющий при гелиевых температурах весьма низкие диэлектрические потери, а при нормальных температурах – вариконды типов ВК-7 и ВК-8.

В заключение отметим положительные свойства параэлектриков, служащих основой построения всевозможных интегральных элементов и функциональных устройств (по В.Н. Алфееву):

- аномально высокое значение ϵ при малых потерях;
- высокая крутизна $\epsilon(E)$;
- отсутствие дисперсии в широком спектре частот;
- сильная температурная зависимость $\epsilon(E)$ вблизи температуры фазового перехода (T_k);
- резонансное поглощение волн ИК-диапазона на частотах длинноволновых поперечно-оптических колебаний;
- сверхпроводимость в легированных параэлектриках;
- объемный размерный резонанс;
- электронный и акустический параэлектрический резонансы;
- высокая динамическая нелинейность;
- симметричная зависимость $\epsilon(E)$ и др.

6.11.8. Пироэлектрики

К активным диэлектрикам относятся *пироэлектрики*, т.е. диэлектрики, обладающие пироэлектрическим эффектом. *Пироэлектрический эффект состоит в изменении спонтанной поляризованности диэлектриков при изменении температуры.* К типичным линейным пироэлектрикам относятся турмалин и сульфат лития. *Пироэлектрики спонтанно поляризованы, но в отличие от сегнетоэлектриков направление их поляризации не может быть изменено внешним электрическим полем.* При неизменной температуре спонтанная поляризованность пироэлектрика скомпенсирована свободными зарядами противоположного знака за счет процессов электропроводности и адсорбции заряженных частиц из окружающей атмосферы. При изменении температуры спонтанная поляризованность изменяется, что приводит к освобождению некоторого заряда на поверхности пироэлектрика, благодаря чему в замкнутой цепи возникает электрический ток.

Пироэффект используется для создания тепловых датчиков и приемников лучистой энергии, предназначенных, в частности, для регистрации инфракрасного и СВЧ-излучения.

Значительным пироэффектом обладают некоторые сегнетоэлектрические кристаллы, к числу которых относятся ниобат бария-стронция, триглицинсульфат — ТГС, ниобат и танталат лития. Пироэлектрический эффект проявляется также в поляризованной, т.е. подвергнутой действию постоянного электрического поля, сегнетокерамике, а также у некоторых полимеров, например у поляризованных поливинилденфторида и поливинилиденхлорида.

Отметим наиболее важные группы пироэлектриков. К первой группе относятся сегнетоэлектрики. Однако для использования их пироэлектрических свойств они должны быть *монодоменизированы*. В свою очередь монодоменизация может быть достигнута в процессе выращивания сегнетоэлектриков или другими способами, включая температурную поляризацию. К важнейшим пироэлектрикам этого класса материалов относится триглицинсульфат ТГС и изоморфные ему соединения со специальными добавками для монодоменизации, ниобат и танталат лития, тонкие

пленки нитрата калия в сегнетофазе, керамические титанат свинца и цирконат–титанат свинца с различными добавками. Все эти материалы являются нелинейными диэлектриками, в которых пирокоэффициент, обусловленный первичным пироэффектом, достигает максимума вблизи точки Кюри.

Вторая группа пироэлектриков – это линейные пироэлектрики, направление спонтанной поляризации в которых одинаково по всему объему кристалла и не может быть изменено электрическим полем. Спонтанная поляризация P_c в таких кристаллах не снимается до нуля, как в сегнетоэлектриках. К таким пироэлектрикам относятся соединения типа $A^{II}B^{VI}$ со структурой вюрцита, например, монокристаллы CdS, а также сульфат лития, тетраборат лития и др. В пирокоэффициентах этих кристаллов наблюдается существенный вклад не только от первичного, но и от вторичного пьезоэффекта.

К третьей группе относятся пленочные полярные полимеры типа ПВДФ, которые весьма перспективны благодаря возможности получения из них тонких, эластичных, прочных пленок. Пироэлектрические свойства пленка приобретает после ее растяжения в 3÷5 раз и поляризации при температуре около 130⁰С в поле порядка 1 МВ/см. Некоторые сравнительные характеристики ряда важнейших пироэлектриков приведены в таблице (по Резу И.С. и Поплавко Ю. М).

Таблица 6.14.

Материал	P_r , мкКл/(м ² К)	ϵ	tg δ	P/ϵ
Сульфат лития	100	10	10 ⁻³	10
Танталат лития	180	45	10 ⁻³	4.0
Пьезокерамика ЦТСЛ	400	400	5·10 ⁻²	1.0
Пленка ПВДФ	35	6.2	10 ⁻²	5.7
ПВДФ трифторэтилена	50	5.3	10 ⁻²	4.5
ТГС	330	30	5·10 ⁻³	11
l-ДАТГСФ	395	30	3·10 ⁻³	13

Примечание.

ПВДФ – поливинилиденфторид; ТГС – триглицинсульфат; l-ДАТГСФ – дейтерированный ТГС, легированный l-аланином и фосфорной кислотой.

Отличительной особенностью пироприемников, предназначенных для регистрации теплового и электромагнитного излучений, является низкий коэффициент шумов и широкий спектральный диапазон излучений на частотах 10¹⁰÷10²⁰ Гц (от сантиметровых волн до γ -лучей). Так как пироэлектрики реагируют только на переменную часть потока излучения, то модуляция потока может достигать 10⁶ Гц. Диапазон регистрируемых мощностей излучения от 10⁻⁹ до 10²⁰ Вт.

Пироэлектрические детекторы применяются для исследования пучков нейтронов, протонов и дейтронов в экспериментах по термоядерному синтезу, для изучения импульсного и стационарного γ и рентгеновского излучений и как измерители мощности и энергии лазеров оптического диапазона, включая УФ и ИК.

В измерительной технике пироэлектрические приемники применяются в виде тепловых приемников, построенных по модели абсолютно черного тела. Измерительные

приемники излучений, построенные в виде матриц, состоящих из $10^3 \div 10^5$ элементов, позволяют исследовать пространственное распределение излучений.

Пироэлектрики находят применение в тепловидении (инфракрасном или радиационном), имеющем большое значение в медицине и технике. Пироконы (пироэлектрические видиконы тепловые передающие телевизионные трубки) применяются для контроля многообразных технологических процессов. Приведем краткий перечень возможных применений видиконов:

- оценка состояний высоковольтных линий передачи по данным вертолетной ИК - съемки;
- проверка однородности изоляции мощных электрических машин;
- автоматизированный технологический контроль электронных компонентов – (конденсаторов, резисторов, СБИС) под нагрузкой;
- применение пироконов в медицине для диагностики глубоких латентных воспалительных процессов и т.п.;
- изучение характеристик излучения лазеров;
- ИК картографирование Земли с ИСЗ, планет и комет с космических зондов и т.п.

В теплотрии преобразователи на пироэлектриках для измерения температуры, теплоемкости, теплопроводности, теплообмена и т.д. имеют предельную чувствительность порядка 10^{-7} К.

Использование *электрокалорического эффекта* (эффект обратный пироэффекту) дает возможность получить низкие температуры в интервале температур от жидкого азота до фреоновых температур при использовании сегнетоэлектрических материалов. Рекордные величины электрокалорического эффекта ($2,6^\circ\text{C}$) вблизи ФП наблюдались в антисегнетоэлектрической керамике системы цирконат–станнат–титанат свинца и в керамике скандониобата свинца. Не исключается вероятность разработки пироэлектрического многокаскадного преобразователя с КПД цикла порядка 10% при ожидаемом энергосъеме до 2 кВт/л энергоносителя, что в будущем создаст реальную конкурентоспособность классическим энергоустановкам.