

Лекция 8

АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Кристаллические диэлектрики, в которых ионы разного знака расположены в определенном порядке, могут поляризоваться и в отсутствие внешнего электрического поля. В обычных диэлектриках такая поляризация не происходит, так как создаваемое внутри них электрическое поле компенсируется полем свободных зарядов, натекающих на поверхность образца извне и изнутри. Нарушение такой компенсации, приводящее к временному появлению электрического поля в кристалле, происходит в *пьезоэлектриках* (при определенных деформациях) и в *пироэлектриках* (при изменении температуры кристалла). Разновидностью пироэлектриков являются *сегнетоэлектрики*, поляризация которых может существенно изменяться под влиянием внешних воздействий. Наведенная во внешнем поле поляризация может долго сохраняться в диэлектриках (например, в полимерах и керамике) после снятия поляризующего поля (так называемые *электреты*).

8.1 Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрики – кристаллические вещества, в которых при сжатии и растяжении в определенных направлениях возникает электрическая поляризация (*прямой пьезоэффект*). *Обратный пьезоэффект* – появление механической деформации в кристалле под действием приложенного электрического поля. Функциональная связь между механическими и электрическими параметрами в обоих случаях линейна.

Пьезоэффект наблюдается только в кристаллах, не имеющих центра симметрии (см. 1.3). Наличие других элементов симметрии (оси или плоскости симметрии) может запрещать появление поляризации в некоторых кристаллографических направлениях, т.е. также ограничивает число кристаллов–пьезоэлектриков. В результате пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 точечным группам симметрии из 32.

Механизм возникновения пьезоэффекта можно пояснить на примере кварца, элементарная ячейка которого содержит три молекулы SiO_2 . На рис. 8.1 показана проекция элементарной ячейки кварца на плоскость, перпендикулярную оси 3-го порядка. Три иона Si^{4+} находятся в этой плоскости, а шесть ионов O^{2-} – в двух соседних плоскостях, параллельных ей. В отсутствии деформации (рис. 8.1, а) центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ячейки совпадают и ее дипольный момент равен нулю. При сжатии вдоль оси X центры тяжести разнополярных зарядов смещаются, и возникает дипольный момент $\mathbf{P}$ элементарной ячейки (б). При растяжении кристалла (в) возникает дипольный момент в противоположном направлении.

Количественной характеристикой пьезоэффекта является совокупность пьезоконстант (*пьезомодулей*) – коэффициентов пропорциональности d в соотношениях между электрическими (напряженность электрического поля $\mathbf{E}$, поляризация $\mathbf{P}$) и механическими величинами (механические напряжения σ , относительная деформация ϵ). Так как механические напряжения могут быть представлены совокупностью шести независимых величин (сжатия/растяжения вдоль трех осей и сдвига в плоскостях, перпендикулярных этим осям), а вектор поляризации имеет три независимые компоненты, то в общем случае может быть 18 разных пьезоконстант.

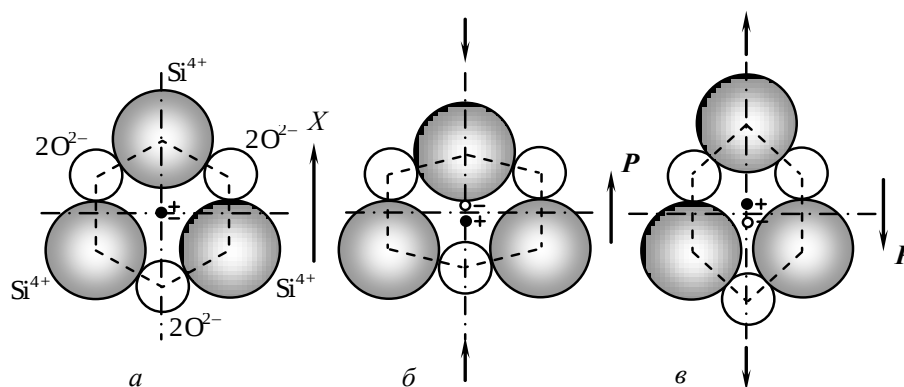


Рис. 8.1 Проекция элементарной ячейки кварца на плоскость: *a* – в отсутствие механических напряжений; *б* – при сжатии, *в* – при растяжении вдоль оси *X*. Темными и светлыми точками обозначены «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов элементарной ячейки

Феноменологическая теория пьезоэффекта основана на тензорных соотношениях между составляющими векторов $\mathbf{P}$ и $\mathbf{E}$ и компонентами тензоров напряжений σ и деформаций ε в кристалле. Для прямого пьезоэффекта

$$P_i = d_{ik} \sigma_{ki},$$

где i меняется от 1 до 3, а k – от 1 до 6; d_{ik} – тензор пьезомодулей, который в матричной форме имеет вид:

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

Таблица 8.1 Основные параметры пьезоэлектрических материалов

Материал	Плотность, 10^3 кг/м^3	Диэлектрическая проницаемость	Пьезомодуль d_{ik} , пК/Н
Кварц	2,66	4,5	2,31 (d_{11})
Турмалин	2,9 – 3,2	8,2	3,6 (d_{15}), 1,9 (d_{33})
Сегнетова соль	1,77	4000*	790 (d_{14}), 53 (d_{25})
Титанат бария ТБ-1	5,3	1500	45 (d_{31}), 100 (d_{33})
Пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца:			
– ЦТБС-3	7,2	2300	125 (d_{31}), 320 (d_{33})
– PZT-5	7,5	3400	274 (d_{31}), 590 (d_{33})
Поливинилиденфторид (PVDF)	1,76	11	20 (d_{31})

* Максимальное значение в точке Кюри при $T = 24^\circ \text{C}$

Величины пьезоконстант сильно различаются для кристаллов разных типов и для разных кристаллографических направлений: от единиц до сотен пикокулонов на ньютон (пК/Н). Веществами с хорошо выраженными пьезоэлектрическими свойствами являются

монокристаллы, природные или искусственно выращиваемые (кварц, дигидрофосфаты калия и аммония, сегнетова соль и др.), и поликристаллические твердые растворы, подвергнутые предварительной поляризации в электрическом поле (пьезокерамика). В табл. 8.1 приведены значения пьезомодулей некоторых пьезоэлектриков.

8.2 Пироэлектрики

Пироэлектрики – кристаллические диэлектрики, на поверхности образцов которых при изменении температуры возникают электрические заряды. Появление электрических зарядов связано с изменением спонтанной (самопроизвольной) поляризации диэлектрика. Спонтанная поляризация P_0 – результат несовпадения «центров тяжести» положительных и отрицательных зарядов в кристалле. Сама спонтанная поляризация компенсируется в пироэлектрике полями свободных носителей зарядов, натекающих на поверхность образца изнутри и извне. Обычно наблюдают изменение ΔP_0 при быстром изменении температуры ΔT (*пироэлектрический эффект*). Уравнение, связывающее P_0 и T , имеет вид:

$$\Delta P_{0i} = p_i \Delta T,$$

где p_i – *пироэлектрические коэффициенты*, которые можно рассматривать как компоненты вектора $\mathbf{p}(p_1, p_2, p_3)$.

Спонтанная поляризация может существовать только при достаточно низкой симметрии кристалла. Иметь зависящую от T спонтанную поляризацию, т.е. быть пироэлектриками, могут лишь кристаллы (полярные диэлектрики) в которых есть не изменяющееся при всех преобразованиях симметрии полярное направление, вдоль которого располагается вектор P_0 .

Изменение поляризации в пироэлектрике может происходить под действием механических напряжений, т.е. все пироэлектрики являются пьезоэлектриками (но не наоборот). Некоторые пироэлектрики обладают сегнетоэлектрическими свойствами (рис. 8.2).

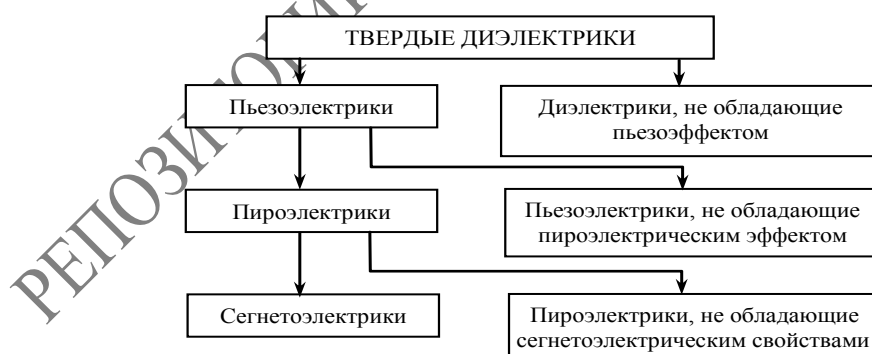


Рис. 8.2 Классификация твердых диэлектриков по признаку поляризуемости

Поскольку все пироэлектрики обладают пьезоэлектрическими свойствами, изменение температуры кристалла, приводящее к его тепловому расширению или сжатию, вызовет добавочную электрическую поляризацию $\Delta P_{0i}''$, и суммарная поляризация кристалла составит

$$\Delta P_{0i} = \Delta P'_{0i} + \Delta P''_{0i} = (p'_i + p''_i) \Delta T.$$

Здесь p'_i и p''_i – соответственно коэффициенты «первичного» и «вторичного» пирозлектрического эффекта. Для разных кристаллов соотношение между p'_i и p''_i варьируется в широких пределах: вторичный эффект может быть меньше и больше первичного и даже иметь другой знак.

Типичным пирозлектриком является турмалин (алюмоборосиликат) – природный или синтетический монокристалл. В нем при изменении температуры на 1 °С возникает электрическое поле $E \sim 400$ В/см. Пирозлектрическими свойствами обладают керамические сегнетоэлектрики, поляризованные в электрическом поле, а также некоторые полимеры (см. табл. 8.2).

Пирозлектрики используют как термоэлектрические преобразователи в приемниках ИК-излучения, пирометрах, видиконах.

Таблица 8.2 Пирозлектрические коэффициенты кристаллических материалов при $T = 300$ К

Материал	p , нКл/(см ² ·К)
Турмалин	0,4
Сегнетоэлектрические монокристаллы:	
– LiTaO ₃	21
– LiNbO ₃	4
– Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	5
Керамические сегнетоэлектрики:	
– BaTiO ₃	23
– титанат-цирконат свинца PZT-5	6–50
Полимеры	
– поливинилфторид (PVF)	1
– поливинилиденфторид (PVDF)	4

8.3 Сегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики – кристаллические диэлектрики, обладающие в определенном интервале температур спонтанной поляризацией, а также нелинейной зависимостью поляризации от напряженности приложенного электрического поля. Сегнетоэлектрики получили свое название от *сегнетовой соли* KNaC₄H₄O₆·4H₂O – минерала, у которого впервые в 1920 г. французским аптекарем Э. Сеньетом (E. Seignette), были обнаружены сегнетоэлектрические свойства.

Обычно сегнетоэлектрики не являются однородно поляризованными кристаллами, а состоят из *доменов* – областей с различными направлениями поляризации. Результирующий электрический дипольный момент образца практически равен нулю. Равновесная доменная структура отвечает минимуму свободной энергии кристалла. Число доменов в кристалле, ориентация их спонтанной поляризации зависят от симметрии кристалла.

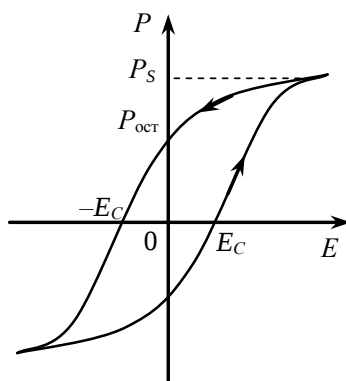


Рис. 8.3 Петля гистерезиса сегнетоэлектрика: P_S – поляризация насыщения; $P_{\text{ост}}$ – остаточная поляризация; E_C – коэрцитивная сила

Под действием внешнего электрического поля E доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля. В сильном поле кристаллический образец становится однодоменным. Зависимость поляризации P от напряженности электрического поля E нелинейна и имеет вид петли *гистерезиса* (рис. 8.3). Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят от природы диэлектрика и определяются факторами, влияющими на движение доменных стенок, – размером кристаллитов, наличием примесей и дефектов. При нагревании сегнетоэлектриков спонтанная поляризация исчезает при определенной температуре T_C , называемой *точкой Кюри*. В этой точке происходит фазовый переход из полярного состояния (полярная фаза) в неполярное (параэлектрическая фаза). У сегнетоэлектриков могут существовать две точки Кюри: T_{C1} и T_{C2} . При $T > T_{C1}$ вещество является параэлектриком, т.е. диэлектриком с нелинейной безгистерезисной зависимостью $P(E)$. При охлаждении до T_{C1} происходит переход вещества в упорядоченное сегнетоэлектрическое состояние, а ниже T_{C2} вновь возникает параэлектрическое состояние кристалла. В разных сегнетоэлектриках T_C сильно различаются (табл. 8.3).

Таблица 7.3 Характеристики некоторых сегнетоэлектриков

Вещество	Формула	Температура фазового перехода T_C , °C	Поляризация насыщения P_S , мкКл/см ²
Титанат бария	BaTiO ₃	133	25
Сегнетова соль	KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O	–18; +24	0,25
Дигидрофосфат калия	KH ₂ PO ₄	–150	5,1
Ниобат лития	LiNbO ₃	1210	50
Фторбериллат аммония	(NH ₄) ₂ BeF ₄	–97	0,15
Молибдат гадолиния	Gd ₂ (MoO ₄) ₃	159	0,18
Сульфат аммония	(NH ₄)SO ₄	–49	0,45

Сильная температурная зависимость характерна для диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и пирозэлектрических констант сегнетоэлектриков. С приближением к

точке Кюри диэлектрическая проницаемость ε резко возрастает. Выше точки Кюри зависимость $\varepsilon(T)$ у большинства сегнетоэлектриков имеет вид: $\varepsilon = B(T - T_C)$, где B – константа вещества (*закон Кюри-Вейса* для сегнетоэлектриков).

Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) с большими значениями ε применяют в конденсаторах. Резкое изменение проводимости некоторых сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода используют для контроля и измерения температуры. Большая величина пирозлектрических констант позволяет использовать сегнетоэлектрики в детекторах электромагнитного излучения. Благодаря сильной зависимости ε от E сегнетоэлектрики применяют в нелинейных конденсаторах (варикондах).

8.4 Электреты

По определению Г. Сесслера (G.M. Sessler, немецкий физик, один из основателей теории электретного состояния диэлектриков) электрет – это образец из диэлектрика, обладающий *квазипостоянным электрическим зарядом*. Термин «квазипостоянный» означает, что постоянные времени, характеризующие разряд электрета, значительно превосходят интервалы времени, в течение которых изучается электрет.

Заряд электрета может складываться из «реальных» зарядов и «истинной» поляризации. *Истинная поляризация* обычно обусловлена замораживанием ориентированных электрических диполей, а *реальные заряды* образуют слои захваченных положительных и отрицательных носителей, часто располагающихся на противоположных поверхностях образца или вблизи них. Зарядами электрета могут оказаться также носители, смещенные в пределах молекулярных или доменных структур, из которых состоит диэлектрик. В этом случае электризация носит черты истинной дипольной поляризации. Если смещение зарядов происходит в пределах каждого из доменов к его границам, то такую поляризацию называют *поляризацией Максвелла-Вагнера*. Ее обнаружили в 1865 г. английский физик Дж. Максвелл и немецкий физик К. Вагнер (K. Wagner).

Электрет, не покрытый металлическими электродами, может создавать в окружающем пространстве электростатическое поле. В большинстве случаев суммарный заряд электрета равен или близок к нулю, поэтому обычно электростатическое поле обусловлено не наличием нескомпенсированного заряда, а лишь разделением различных по знаку зарядов. Так будет, если поляризационные и реальные заряды не компенсируют друг друга в каждой точке диэлектрика. Такой электрет можно считать электростатическим аналогом магнита, хотя, конечно, электретные свойства могут быть обусловлены не только наличием диполей, но и присутствием зарядов одного знака. Существование в пространстве поля электрета и аналогию с постоянными магнитами часто используют в качестве признаков понятия электрета. Отсюда – и созвучие англоязычных терминов: *electret* и *magnet*.

Существует несколько способов получения электретов (рис. 8.4). Стабильные электреты получают, нагревая, а затем охлаждая диэлектрик в сильном электрическом поле (*термоэлектреты*, см. рис. 8.5), освещая его в сильном электрическом поле (*фотоэлектреты*), облучая радиоактивным излучением (*радиоэлектреты*), поляризацией в сильном электрическом поле без нагревания (*электроэлектреты*) или в магнитном поле

(магнитоэлектреты), механической деформацией (механоэлектреты), трением (трибоэлектреты), действием поля коронного разряда (коронозлектреты), поляризацией полимеров в контакте с электродами из разнородных металлов (металлополимерные электреты).

Электретный эффект присущ монокристаллическим неорганическим диэлектрикам (щелочно-галогидные монокристаллы, корунд, рутил), неорганическим поликристаллическим диэлектрикам (титанаты щелочноземельных металлов, ультрафарфор, керамические диэлектрики), полимерам (политетрафторэтилен, полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид и др.), тканям живого организма (биоэлектреты). Электреты можно получить практически из всех диэлектриков, а электретный эффект – такое же общее физическое явление, как поляризация и проводимость. Для возникновения электретного состояния необходимо, чтобы твердое тело содержало достаточно глубокие уровни захвата электронов и достаточно глубокие потенциальные ямы для ионов и дипольных молекул, а также имело бы не очень большую электропроводность (не больше $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

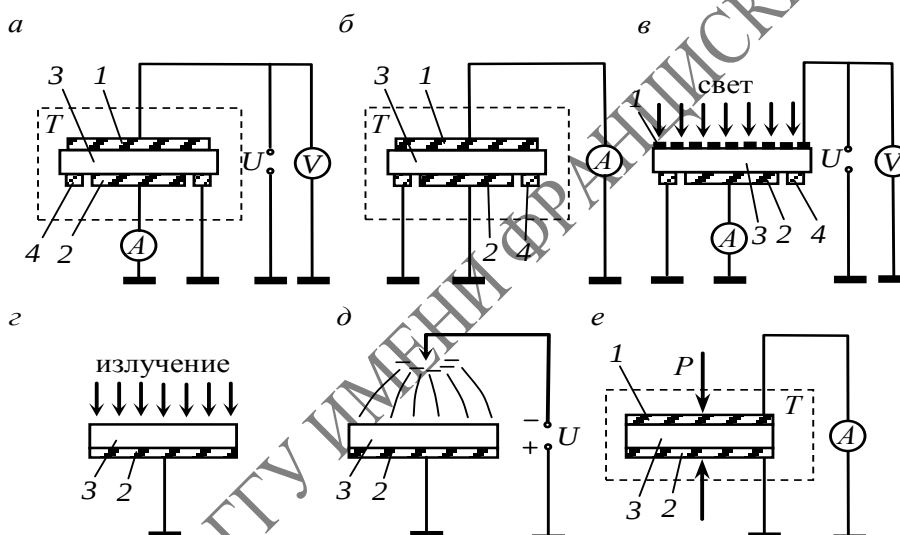
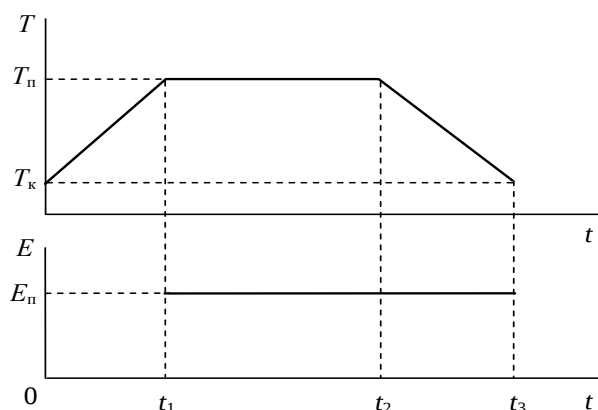


Рис. 8.4 Принципиальные схемы изготовления электретов: а – термоэлектретов, б – металлополимерных электретов, в – фотоэлектретов, г – радиоэлектретов, д – коронозлектретов, е – механоэлектретов: 1, 2 – электроды, 3 – поляризуемый диэлектрик, 4 – охрannое кольцо, U – источник напряжения, A – измеритель тока, V – вольтметр, P – давление, T – термостат

Рис. 8.5 Типовой режим поляризации при изготовлении термоэлектрета: T_n – температура поляризации, T_k – комнатная температура, E_n – напряженность поляризующего поля, t_1 – время начала поляризации, t_2 – начало охлаждения образца, t_3 – конец поляризации, $t_n = t_3 - t_1$ – время поляризации



Возникновение электретного состояния в диэлектриках связано с дипольной поляризацией, смещением зарядов внутри молекул или доменных структур, образованием пространственного или поверхностного заряда.

В зависимости от того, совпадает ли знак заряда на поверхности электрета с полярностью поляризующего электрода или противоположен ему, различают гомо- и гетерозаряды. Соответственно электреты получили названия гомозаряженных и гетерозаряженных (рис. 8.6). *Гетерозаряд* возникает в диэлектрике вследствие ориентации диполей, ионной (или электронной) поляризации молекул, а также смещения носителей заряда в объеме образца. Это обуславливает формирование пространственного заряда вследствие локализации положительных зарядов у катода, отрицательных — у анода. *Гомозаряд* формируется при инжекции носителей заряда из электродов в поверхностный слой диэлектрического образца.

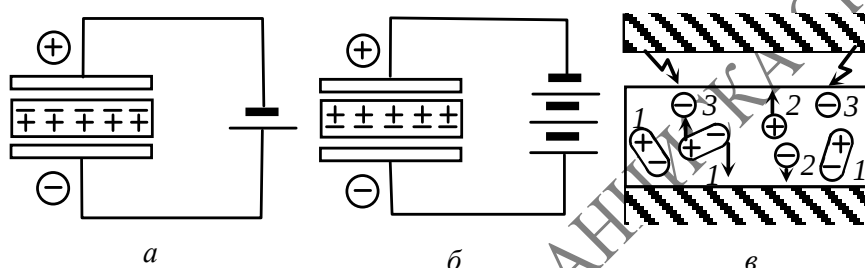


Рис. 8.6 Гетерозаряженный (а) и гомозаряженный (б) электреты; в – виды зарядов в электрете: 1 – ориентированные и ориентирующиеся диполи, 2 – смещенные заряды; 3 – инжектированные носители заряда

Для электретов характерно объемное распределение заряда: гетерозаряд, как правило, равномерно распределен в образце; гомозаряд сконцентрирован в поверхностных слоях, прилегающих к электродам (рис. 8.7).

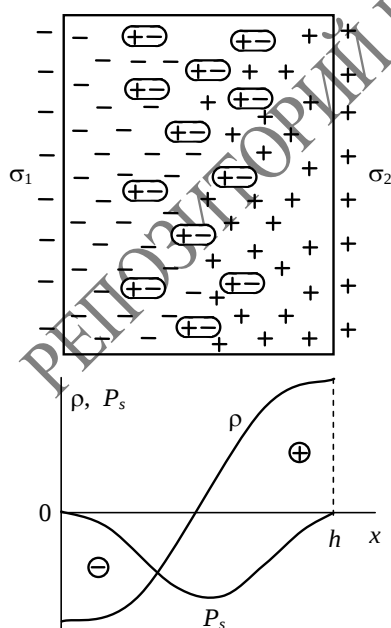


Рис. 8.7 Распределение заряда в электретной пластине: ρ – плотность объемного заряда; P_s – остаточная поляризация; σ_1 и σ_2 – плотности поверхностных зарядов с обеих сторон пластины; h – толщина пластины

Суммарный заряд в расчете на единицу площади электрета $q = Q/S$ связан со значениями σ и ρ формулой:

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

Согласно современной феноменологической теории электретов, *эффективная поверхностная плотность заряда* $\sigma_{\text{эф}}$ складывается из двух компонентов – свободного заряда σ_p (гомозаряд) и остаточной поляризации P_s (гетерозаряд):

$$\sigma_{\text{эф}}(t) = \sigma_p(t) - P_s(t).$$

В отличие от «истинной» поверхностной плотности заряда, которая определяет величину заряда на поверхности электрета, $\sigma_{\text{эф}}$ характеризует не только поверхностный заряд, но и распределение объемного заряда ρ . Эффективная поверхностная плотность заряда эквивалентна электретной разности потенциалов U_s на пластине толщиной h :

$$U_s = \int_0^h E(x) dx = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{2} h + \int_0^h \rho \left(x - \frac{h}{2} \right) dx + \int_0^h P_s dx \right],$$

где ε – диэлектрическая проницаемость материала электрета. В табл. 8.4 приведены режимы изготовления и начальные плотности заряда для некоторых видов электретов.

Таблица 8.4 Режимы изготовления и заряды электретов

Материал электрета	Толщина образца, мм	T_p , °C	t_p , мин	E_p , кВ/см	$\sigma_{\text{эф}}$, нКл/см ²
<i>Термоэлектреты</i>					
MgTiO ₃	1,000	300	480	50–80	8–15
CaF ₂	1,200	190	300	10	до 50
Поливинилхлорид	0,400	70–130	6	10	до 5
Полистирол	0,025	120	30	30	5–7
Полиамид-6	1,600	200	80	25	5
<i>Металлополимерные электреты (электроды Cu–Al)</i>					
Поливинилбутираль	0,2	134	65	–	15
Полистирол	0,3	140	85	–	7
Полиамид-6	0,5	220	80	–	8
<i>Радиоэлектреты</i>					
Боросиликатное стекло ¹	17,5	20	–	–	до 90
Карнаубский воск ²	2,0	20	–	5	до 40
Полиэтилентерефталат ³	0,01	20	–	–	140
Политетрафторэтилен ³	0,01	20	–	35	88
<i>Механоэлектреты</i>					
Поликарбонат ⁴	0,7	190	60	–	4,15
Полиэтилентерефталат ⁴	0,7	190	60	–	1,20

¹ облучение электронным пучком с энергией 2 МэВ;

² β -облучение от источника ⁹⁰Sr (доза 80 кГр);

³ γ -облучение от источника ⁶⁰Co (доза 300 Гр);

⁴ давление 10 МПа

Со временем заряд электретов уменьшается. Анализ экспериментальных данных позволил выделить три вида спада заряда во времени (рис. 8.8): гетерозаряд электрета с течением времени уменьшается до нуля или какой-то постоянной величины (кривая 1); гетерозаряд спадает до нуля, переходит в гомозаряд, величина которого проходит через максимум (по абсолютной величине) и стабилизируется (2); гомозаряд проходит через максимум и затем мало изменяется (3).

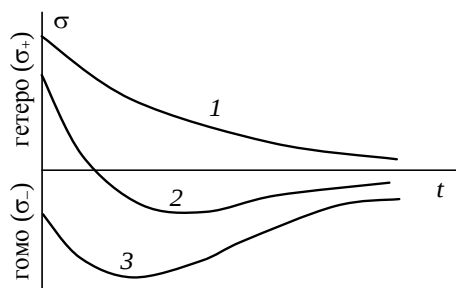


Рис. 8.8 Кинетика изменения гетеро- и гомозаряда после поляризации диэлектрика

Экспериментально установлено, что для диэлектриков с невысокой диэлектрической проницаемостью вид зависимости на рис. 8.8 определяется величиной поляризующего поля. Если $E_n < 5$ кВ/см, изменение заряда электрета описывается преимущественно зависимостью 1. При $E_n > 10$ кВ/см образуется в основном гомозаряд (3). В промежутке между этими значениями E_n возможно изменение знака заряда (2).

При комнатной температуре стабильность заряда электретов, хранящихся в атмосферных условиях, достаточно высока. Например, у электретов из политетрафторэтилена время релаксации заряда составляет сотни лет. С ростом температуры заряд и время релаксации экспоненциально уменьшаются. Релаксацию заряда электрета ускоряют также повышенная влажность окружающей среды, действие ионизирующей радиации и т.п.

Электреты применяют как источники постоянного электрического поля (в электретных микрофонах и телефонах, вибродатчиках, генераторах слабых сигналов, электрометрах и др.), а также как чувствительные преобразователи в дозиметрах и запоминающих устройствах. Электреты используют для изготовления барометров, гигрометров и газовых фильтров. Фотоэлектреты применяют в электрофотографии.

Основной метод изучения электретов – *электретно-термический анализ* (ЭТА) – основан на измерении тока термостимулированной деполяризации (ТСД) электретного образца. Зависимость тока ТСД от температуры представляет собой спектр термостимулированных токов (ТСТ), поэтому метод ЭТА имеет еще одно название – термоактивационная токовая спектроскопия.

Сущность метода ЭТА заключается в следующем. Электретный образец помещают между двумя электродами, замкнутыми на измерительный прибор, и нагревают с постоянной скоростью. В результате разориентации диполей и высвобождения зарядов из энергетических ловушек на электродах индуцируются заряды противоположного знака и по цепи течет ток (рис. 8.9, а). Спектр ТСТ зависит от природы диэлектрика, условий его возбуждения и скорости роста температуры, наличия или отсутствия воздушного зазора между измерительным электродом и поверхностью электрета. Если деполяризация электрета происходит с различными временами релаксации дипольных групп или свободных зарядов, то каждому релаксационному процессу соответствует максимум тока

ТСД (рис. 8.9, б). Поэтому, измеряя ток ТСД равномерно нагреваемого поляризованного образца, можно по числу пиков ТСТ и их положению на температурной шкале определить количество и вид поляризационных механизмов, ответственных за электретное состояние.

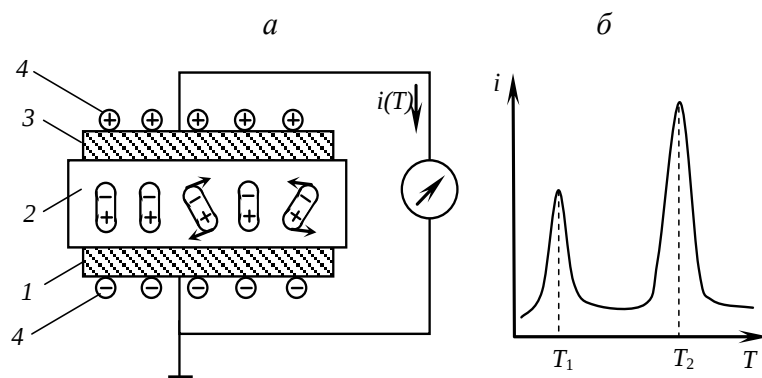


Рис. 8.9 Схема регистрации термостимулированного тока (а) и характерный вид спектра ТСТ электрета с двумя температурами (T_1 и T_2) высвобождения носителей заряда из ловушек (б): 1 и 3 – электроды; 2 – электрет; 4 – индуцированные заряды

Наиболее информативен метод ЭТА при исследовании полимеров. Он позволяет получить информацию о подвижности макромолекул, определить пространственное распределение зарядов, величины гетеро- и гомозарядов, параметры электрически активных дефектов (концентрацию, энергию активации и т.д.), являющихся ловушками для носителей заряда. Достоинства метода – высокая чувствительность и разрешающая способность, а также возможность зарегистрировать релаксационные процессы, связанные с фазовыми переходами. Метод ЭТА не ограничивается только исследованием электретов. В настоящее время он признан одним из высокоинформативных спектроскопических методов изучения электрических явлений в полупроводниках, элементах интегральных схем, а также в биологических объектах.

8.5 Жидкие кристаллы

Жидкие кристаллы (которые называют также *мезофазами*, *веществами в мезоморфном состоянии*, *анизотропной жидкостью*) представляют собой вещества в состоянии, промежуточном между твердым кристаллическим и изотропным жидким. Сохраняя основные свойства жидкости, прежде всего, текучесть, они проявляют характерную для твердых кристаллов анизотропию. В отсутствие внешних воздействий в жидких кристаллах анизотропны диэлектрическая проницаемость, диамагнитная восприимчивость, электропроводность и теплопроводность. Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г. австрийским ботаником Ф. Рейнитцером (F. Reinitzer) и немецким физиком О. Леманом (O. Lehman). Они оставались мало изученными до тех пор, пока не стали ясны перспективы их использования в технике.

Структура жидких кристаллов образована молекулами удлиненной или дискообразной формы. В результате межмолекулярного взаимодействия они выстраиваются в определенном порядке. Тепловое движение препятствует этому, и при повышенных температурах жидкие кристаллы превращаются в обычную жидкость. На диаграмме состояния температурный интервал существования жидких кристаллов

ограничен температурой плавления твердых кристаллов и так называемой *температурой просветления*, при которой жидкокристаллические мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления и исчезновения мезофазы.

Различают термотропные и лиотропные жидкие кристаллы. *Термотропные* жидкие кристаллы образуются при расплавлении твердых кристаллов или при охлаждении изотропной жидкости и существуют в узком интервале температур. *Лиотропные* жидкие кристаллы возникают при растворении твердых органических веществ в воде или других растворителях. И те, и другие обычно содержат несколько жидкокристаллических фаз, температурный интервал существования которых может находиться как при низких (до 60 °C), так и высоких (до 400 °C) температурах.

Для описания дальнего ориентационного порядка в жидких кристаллах используют вектор L , названный *директором*, который указывает направление, вдоль которого ориентированы оси молекул. Фаза с плотностью $\rho = \text{const}$ и $L = \text{const}$ названа *нематическим* жидким кристаллом (нематиком). Длинные оси его молекул имеют фиксированную ориентацию, а центры их тяжести распределены хаотически (рис. 8.10, а). Благодаря сильному рассеянию света из-за тепловых флуктуаций, нарушающих ориентацию молекул, нематический жидкий кристалл выглядит как мутная непрозрачная жидкость. С помощью поляризационного микроскопа в нем видны тонкие нити, от которых произошло название этого кристалла: *nema* – по-гречески – нить. Они образуют линии, названные *дисклинациями*, на которых направление ориентации молекул (L) не определено.

У *смектических* жидких кристаллов (от греч. *smegta* – мыло) $L = \text{const}$, а плотность $\rho(r)$, где r – пространственная координата, изменяется периодически вдоль оси z и постоянна в плоскости xy (рис. 8.10, б). Молекулы расположены слоями, которые легко скользят относительно друг друга, но при нагружении вдоль оси z подобны твердому телу. Смектические жидкие кристаллы обычно имеют несколько модификаций – смектических фаз A , B , C , ..., различающихся симметрией расположения молекул и корреляционными функциями $\rho(r)$.

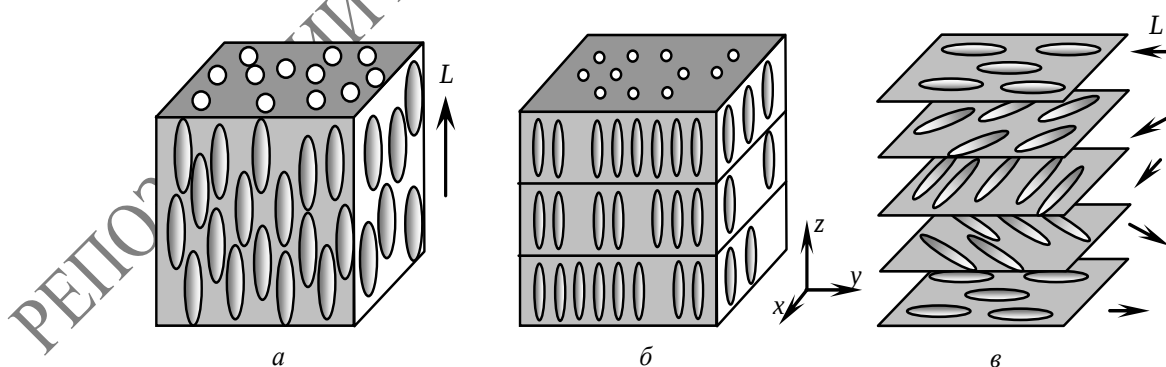


Рис. 8.10 Типы жидкокристаллических структур:
а – нематические, б – смектические, в – холестерические

Плотность *холестерических* жидких кристаллов $\rho(r) = \text{const}$. Их слоистая структура характеризуется тем, что вектор L в каждом слое повернут относительно направления L в соседнем слое на некоторый угол, образуя спираль (рис. 8.10, в). В плоскости xy холестерические жидкие кристаллы обладают такой же текучестью, как и нематические, а

вдоль оси z их механические свойства подобны свойствам смектических жидких кристаллов.

Фазовые переходы в жидких кристаллах сопровождаются критическими явлениями, наблюдаемыми вблизи критических точек жидкостей. Так, при переходе жидких кристаллов нематического типа в смектические (фаза A) аномально возрастает теплоемкость. При охлаждении некоторых органических соединений ниже температур существования первичных (нематических, холестерических, смектических) фаз возникают так называемые *возвратные жидкокристаллические фазы*.

Свойства жидких кристаллов характеризуются спонтанной (самопроизвольной) анизотропией. Анизотропны их электрические, магнитные и механические свойства. Анизотропия упругости вызвана тем, что неоднородность поля директора $L(r)$ обуславливает ориентационную деформацию жидких кристаллов – закручивания, продольного или поперечного изгиба.

Оптические свойства одноосных жидких и твердых кристаллов сильно отличаются в области высоких интенсивностей света. Электрическое поле световой волны вызывает переориентацию молекул жидких кристаллов. По этой причине жидкие кристаллы являются предметом исследования *нелинейной оптики*, которая изучает явления, вызванные нелинейным откликом вещества на световое поле. Особый интерес представляют имеющие спиральную структуру холестерические и хиральные смектические C -фазы (*хиральность* – принадлежность молекулы или кристалла к одной из зеркально симметричных модификаций, условно называемых "правой" и "левой"). Жидким кристаллам присуща *оптическая активность*, т.е. свойство вращать плоскость поляризации проходящего через них света. Вращение плоскости поляризации зависит от структуры жидкого кристалла, длины пути света в образце и не зависит от интенсивности света.

Анизотропия электрических и оптических свойств жидких кристаллов в сочетании с присущей им текучестью обуславливают многообразие электрооптических эффектов. Наиболее важны те из них, которые не связаны с протеканием тока через кристалл. Во внешнем поле происходит переориентация директора, и молекулы жидких кристаллов ориентируются так, чтобы направление, в котором их диэлектрическая проницаемость максимальна, совпало с направлением поля. Это приводит к изменению направления оптической оси кристалла и, следовательно, к изменению практически всех его оптических свойств – двойного лучепреломления, поглощения света, вращения плоскости поляризации и др. Изменение направления оптической оси жидких кристаллов под действием внешних электрического или магнитного полей названо *переходом Фредерикса* (В.К. Фредерикс – русский физик, работы 1930-х г.г. в области жидких кристаллов). В черно-белых индикаторах информации реализуют так называемый *твист-эффект*. Он представляет собой переход Фредерикса в жидком кристалле, подвергнутом предварительно деформации кручения. В цветных устройствах используют эффект, вызванный переориентацией молекул красителя («гость»), введенных в жидкокристаллическую матрицу («хозяин»), сопровождающейся трансформацией самой матрицы (эффект «гость-хозяин»).

Каждому виду жидких кристаллов (холестерическим, нематическим, смектическим) присущи характерные только для них специфические электрооптические эффекты. Большинство перечисленных электрооптических эффектов имеет свои магнитооптические аналоги.

Практическое применение жидких кристаллов основано главным образом на проявлении ими электрооптических эффектов. Изменение ориентации директора L в нематических жидких кристаллах происходит во внешнем электрическом поле при напряжениях порядка 1 В и мощностях порядка 1 мкВт. Поэтому жидкие кристаллы широко используют для устройства индикаторов и табло, отображающих буквенную, цифровую и аналоговую информацию в электронных часах, калькуляторах, измерительных приборах. В комбинации с фоточувствительными полупроводниковыми приборами жидкие кристаллы служат средством усиления и преобразования изображений, а также оптической обработки информации. Зависимость шага спирали холестерических жидких кристаллов от температуры обусловила использование пленок этих веществ как индикаторов распределения температуры на поверхности тел (*жидкокристаллическая термография*).

Сложные биологически активные молекулы (такие, как ДНК) и некоторые неклеточные частицы (вирусы) могут находиться в жидкокристаллическом состоянии. Жидкие кристаллы играют определенную роль в реализации механизмов жизнедеятельности человеческого организма. Установлено, что некоторые болезни (атеросклероз, желчнокаменная болезнь), связанные с образованием в организме твердых кристаллов, происходят через стадию возникновения жидкокристаллических состояний. Жидкокристаллические мембраны регулируют ионный транспорт в процессах самоорганизации биологических структур.

Количество известных в настоящее время жидких кристаллов превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.