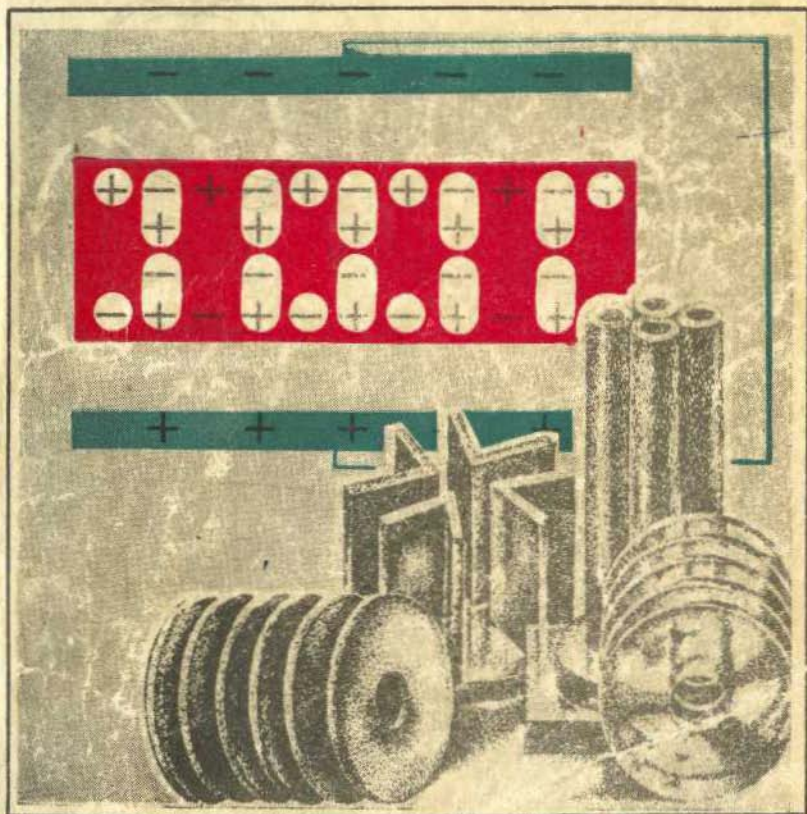


53
Г933

22.02

А. Н. ГУБКИН

ЭЛЕКТРЕТЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

537
Г933

2234

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
Серия
«Наука и технический прогресс»

А. Н. ГУБКИН

ЭЛЕКТРЕТЫ

ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ
В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

698
Г933

Центральная
ГОРОДСКАЯ БИБЛИОТЕКА
им. В. В. Маяковского
Фонтанка 44

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1978

Г 93. Губкин А. Н. Электреты. — М.: Наука, 1978. — 192с.

Электрет — это постоянно наэлектризованный диэлектрик, несущий на одной стороне положительный заряд, а на другой — отрицательный и способный создавать электрическое поле в окружающем его пространстве. В последние годы электреты находят все большее применение в технике.

В книге дается описание методов изготовления электретов из разных диэлектриков и измерения их поверхностного заряда, свойств электретов, теорий электретного эффекта, принципов работы различных электретных приборов. Обсуждаются новые направления технического применения электретов.

17.4.4.

Ответственный редактор

В. В. КРАСНОЛЕВЦЕВ

Электретный эффект, открытый в 20-х годах нашего столетия, начал особенно интенсивно изучаться в последние тридцать лет. Ежегодно издается много работ по электретам как в Советском Союзе, так и за рубежом. Выпущен также ряд монографий и научно-популярных книг, посвященных электретному эффекту. Среди них пользуются известностью такие книги, как монография В. М. Фридкина и И. С. Желудева «Фотоэлектреты и электрофотографический процесс» (М., 1960), книга О. Я. Мяздрикова и В. Е. Манойлова «Электреты» (М., 1962), монография Г. А. Луцейкина «Полимерные электреты», (М., 1976) и др. Издаются также сборники статей по электретам (например, труды Московского института электронного машиностроения — МИЭМ), проводятся конференции и симпозиумы (например, конференция во Флориде, США, в 1972 г., симпозиум в Бразилии в 1975 г., ежегодные конференции в МИЭМ).

Автором в 1961 г. была издана книга «Электреты», переведенная на несколько иностранных языков. Однако к настоящему времени, несмотря на то, что некоторые основные вопросы, изложенные там, остаются справедливыми и не требуют пересмотра, она значительно устарела.

В новой книге автор стремился дать картину современного состояния учения об электретном эффекте. В книге в основном рассматривается «классический» электретный эффект, который возникает тогда, когда для изготовления электретов применяется поляризация в электрическом поле с нагреванием. Полученные таким образом термоэлектреты изучены наиболее полно. Именно термоэлектреты были впервые изготовлены в Японии. Остальные разновидности электретов, такие, как фото-, радио-, короно-, механо-, магнетоэлектреты и др., подробно не обсуждаются, при-

водятся только их характеристики. Преимущество имеют фотоэлектреты, которым уделено больше внимания.

Такой подход обусловлен тем, что автор ставил своей задачей осветить главным образом физические основы электретного эффекта, а они лучше всего проявляются у термоэлектретов. На примере термоэлектретов легче понять физическую природу электретного состояния. В ряде случаев при изложении материала автор не делает разницы между электро-, короно-, радио- и другими электретами, с одной стороны, и термоэлектретами — с другой, так как полученные разными способами электреты имеют одни и те же свойства. Тем более, что основные выводы феноменологической теории электретов, рассмотренной в этой книге, применимы ко всем видам электретов.

Книга имеет четыре части. Первая часть является вводной. Во второй изложена история открытия электретов и дана общая картина электретного состояния. Эта часть может служить для первоначального знакомства с электретами. Третья и четвертая части посвящены современным представлениям об электретном эффекте и его практическим применениям.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ И СТРУКТУРА ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Понятие о поляризации диэлектриков

Все известные в природе вещества в соответствии с их способностью проводить электрический ток могут быть разделены на три основных класса: *диэлектрики, полупроводники, проводники*. Если удельная проводимость проводников составляет $10^5 - 10^8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, то у диэлектриков она достигает $10^{-10} - 10^{-15} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и меньше. Полупроводники занимают промежуточную область: их удельная проводимость лежит в пределах $10^5 - 10^{10} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Поместив диэлектрик в постоянное электрическое поле, мы наблюдаем появление электрического тока. Благодаря ничтожно малой электропроводности диэлектриков величина этого тока крайне мала. Это не только отличает диэлектрики от проводников и полупроводников, но именно благодаря этому обстоятельству диэлектрики имеют возможность поляризоваться в электрическом поле. *Способность к поляризации является основным свойством диэлектриков.*

Электрическое поле смещает связанные заряженные частички, входящие в состав диэлектрика, относительно тех положений, которые они занимали в отсутствие поля. Так, например, если диэлектрик состоит из нейтральных атомов, то в присутствии поля их электронные оболочки смещаются относительно положительно заряженных ядер. Если кристаллическая решетка твердого тела состоит из положительно и отрицательно заряженных ионов, как, например, решетка NaCl , то в электрическом поле ионы разных знаков смещаются относительно друг друга. В результате смещения каждой пары зарядов образуется система, обладающая некоторым дипольным моментом, или так называемый элементарный диполь, а весь диэлектрик поляризуется (рис. 1).

Поляризация диэлектрика численно характеризуется дипольным моментом единицы объема, который равен произведению числа N элементарных диполей, содержа-

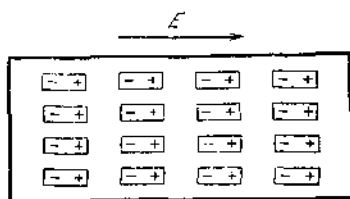


Рис. 1. Элементарные диполи при поляризации

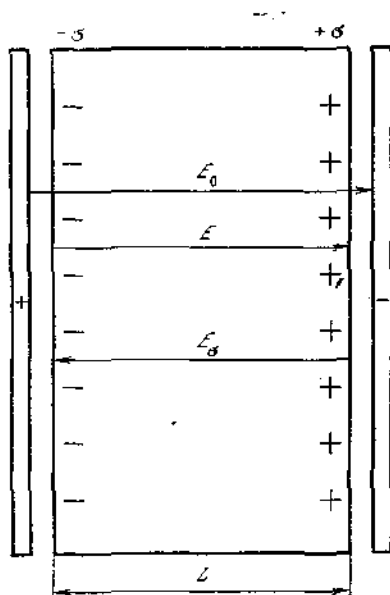


Рис. 2. Электрические поля при поляризации диэлектрика

щихся в единице объема вещества, на величину момента p элементарного диполя

$$P = Np. \quad (1.1)$$

В результате поляризации на внешних поверхностях диэлектрика, прилегающих к электродам, появятся заряды, противоположные зарядам электродов. Это хорошо видно на рис. 1 и 2. Действительно, заряды диполей, расположенных внутри диэлектрика, взаимно компенсируют друг друга, так как каждому плюсу найдется соответствующий минус; заряды же диполей у поверхности не компенсированы.

Из рис. 2 следует, что весь образец в целом приобретает дипольный момент, равный $qL = \sigma SL$, где σ — поверхностная плотность зарядов диэлектрика, образовавшихся в результате поляризации, а S — площадь положительно или отрицательно заряженной поверхности образца. С другой стороны, дипольный момент всего образца равен $PV = PSL$, где V — объем диэлектрика, так как по определению P представляет собой

дипольный момент единицы объема. Приравнявая две одинаковые величины друг другу, получим

$$P = \sigma. \quad (1.2)$$

Следовательно, дипольный момент единицы объема диэлектрика численно равен поверхностной плотности заряда, возникшего вследствие поляризации. Чем сильнее

поляризован диэлектрик, тем больше его «поляризационный» заряд.

Итак, на поверхности диэлектрика, помещенного в электрическое поле, появляются связанные заряды, противоположные по своему знаку зарядам на соответствующих электродах.

Если заряженные частички диэлектрика упруго связаны друг с другом, то величина смещения l под действием электрического поля будет пропорциональна смещающей силе (закон Гука), которая в данном случае равна qE , где E — напряженность электрического поля внутри диэлектрика. Следовательно, величины элементарного диполя и поляризации пропорциональны E , т. е. $p = \alpha E$ и

$$P = \sigma = pN = N\alpha E = \kappa E. \quad (1.3)$$

Коэффициент пропорциональности κ называют диэлектрической восприимчивостью, а α — поляризуемостью. Согласно этому закону поляризация¹ диэлектрика P и его связанные заряды тем больше, чем сильнее электрическое поле внутри диэлектрика.

Напряженность электрического поля внутри диэлектрика не равна напряженности поля E_0 в отсутствие диэлектрика. Действительно, рассмотрим рис. 2, где показано направление электрических полей в диэлектрике. Благодаря поверхностным связанным зарядам внутри диэлектрика будет действовать обратное поле $E_\sigma = 4\pi\sigma$. Поэтому действующее в диэлектрике поле E будет меньше, чем поле E_0 в отсутствие диэлектрика:

$$E = E_0 - E_\sigma = E_0 - 4\pi\sigma. \quad (1.4)$$

Из формулы (1.4) следует, что чем больше поляризация P и равная ей σ , тем меньше поле E . Отношение

$$\frac{E_0}{E} = \epsilon \quad (1.5)$$

характеризует способность вещества к диэлектрической поляризации. Величину ϵ называют диэлектрической проницаемостью. Она имеет вполне определенное значение для каждого диэлектрика.

¹ Для удобства изложения дипольный момент единицы объема будем называть просто поляризацией, помня, что поляризация — это особое состояние вещества, а P — его численная характеристика.

2. Виды поляризации диэлектриков.

Упругая поляризация

Будем подразделять поляризацию в зависимости от того, какие и на какое расстояние смещаются вызывающие ее частицы. Все частицы диэлектрика, способные смещаться или ориентироваться под действием внешнего электрического поля, можно отнести к двум видам: упруго связанные (сильно связанные) и слабо связанные.

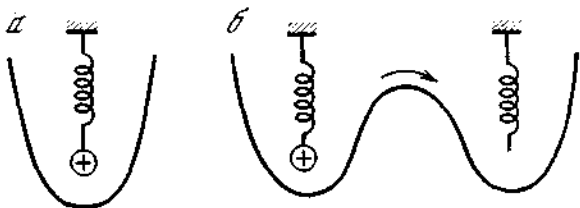


Рис. 3. Модель упруго связанной частицы (а) и слабо связанной частицы (б). Показаны два равновесных положения в глубокой потенциальной яме

Процессу смещения упруго связанных частиц препятствует упругая сила. Упруго связанная частица имеет одно положение равновесия, около которого она совершает тепловые колебания (рис. 3, а). Под действием внешнего электрического поля частица смещается из этого положения равновесия на небольшое расстояние. Это ведет к поляризации. Упругие силы, или лучше сказать квазиупругие, связывают электронную оболочку и ядро в атомах, атомы в молекулах, положительно и отрицательно заряженные ионы в кристаллах, дипольные молекулы в твердых телах.

В отличие от упруго связанных частиц слабо связанные частицы имеют несколько положений равновесия, в которых они в отсутствие внешнего электрического поля могут находиться с определенной вероятностью. Переход из одного положения равновесия в другое осуществляется под действием флуктуации энергии теплового движения. Частица колеблется около положения равновесия, затем через некоторое время скачком меняет это положение равновесия на другое. В новом положении равновесия она также испытывает тепловые колебания до тех пор, пока под действием флуктуации не изменит его (рис. 3, б). Время ожидания, время колебаний в определенном положении равновесия зависит от высоты потенциального

барьера между равновесными положениями и от температуры диэлектрика. Во внешнем электрическом поле энергия частицы в равновесных состояниях изменяется, так что частица занимает их с другой вероятностью, чем в отсутствие поля. В результате положительно заряженные частицы смещаются относительно отрицательно заряженных (как правило, на большие расстояния, чем при упругом смещении). Появляется асимметрия в распределении заряженных частиц, т. е. поляризация. Основную роль в этом процессе играет тепловое движение. Именно оно направленно перебрасывает частицы в присутствии внешнего электрического поля и возвращает их к хаотическому распределению после удаления поля. Тепловое движение не только «помогает», но и «мешает» (противодействует) смещающимся частицам как можно больше сместиться или повернуться в направлении внешнего поля.

Соответственно с изложенной картиной поляризацию разделяют на упругую и релаксационную (или тепловую). Термин «релаксационная поляризация» происходит от более общего понятия релаксационного процесса. В статистической физике под релаксационным процессом понимают явление установления равновесного состояния в системе, состоящей из множества частиц, находящихся в тепловом движении. Релаксационная поляризация является частным видом релаксационного процесса.

В зависимости от того, какие частицы смещаются, упругая и релаксационная поляризация подразделяются на несколько видов (рис. 4).

Существует четыре вида упругой поляризации. Наиболее распространенной является электронная упругая поля-

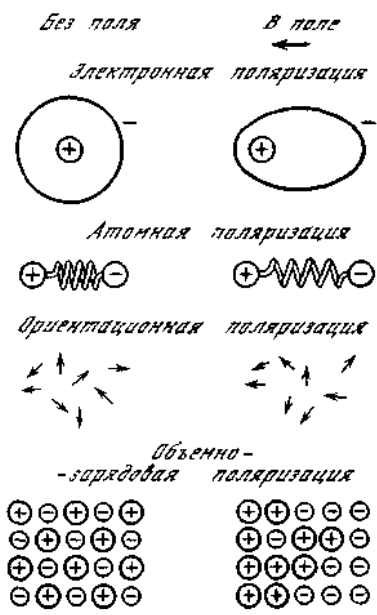


Рис. 4. Механизмы поляризации

ризация. При электронной поляризации происходит смещение электронных оболочек атомов (ионов) относительно тяжелых, «неподвижных» ядер. Так как в конечном счете все вещества состоят из атомов (ионов) или молекул (которые, в свою очередь, также состоят из атомов), то электронная поляризация наблюдается у всех диэлектриков в любом агрегатном состоянии. Время ее установления составляет 10^{-14} — 10^{-15} с.

Следующим видом упругой поляризации является *атомная поляризация*. При атомной поляризации происходит смещение атомов, составляющих молекулу, друг относительно друга в электрическом поле. Это возможно потому, что при образовании любой молекулы из отдельных атомов происходит, как правило, перераспределение электронов между атомами, из которых построена молекула. Электроны переходят от одних атомов к другим. Поэтому одни атомы в молекуле оказываются заряженными более положительно, а другие более отрицательно относительно их нейтрального состояния в изолированном виде. Разумеется, что в электрическом поле внутри такой молекулы произойдет смещение атомов друг относительно друга, т. е. возникнет индуцированный дипольный момент. Частным случаем атомной поляризации является *ионная упругая поляризация* молекул и кристаллов, обусловленная смещением положительно и отрицательно заряженных ионов от их равновесных положений в электрическом поле. Такого рода поляризация наблюдается в ионных кристаллах, например в каменной соли. Время установления атомной поляризации больше, чем электронной, так как в этом случае смещаются более тяжелые частицы. Смещение атомов (ионов), а следовательно, и установление атомной поляризации происходит за время 10^{-11} — 10^{-13} с. Наконец, иногда в молекулярных кристаллах, состоящих из дипольных молекул, наблюдается *упругое вращение дипольных молекул* при условии, если они не могут изменять свои первоначальные равновесные ориентации под действием флуктуаций теплового движения. Если представить себе, что молекула-диполь упруго связана в решетке кристалла, то в электрическом поле на нее будет действовать пара сил, и молекула упруго поворачивается, изменяя свою первоначальную ориентацию.

Релаксационная поляризация также разделяется на

несколько видов в зависимости от того, какие частицы релаксируют и на какие расстояния. Если слабо связанными релаксирующими частицами являются дипольные молекулы газов, жидкостей и твердых тел, способные ориентироваться под действием внешнего электрического поля, то релаксационная поляризация называется *дипольной*, или *ориентационной*, *поляризацией*. Если релаксируют слабо связанные ионы, то релаксационная поляризация называется *ионной тепловой поляризацией* (в отличие от ионной упругой поляризации). Слабо связанный ион в отличие от упруго связанного иона способен не только совершать тепловые колебания относительно некоторого положения равновесия в кристаллической решетке, но и скачком изменять свое равновесное положение на другое под действием флуктуаций энергии теплового движения. При этом он остается в пределах некоторого микрообъема, представляющего собой глубокую потенциальную яму. Появление слабо связанных ионов, а также и электронов обусловлено дефектами кристаллической решетки. Аналогично ионам слабо связанными частицами могут быть электроны. В этом случае релаксационная поляризация называется *электронной тепловой поляризацией* (в отличие от электронной упругой поляризации).

Помимо рассмотренных видов релаксационной поляризации, в твердых диэлектриках часто наблюдается еще одна ее разновидность, тесно связанная с электропроводностью. Впервые на возможность поляризации этого типа указал академик А. Ф. Иоффе. В его работах объемно-зарядовая, или как ее часто называют высоковольтная, внутрислойная или приэлектродная поляризация была тщательно исследована. Впоследствии под термином *объемно-зарядовая* поляризация стали понимать ряд явлений, сходство между которыми состоит в том, что они вызывают поляризацию в диэлектрике за счет образования в нем объемных зарядов. Сущность объемно-зарядовой поляризации заключается в следующем (При движении носителей заряда через диэлектрик под действием электрического поля может случиться, что они не полностью доходят до электродов, или подходят к электродам, но не разряжаются. Тогда в диэлектрике образуются объемные заряды — положительный у катода и отрицательный у анода). Заряды в диэлектрике окажутся смещенными, но не на микрорасстояния, как при обычных видах

поляризации, а на макрорасстояния. Причины этих явлений до сих пор еще полностью не выяснены. Продвижению свободных зарядов могут мешать дефекты кристаллической решетки, которые способны в некоторых случаях захватывать электроны и ионы. Иногда ионы, дошедшие до электродов, по какой-либо причине не успевают полностью разрядиться за то время, в течение которого к электродам подходят новые ионы, а электроны, дойдя до электродов, перейти в металл. Это ведет к образованию приэлектродных объемных зарядов. Последний случай может наблюдаться и в жидких диэлектриках. Накоплению объемных зарядов мешает тепловое движение, которое старается разбросать заряды; электрическое поле стремится создать объемный заряд, а тепловое движение путем диффузии — его уничтожить. Поэтому объемно-зарядовую поляризацию можно считать разновидностью релаксационной поляризации. К этому же виду относится поляризация, возникающая в том случае, если диэлектрик содержит макровключения. На поверхностях раздела неоднородностей такого диэлектрика в электрическом поле могут накапливаться заряды и вызывать поляризацию. Поляризация этого вида часто играет существенную роль в электроизоляционной технике, где имеют дело с неоднородными диэлектриками.

3. Поляризация и дефекты структуры

В кристаллических диэлектриках могут наблюдаться дефекты двух видов: собственные, или равновесные (температурные), и примесные дефекты. Дефекты первого вида образуются в результате теплового движения. Флуктуации теплового движения нарушают упорядоченное расположение частиц в кристалле. При каждой данной температуре на фоне упорядоченного расположения частиц имеется некоторый беспорядок. Чем выше температура, тем больше нарушается порядок в расположении частиц.

Рассмотрим наиболее характерный и простой случай ионных кристаллов. Решетка ионных кристаллов построена из положительных и отрицательных ионов. Электростатическое (кулоновское) притяжение положительных и отрицательных ионов создает устойчивость кристаллической решетки. Ионы разных знаков распо-

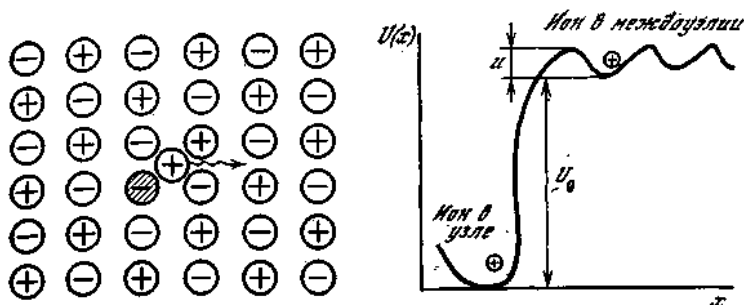


Рис. 5. Образование и движение дефекта «по Френкелю»

ложены в определенном порядке, образуя так называемый дальний порядок в кристалле.

Собственные, или равновесные (температурные), дефекты в ионных кристаллах бывают двух видов. Дефекты «по Френкелю» образуются вследствие отрыва иона (обычно это положительный ион, так как он имеет меньший диаметр) из узла кристаллической решетки и перехода его в междоузлие. В узле остается пустое место — вакансия, имеющая эффективный заряд, противоположный заряду ушедшего иона. Пара: ион в междоузлии и вакансия представляют собой дефект «по Френкелю» (рис. 5).

Дефекты «по Шоттки» возникают за счет ухода под действием теплового движения положительных и отрицательных ионов из объема кристалла на поверхность, где они образуют новые узлы кристаллической решетки. В объеме кристалла остаются пустые узлы — вакансии, имеющие заряды, противоположные зарядам ушедших ионов. Пара вакансий противоположного знака — дефект «по Шоттки».

Чем выше температура кристалла, тем чаще возникают достаточно большие флуктуации теплового движения и тем больше концентрация собственных дефектов.

Дефекты «по Френкелю» и «по Шоттки» хаотически перемещаются — диффундируют по кристаллу вследствие теплового движения. При этом они преодолевают потенциальные барьеры, отделяющие одно положение равновесия от другого (см. рис. 5). При помещении кристалла во внешнее электрическое поле возникает электрический ток, связанный с направленным движением равновесных

дефектов — междуузельных ионов и вакансий, — собственная электропроводность кристаллов.

Если температура кристалла недостаточно велика, то междуузельный ион и соответствующая вакансия противоположного знака, а также пара вакансий противоположного знака могут притянуться друг к другу кулоновскими силами и образовать квазидиполи. При повышении температуры флуктуации энергии теплового движения

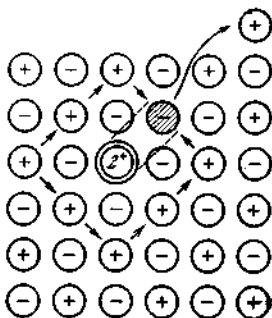


Рис. 6. Механизм образования вакансии и квазидиполя

Возможные переходы ближайших ионов в вакантное место указаны стрелками. Двойной кружок — примесный ион; заштрихованный кружок — вакансия

разрывают электростатические связи, и квазидиполи распадаются на ионы и вакансии.

Такие квазидиполи ведут себя как обычные дипольные молекулы. Когда внешнего электрического поля нет, ориентации квазидиполей хаотически меняются, например, за счет перескока двух вакансий противоположного знака из одних положений равновесия в другие относительно друг друга. В присутствии внешнего электрического поля квазидиполи будут стараться сориентироваться вдоль поля, что приведет к релаксационной поляризации кристалла.

Квазидиполи могут также взаимодействовать друг с другом, образуя более сложные дипольные комплексы.

Слабо связанные ионы могут возникать также за счет примесного дефекта. Так, наличие примесного иона в решетке, заряд которого превышает заряд основных ионов, вызывает появление вакансий противоположного знака. Это необходимо для соблюдения электрической нейтральности кристалла. Если примесный ион заряжен дважды, а основные ионы решетки однозарядны, то возникает одна вакансия, противоположная по знаку заряду примесного иона, так как для сохранения электрической

нейтральности один ион решетки того же знака, что и примесный ион, должен покинуть кристалл (рис. 6). Пара: примесный ион и пустое место — вакансия могут при не очень высоких температурах взаимодействовать электростатически, образуя квазидиполь. Квазидиполь «примесный ион — вакансия» может занимать различные ориентации в пространстве за счет перескоков соседних ионов соответствующего вида в вакантное место (этот процесс удобнее рассматривать как перескок вакансии). В присутствии внешнего электрического поля квазидиполь «примесный ион — вакансия» будет ориентироваться вдоль поля.

Наличие собственных и примесных дефектов кристаллической решетки обуславливает появление слабо связанных ионов (вакансий), участвующих в релаксационной поляризации.

Рассмотрим более подробно релаксационную поляризацию диэлектриков, так как именно она играет основную роль в электретоном эффекте.

II. РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

1. Дипольная, ионная и электронная релаксационные поляризации

Кроме веществ, способных только к упругой электронной или ионной поляризации (неполярные диэлектрики), существует еще большой класс так называемых *дипольных*, или *полярных*, диэлектриков, молекулы которых и без внешнего электрического поля обладают дипольным моментом. Постоянный дипольный момент могут иметь многие молекулы, у которых центры симметрии составляющих их положительных и отрицательных зарядов не совпадают друг с другом (молекулы воды, аммиака, спиртов и др.).

При наложении электрического поля на дипольный газообразный или жидкий диэлектрик его молекула-диполь под действием электрического поля стремится повернуться и занять такое положение, чтобы ее ось совпала с направлением силовой линии поля. Однако стремлению полярных молекул к определенной ориентации препятствует хаотическое тепловое движение частиц вещества, которое стре-

мится разбросать молекулы и привести их в беспорядочное состояние. В результате борьбы этих двух факторов, действия поля и теплового движения, устанавливается равновесие, при котором полярные молекулы приобретают в среднем некоторую направленную ориентацию. Весь же диэлектрик благодаря этому приобретает дипольный момент в направлении поля, т. е. поляризуется (рис. 7).

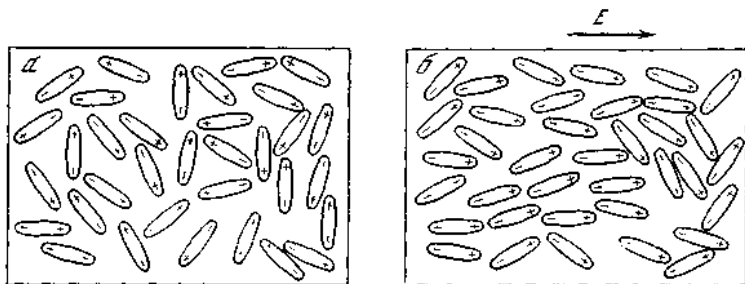


Рис. 7. Поляризация диэлектрика, содержащего полярные молекулы

В составе твердых тел, как и в жидкостях и газах, также могут находиться полярные молекулы, способные ориентироваться под действием электрического поля. Так, лед является типичным представителем полярного диэлектрика, т. е. диэлектрика, содержащего в своем составе полярные молекулы, способные к ориентации. При охлаждении соляной кислоты и превращении ее в твердое состояние можно наблюдать возникновение релаксационной поляризации, так как твердая соляная кислота также содержит полярные молекулы, способные к вращению.

У дипольного кристалла без внешнего электрического поля молекулы-диполи распределены хаотически, т. е. имеют различные ориентации, хотя и занимают вполне определенные положения в кристаллической решетке. После наложения электрического поля молекулы-диполи будут стремиться расположиться вдоль поля. Через некоторое время установится равновесное состояние. В равновесном состоянии молекулы-диполи не располагаются строго вдоль поля, так как этому мешает тепловое движение, а имеют лишь некоторую преимущественную ориентацию вдоль поля. При снятии электрического поля тепловое движение дезориентирует молекулы-диполи и опять устанавливается равновесное состояние, которое в данном

случае соответствует хаотической ориентации дипольных молекул.

Релаксационная поляризация наблюдается у ряда полимеров, например у полиметилметакрилата (органическое стекло) и др. В состав полимеров входят длинные «цепочечные молекулы». Однако ориентационной способностью, как правило, обладает не вся такая молекула, а часто ее отдельные звенья или другие полярные группы, входящие в ее состав.

Релаксационная поляризация наблюдается также в твердых диэлектриках, не содержащих в своем составе полярных молекул. Первоначально этот вид поляризации был найден у некоторых стекол, а затем и у других материалов, например у поликристаллических неорганических диэлектриков (керамические диэлектрики).

В последнее время была обнаружена релаксационная поляризация и у монокристаллических диэлектриков, не содержащих полярных молекул (щелочно-галогидные монокристаллы, окислы некоторых металлов, такие, как двуокись титана — рутил, окись алюминия — корунд, двуокись кремния — кварц, закись марганца и др.). Появление релаксационной поляризации в этих случаях связано с наличием заряженных дефектов, образующих квазидиполи. Последние играют ту же роль, что и полярные молекулы.

2. Процесс установления релаксационной поляризации. Время релаксации

Посмотрим теперь, как протекает процесс установления релаксационной поляризации. После наложения электрического поля поляризация устанавливается не сразу, так как ориентирующему воздействию поля противодействует тепловое движение частиц диэлектрика. Время установления релаксационной поляризации, или, как его называют, *время релаксации*, зависит от структуры вещества, в частности от электрического взаимодействия его частиц.

Если вещество содержит релаксирующие частички (диполи, ионы, электроны) только одного сорта, то его поляризация устанавливается по экспоненциальному закону, который можно записать следующим образом:

$$P(t) = P(\infty) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right). \quad (2.1)$$

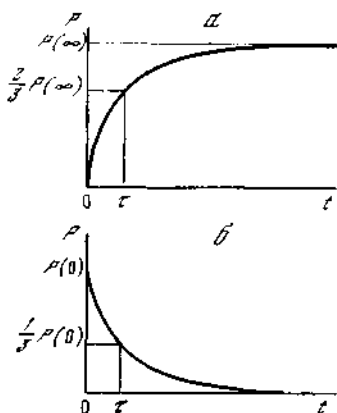


Рис. 8. Процессы установления и разрушения релаксационной поляризации:

а — поле приложено; б — поле снято

Здесь t — время протекания процесса, τ — время релаксации, а $P(\infty)$ — значение установившейся поляризации. В начальный момент $t = 0$ поляризация $P(0) = 0$, в момент $t = \tau$ получим:

$$P(t) = P(\infty) \left(1 - \frac{1}{e}\right) \cong \cong \frac{2}{3} P(\infty).$$

Таким образом, время нарастания поляризации от 0 до $\frac{2}{3} P(\infty)$ будет временем релаксации диэлектрика. При бесконечно долгом наложении поля $t \rightarrow \infty$ и $P(t) \rightarrow P(\infty)$. Графически процесс установления релаксационной поляризации изображен на рис. 8,а.

Если после установления поляризации внешнее электрическое поле убрать, то процесс пойдет в обратном направлении, т. е. тепловое движение дезориентирует дипольные молекулы, и поляризация исчезнет. Математически это можно представить так:

$$P(t) = P(0) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.2)$$

В начальный момент $t = 0$, когда поле только что снято, $P = P(0)$, по прошествии времени $t = \tau$ поляризация уменьшится примерно в 3 раза, т. е.

$$P(t) = \frac{P(0)}{e} \approx \frac{P(0)}{3}.$$

В этом случае, следовательно, время релаксации соответствует времени уменьшения поляризации примерно в 3 раза. При $t \rightarrow \infty$ получим: $P(\infty) \rightarrow 0$, т. е. при достаточно большом времени выдержки образца без поля его поляризация практически исчезнет. Графически процесс деполаризации изображен на рис. 8,б.

Зависимости типа (2.1) и (2.2) характерны для всех релаксационных процессов. Отсюда и поляризация рас-

смотренного нами вида получила свое название релаксационной поляризации.

До сих пор мы рассматривали формальную картину процесса установления релаксационной поляризации. Постараемся теперь описать процесс релаксации с молекулярной точки зрения. Для этого разберем, что происходит с дипольными частичками диэлектрика без внешнего электрического поля. Обратимся сначала к полярной жидкости.

Без внешнего электрического поля дипольные молекулы жидкости совершают хаотическое тепловое движение. Некоторое время молекула колеблется около какого-то положения равновесия, которое определяется взаимодействием данной молекулы с ее соседями, а затем скачком переходит в другое положение. Само положение равновесия также все время меняется.

В случае твердых тел, содержащих полярные молекулы, все происходит аналогичным образом, но положение равновесия остается неизменным, так как молекулы твердого тела закреплены в определенных местах решетки.

В отличие от полярных молекул квазидиполи, образуемые слабо связанными ионами или электронами, меняют свои ориентации за счет перескоков ионов или электронов из одних равновесных положений в другие. Ион (электрон) колеблется в некотором положении равновесия, а затем скачком смещается в другое положение равновесия. Время от одного такого перескока до другого и есть время релаксации частиц диэлектрика.

При повышении температуры вещества интенсивность теплового движения его частиц усиливается. Дипольная молекула или заряженная частица теперь чаще колеблется около своего положения равновесия, поэтому вероятность перехода в другое положение равновесия повышается, соответственно время релаксации уменьшается.

Без внешнего электрического поля число дипольных частичек, перебрасываемых за счет теплового движения, во всех направлениях одинаково и диэлектрик в целом не имеет никакого дипольного момента.

После наложения поля на каждую дипольную частичку будет действовать дополнительная сила. Поэтому за время релаксации τ тепловое движение перебросит большее количество частиц по направлению поля, чем в противоположном направлении, и диэлектрик приобретет некоторый дипольный момент, т. е. поляризуется.

3. Модель для описания релаксационной поляризации в твердых диэлектриках

Основные закономерности, наблюдающиеся при релаксационной поляризации, могут быть описаны с помощью следующей модели [1]. Предположим что взаимодействие дипольных частичек твердого тела таково, что частичка может находиться только в двух положениях равновесия расположенных по направлению внешнего поля. Это эквивалентно тому, что потенциальная энергия частички если ее рассматривать как функцию координаты смещения имеет два минимума. Изобразим два возможных положения равновесия дипольной частички (рис. 9). Отложим по оси абсцисс величину смещения слабо связанного иона², а по оси ординат — величину его потенциальной энергии. Согласно этой модели движение иона вправо и влево ограничено высокими потенциальными барьерами, которые образуют одну глубокую потенциальную яму. Внутри ямы потенциальная энергия имеет два минимума, разделенные сравнительно невысоким потенциальным барьером u_0 .

Без внешнего поля вероятность нахождения иона в каждом из этих двух положений одинакова. Ион некоторое время (время релаксации) совершает тепловые колебания в одной из ям, затем вследствие флуктуации его энергии резко возрастает, и он перебрасывается в другое положение равновесия, после чего (через время τ) перебрасывается обратно и т. д. (рис. 9,а).

При наличии поля рассматриваемая картина несколько видоизменяется, так как на ион действует сила поля и он приобретает дополнительную энергию Δu ; его энергия в направлении поля уменьшится. Это приведет к тому, что яма 2 (рис. 9,б) станет глубже, чем яма 1, на $2\Delta u$, и иону труднее из нее перейти в яму 1, чем остаться в яме 2. Вследствие этого часть ионов за время релаксации τ перейдет из ям типа 1 в ямы типа 2 и установится динамическое равновесное состояние, при котором число ионов, перебрасываемых в единицу времени из ям 1 в ямы 2 и из ям 2 в ямы 1, станет одинаковым. Таким образом,

² Для простоты здесь говорится только о слабо связанном ионе (или электроне). Для полярной молекулы нужно было бы отложить угол поворота диполя относительно направления поля.

в каждый данный момент в ямах 2 будет находиться больше ионов, чем в ямах 1. Благодаря этому заряды диэлектрика будут смещены, а диэлектрик поляризован.

Математический расчет приводит к следующей формуле для времени релаксации τ :

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{\frac{u_0}{kT}}, \quad (2.3)$$

где ν — частота собственных (тепловых) колебаний иона в положениях равновесия. Согласно формуле (2.3) время релаксации тем больше, чем выше потенциальный барьер u_0 и меньше температура диэлектрика. Величина ν слабо зависит от температуры.

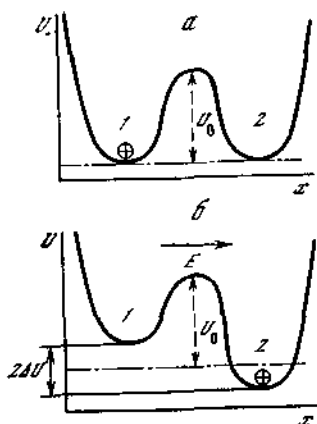


Рис. 9. Энергетическая модель для описания релаксационной поляризации

Глубокая потенциальная яма с двумя минимальными значениями потенциальной энергии: а — без поля; б — в поле

4. Объемно-зарядовая поляризация твердых диэлектриков

Релаксационная поляризация этого вида отличается от случаев, разобранных выше, тем, что здесь не происходит ни вращения диполей, ни смещения слабо связанных ионов и электронов. Объемно-зарядовая поляризация возникает за счет направленного смещения (миграции) свободных зарядов, которые всегда в небольшом количестве присутствуют в твердых диэлектриках. В процессе установления этой поляризации участвуют те же самые свободные ионы и электроны, так называемые *носители заряда*, которые обуславливают электропроводность твердых диэлектриков в постоянном поле. Они смещаются на макрорасстояния и затем закрепляются.

В случае объемно-зарядовой поляризации, как и вообще при релаксационной поляризации, ток, протекающий через диэлектрик, спадает со временем. Этот уменьшающийся со временем ток называют *абсорбционным током*.

В процессе объемно-зарядовой поляризации накапливаются объемные заряды и возникает обратное поле, умень-

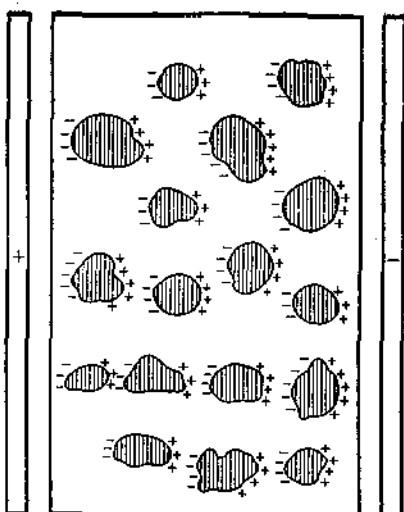
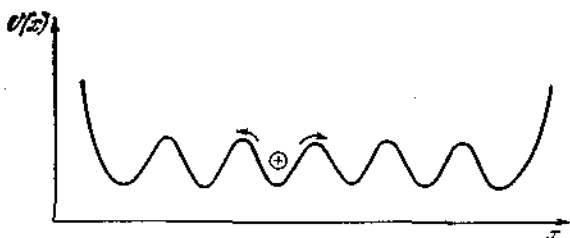


Рис. 10. Макроскопические области в кристалле, в пределах которых происходит образование объемных зарядов

Рис. 11. Глубокая потенциальная яма с равновесными положениями для объемно-зарядовой поляризации нонного типа



шающее поле в диэлектрике, которое смещает свободные заряды. В результате этого абсорбционный ток спадает до нуля и наступает динамическое равновесие между количеством зарядов, нагоняемых полем, и количеством зарядов, рассасывающихся вследствие диффузии. При этом через диэлектрик протекает остаточный ток.

Свободные заряды могут накапливаться как у электродов (отсюда термин «приэлектродная поляризация»), так и внутри диэлектрика, если он состоит из областей, границы которых не пропускают свободных зарядов (отсюда термин «внутрислоевая поляризация», рис. 10). В связи с этим можно считать, что либо весь кристалл, либо эти отдельные области представляют собой глубокие потенциальные ямы.

В этом случае модель для описания релаксационной поляризации будет несколько отличаться от модели, предложенной выше (см. рис. 9) для обычных видов релаксационной поляризации. Она будет представлять собой глубокую потенциальную яму с большим числом положений равновесия (рис. 11). Эта модель применима как к ионам, так и к электронам. Для ионов она отвечает обычному механизму ионной проводимости. Иону, если он, например, находится в междоузлии кристаллической решетки («междоузельный ион»), приходится «продираться» сквозь основные ионы решетки, что соответствует прохождению через потенциальные барьеры. Для электронов эта модель связана с частным случаем электронной проводимости, когда электроны «перепрыгивают» от одного дефекта к другому, преодолевая потенциальные барьеры («прыжковая проводимость»).

Для свободных электронов может быть использована еще одна модель — потенциальный «ящик» с электронным «газом». В электрическом поле произойдет смещение облака свободных электронов к положительному электроду, что вызовет поляризацию диэлектрика. Последний случай особенно характерен для диэлектриков с заметной электронной проводимостью и полупроводниковых кристаллов с широкой запрещенной зоной (алмаз, кремний и др.).

Внешне объемно-зарядовая поляризация проявляется таким же образом, как и другие виды поляризации, т. е. ведет к увеличению диэлектрической проницаемости.

5. «Внешняя» релаксационная поляризация (инжектированный заряд)

Расскажем о явлении, которое часто сопровождает процесс поляризации диэлектриков. Это явление никак нельзя назвать поляризацией в общепринятом смысле этого слова, но условно мы назовем его «внешней поляризацией». Обычная, или «внутренняя», поляризация в ее классическом понимании — это процесс возникновения дипольного момента у диэлектрика, помещенного в электрическое поле. Макроскопическим (внешним) проявлением этой поляризации служит появление связанных (поляризационных) зарядов разных знаков на поверхностях диэлектрика и соответствующего им электрического поля, противоположного по своему направлению полю поляризации (так

называемого обратного поля поляризации). Молекулярным (внутренним) проявлением поляризации является смещение зарядов или ориентация диполей, входящих в состав диэлектрика.

При поляризации диэлектрика на границе между металлическим электродом и диэлектриком может возникнуть сильное электрическое поле. В результате этого из

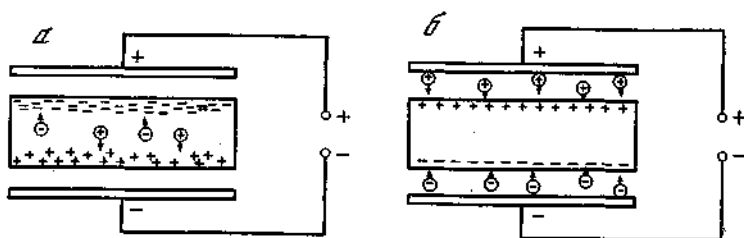


Рис. 12. Процесс образования объемно-зарядовой остаточной поляризации (а) и «внешней» остаточной поляризации (инжектированного заряда) (б)

металлического электрода в диэлектрик будет инжектироваться (переходить) заряд того же знака, какой имеет поляризующий электрод. Если поляризация проводится так, что прямого контакта металлического электрода с диэлектриком нет, то инжекция заряда осуществляется за счет пробоя воздуха в зазоре, при котором образуется лавина ионов и электронов, оседающих на поверхности диэлектрика.

Заряд в диэлектрике может быть инжектирован и другими способами, например путем коронного разряда или облучением поверхности образца электронами и ионами.

Этот инжектированный заряд, как правило, захватывается ловушками, которых на поверхности твердого тела всегда много. Для освобождения захваченного ловушками заряда требуется определенная флуктуация энергии теплового движения.

Поведение захваченного инжектированного заряда похоже на поведение ионов и электронов, захваченных при релаксационной объемно-зарядовой поляризации. И здесь, и там для быстрого уничтожения заряда требуется нагревание. При объемно-зарядовой релаксационной поляризации заряженные частицы захватываются ловушками у электродов, при этом отрицательно заряженные

частицы находятся у анода, а положительно заряженные частицы — у катода. В результате весь кристалл становится как бы макродиполем.

В случае инжектированного заряда все происходит наоборот. На поверхности или вблизи поверхности диэлектрика у катода будет располагаться связанный отрицательный заряд, а у анода — связанный положительный. Внутри будет действовать электрическое поле противоположного направления.

Таким образом, мы имеем формальное сходство между обычной, ее можно назвать «внутренней» остаточной поляризацией, и инжектированным зарядом. Поэтому явление инжектирования заряда в диэлектрик удобно рассматривать как «внешнюю» поляризацию диэлектриков. Рис. 12 пояснит сказанное.

Это относится только к связанному заряду, захваченному ловушкой. Свободный инжектированный заряд рассеивается по закону максвелловой релаксации (см. гл. XIV).

III. ДРУГИЕ ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Поляризация диэлектриков в сильном электрическом поле

Как уже отмечалось, с увеличением внешнего электрического поля поляризация диэлектрика возрастает. При этом наблюдается *линейная зависимость P от E* , что выражается формулой (1.3). Однако такая простая связь этих двух величин справедлива только до определенного значения поля, выше которого линейность нарушается.

У таких нелинейных диэлектриков диэлектрическая проницаемость в сильных полях зависит от величины поля, чего не наблюдается в слабых полях. Это является одним из основных признаков нарушения линейных свойств.

Большинство твердых диэлектриков никаких нелинейных свойств не имеет, так как раньше, чем они могут проявиться, происходит разрушение диэлектрика под действием поля, так называемый *пробой диэлектриков*.

2. Спонтанная поляризация

Помимо упругой и релаксационной поляризации, у некоторых твердых диэлектриков наблюдается *спонтанная*, или *самопроизвольная*, поляризация. В этом случае внутри диэлектрика, без какого бы то ни было воздействия внешнего поля, самопроизвольно возникают однородно поляризованные области (так называемые *домены*).

В отсутствие внешнего поля направления дипольных моментов этих областей различны. При наложении поля происходит «ориентация» доменов, и весь диэлектрик поляризуется. Так как каждый домен имеет большой дипольный момент, то диэлектрическая проницаемость *сегнетоэлектриков*, а так называют диэлектрики со спонтанной поляризацией, обычно велика.

Типичным представителем сегнетоэлектриков является сегнетова соль, от которой они и получили свое название. В 1944 г. Б. М. Вулом был открыт и изучен новый сегнетоэлектрик — титанат бария.

Если после наложения на сегнетоэлектрик сильного электрического поля уменьшить величину поля до нуля, то поляризация полностью не исчезнет, так как часть доменов сохранит свою первоначальную ориентацию вдоль поля. Чтобы разрушить эту *остаточную поляризацию*, нужно приложить поле в обратном направлении. Тогда при соответствующей величине *обратного поля* остаточная поляризация исчезнет, а при дальнейшем увеличении поля образуется новая остаточная поляризация, для разрушения которой надо приложить поле опять в первоначальном направлении, и т. д. Это явление получило название диэлектрического гистерезиса.

Остаточная поляризация сегнетоэлектриков определяет их пьезоэлектрические свойства: при прикладывании к образцу механического давления остаточная поляризация изменяет свою величину, а поверхностный заряд, связанный с нею, будет соответственно увеличиваться или уменьшаться. Это явление называется *пьезоэффектом*.

Сама остаточная поляризация сегнетоэлектриков способна сохраняться в течение многих лет без какого бы то ни было заметного уменьшения своей величины.

ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ. ПЕРВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРЕТНОМ ЭФФЕКТЕ И ВОЗМОЖНОСТЯХ ЕГО ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

IV. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Ранние гипотезы

В истории науки известны случаи, когда проведение некоторых аналогий между различными по своей природе, но имеющими формальное внешнее сходство явлениями способствовало открытию новых эффектов. Особенно большое внешнее сходство наблюдается в поведении различных веществ в постоянном магнитном поле и в постоянном электрическом поле. В магнитном поле некоторые вещества, так называемые *магнетики*, намагничиваются, т. е. приобретают магнитный момент. Величины, характеризующие это явление, очень похожи на величины, характеризующие диэлектрическую поляризацию.

Намагничение

Магнитный момент единицы объема, или намагниченность I

Магнитная восприимчивость χ_m

Магнитная проницаемость μ

Поляризация

Дипольный момент единицы объема, или поляризация P

Диэлектрическая восприимчивость χ

Диэлектрическая проницаемость ϵ

Все магнетики можно разбить на три класса, представители которых по-разному ведут себя в магнитном поле. Это диамагнетики ($\mu < 1$), парамагнетики ($\mu > 1$) и ферромагнетики ($\mu \gg 1$).

Для парамагнетиков¹ аналогию с электрическим полем можно продолжить. Атомы парамагнетиков обладают

¹ К парамагнетикам относятся некоторые газы, щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, магний, платина и др.

постоянными магнитными моментами и ориентируются во внешнем магнитном поле, преодолевая противодействующее влияние теплового движения. Формально это явление напоминает ориентационную поляризацию дипольных диэлектриков в постоянном электрическом поле. Недаром Дебай в 1912 г. распространил теорию намагничивания парамагнетиков Ланжевена на случай дипольных молекул. Формально аналогия между магнитными и электрическими явлениями отражена в известных уравнениях электромагнитного поля Максвелла [2].

Однако следует всегда иметь в виду, что хотя представление о магнитных диполях и помогает объяснить многие свойства парамагнетиков, на самом деле никаких магнитных диполей (как и магнитных зарядов) не существует. В действительности намагничение («магнитная поляризация») парамагнетиков в отличие от поляризации дипольных диэлектриков вызывается не ориентацией «магнитных диполей», а молекулярными электрическими токами, т. е. движением электрических зарядов. С этим связано то, что у намагниченного парамагнетика поле внутри вещества больше, чем в пустоте, а не меньше, как у поляризованного диэлектрика. В самом деле, если ориентация диполей диэлектрика приводит к появлению обратного электрического поля, уменьшающего внешнее поле, то при намагничивании парамагнетика происходит ориентация молекулярных контуров с токами, которые, как известно, стремятся расположиться так, чтобы их магнитное поле было направлено вдоль внешнего поля.

Несмотря на различную природу парамагнетиков и дипольных диэлектриков, существующее формальное сходство между поведением веществ в электрическом и магнитном полях имело и имеет большое положительное значение. В последнее время находят новые подтверждения этой формальной аналогии. Так, сегнетоэлектрики, которые сейчас очень интенсивно изучаются, имеют много общего с ферромагнетиками. Это нашло свое отражение и в терминологии: в иностранной литературе сегнетоэлектрики называются ферроэлектриками. Подобно ферромагнетикам сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией, зависимость их поляризации от электрического поля характеризуется петлей гистерезиса, они переходят из одной модификации в другую (фазовые переходы, точки Кюри и т. д.). Такое сходство существует, несмотря на различную физи-

ческую природу этих веществ (ферромагнетики — металлы², сегнетоэлектрики — диэлектрики).

При изучении магнетизма человек еще в глубокой древности сталкивался с так называемыми постоянными магнитами, которые обычно являются ферромагнетиками с остаточной намагниченностью, благодаря которой они способны создавать вокруг себя магнитное поле.

В то же время аналогия между магнитными и электрическими явлениями также была известна давно, задолго до создания Максвеллом своей теории. Естественно возникают вопросы. Почему ученые не искали электрический аналог постоянному магниту? Почему электрический аналог постоянному магниту был открыт только в 20-х годах нашего столетия?

Отвечая на них, можно назвать несколько причин. Одна из них состоит в том, что в отличие от магнитных явлений и особенно постоянных магнитов, диэлектрические свойства вещества начали изучаться сравнительно недавно. К концу XIX в. магнитные свойства ряда веществ были изучены уже достаточно хорошо. Особенно много ученые знали о свойствах постоянных магнитов. Диэлектрики же были исследованы еще плохо.

Впервые термин «диэлектрик» ввел Фарадей в 1839 г., для того «чтобы определить такое вещество, сквозь или поперек которого действуют электрические силы». Определение Фарадея говорит о том, что в диэлектрике в отличие от проводника имеются не свободные, а связанные заряды, которые под действием внешнего электрического поля не могут смещаться на большие расстояния. Поэтому внутри диэлектрика, находящегося во внешнем электрическом поле, всегда будет действовать некоторое поле, чего никогда не наблюдается в проводниках.

Фактически со времен Фарадея началось изучение диэлектрических свойств вещества. При этом широко использовалась аналогия между магнитными и электрическими явлениями.

Исходя из этой аналогии, английский физик Оливер Хевисайд в 1896 г. высказал предположение о том, что, подобно постоянным магнитам, в природе должны существовать «постоянно поляризованные диэлектрики». Хевисайд назвал такие диэлектрики *электретами* [3].

² Классическим представителем ферромагнетиков является железо.

В английском языке термину *electret* (электрет) соответствует термин *magnet* (магнит). По-русски более правильно было бы называть их «электритами» по аналогии с термином «магнит». Хевисайд не только предположил возможность существования постоянно поляризованных диэлектриков, обладающих в связи с этим поверхностными зарядами (постоянные магниты имеют также поверхностный «магнитный заряд»), но и теоретически рассмотрел некоторые их свойства.

Можно было ожидать, что, подобно постоянным магнитам, электреты могут быть изготовлены только из диэлектриков, обладающих спонтанной поляризацией. Причем для изготовления электретов можно использовать тот же самый способ, который применяется при изготовлении постоянных магнитов. Остаточное намагничение в ферромагнетике создается с помощью внешнего магнитного поля. Аналогичным образом в сегнетоэлектриках можно образовать остаточную поляризацию, выдерживая их в сильном электрическом поле. После снятия внешнего поля поляризации сохраняется в течение длительного времени.

Однако все оказалось гораздо сложнее. Как потом выяснилось, сегнетоэлектрики, как правило, не обладают электретными свойствами, хотя имеют остаточную поляризацию и обусловленные ею остаточные поляризационные заряды. С другой стороны, многие несегнетоэлектрические диэлектрики после поляризации их в электрическом поле электризуются и способны долгое время сохранять это наэлектризованное состояние. При этом большинство из них имеет остаточную поляризацию несегнетоэлектрического вида и соответствующие ей остаточные поляризационные заряды.

Таким образом, аналогия между постоянными магнитами и электретами является неполной. Это можно было бы предугадать с самого начала, рассмотрев уравнения Максвелла. В самом деле, эти уравнения отражают тот факт, что в природе нет свободных магнитных зарядов, в то время как свободные электрические заряды существуют. Это приводит к тому, что внутреннее электрическое поле, созданное в диэлектрике искусственно или существующее в нем спонтанно, будет экранироваться свободными электрическими зарядами, находящимися внутри диэлектрика или вне его, в результате чего наэлектризованное состояние исчезнет. Как будет показано ниже, это сооб-

ражение действительно надо учитывать при объяснении устойчивости электретов.

Явление остаточного заряда, тесно связанное с электретным эффектом, было впервые обнаружено в середине прошлого века, т. е. задолго до открытия замечательных свойств первого сегнетоэлектрика — сегнетовой соли (1918 г.).

2. Явление остаточного заряда

Явление остаточного заряда заключается в следующем: если зарядить конденсатор, металлические обкладки которого непосредственно соприкасаются с промежуточным диэлектриком, например лейденскую банку, и разрядить его, соединив между собой обкладки, то через некоторое время окажется, что обкладки вновь заряжены, так что можно получить вторую разрядную искру, после этого, через некоторое время — третью и т. д. Очевидно, что при первом закорачивании металлических электродов конденсатор разрядился не полностью, часть заряда где-то осталась; затем этот остаточный заряд, постепенно освобождаясь и переходя в свободное состояние, даст возможность произвести второй разряд и т. д.

Многие известные ученые, в том числе Фарадей и Максвелл, пытались объяснить явление остаточного заряда. Так, Фарадей предполагал, что остаточные заряды образуются за счет проникновения зарядов в диэлектрик во время его поляризации, при этом с положительно заряженного электрода проникает положительный заряд, а с отрицательно заряженного — отрицательный. После разряда они постепенно выходят из диэлектрика на электроды. Однако эта точка зрения не нашла последователей, так как осталась неясной причина обратного движения зарядов.

Поэтому больше сторонников привлек к себе другой взгляд на происхождение остаточного заряда, согласно которому остаточный заряд образуется не за счет внешних зарядов, а вследствие поляризации диэлектрика, т. е. остаточные заряды являются поляризационными зарядами. Эта точка зрения основана на том, что поляризация диэлектрика во внешнем электрическом поле возникает не мгновенно, но постепенно достигает своего наибольшего значения;

аналогично этому она и не исчезает мгновенно после удаления внешнего электрического поля. Иначе говоря, после закорачивания металлических электродов диэлектрик остается до некоторой степени поляризованным. Эта поляризация удерживает на металлических электродах некоторые заряды, которые постепенно освобождаются по мере того, как исчезает поляризация диэлектрика. Эта теория, основанная на остаточной поляризации диэлектриков, нашла подтверждение в ряде опытов и сохранила свое значение до наших дней.

В дополнение к этому Максвелл пришел к заключению, что остаточная поляризация, вызывающая остаточный заряд, обусловлена неоднородностью диэлектрика.

3. Открытие электретов М. Егучи

Первый электрет был изготовлен в 20-х годах нашего века японским физиком Егучи³ из смеси равных частей карнаубского воска и канифоли и небольшого количества пчелиного воска. Карнаубский воск представляет собой смолу, собираемую с пальмы Карнауба, которая растет в Южной Америке. Почему для изготовления электретов была выбрана именно такая смола, существенным компонентом которой является карнаубский воск, остается загадкой. По-видимому, это явилось делом случая. Егучи, должно быть, воздействовал постоянным электрическим полем на различные вещества с малой электропроводностью и низкой температурой плавления; случайно ему попался карнаубский воск, который как раз является одним из таких диэлектриков.

Однако выбор Егучи был очень удачным. В дальнейшем карнаубский воск зарекомендовал себя как классический материал для получения электретов. Большинство ранних работ по исследованию электретного эффекта было выполнено на электретах из карнаубского воска.

³ Мототоро Егучи (1879—1926) окончил в 1905 г. университет в Токио, профессор физики. Им опубликовано большое число статей по диэлектрикам. Работы по электретах были выполнены в Токио и опубликованы в 1920, 1921, 1923 и 1925 гг.

4. Открытие фотоэлектретов Г. Наджаковым

В 1937 г. болгарский физик Г. Наджаков⁴ изготовил электрет из серы несколько необычным способом. Вместо того чтобы расплавить диэлектрик и затем дать ему застыть в сильном электрическом поле, он освещал пластинку фотопроводящей серы светом, одновременно воздействуя на нее электрическим полем. После удаления света электрическое поле снималось. Полученный таким образом электрет обладал зарядами, которые исчезали на свету. В темноте же заряд сохранялся в течение нескольких месяцев.

Таким образом, роль нагревателя здесь играл свет. В связи с этим Г. Наджаков назвал полученные им электреты *фотоэлектретами* [4] в отличие от электретов Егучи, которые могут быть названы *термоэлектретами*.

V. ПЕРВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Изготовление электретов по Егучи

Для получения электрета надо поместить образец диэлектрика в сильное электрическое поле. Именно этим способом изготавливаются постоянные магниты: образцы из ферромагнетика выдерживаются в сильном магнитном поле. Но одного этого мало. Как оказалось, для получения электретов необходимо, чтобы диэлектрик был подвергнут действию поля в нагретом состоянии и чтобы электрическое поле не отключалось, пока диэлектрик не охладится до комнатной температуры.

Первый электрет был изготовлен Егучи именно таким образом [41]. Сильное электрическое поле прикладывалось к расплавленной восковой смеси, нагретой до температуры 130° С, и поле не снималось до тех пор, пока воск полностью не затвердевал и не охлаждался до комнатной температуры.

Схема установки, использованной Егучи для приготовления электретов, представлена на рис. 13. Основной

⁴ Георгий Наджаков родился в 1896 г., работал в Сорбонне (Париж), президент Болгарской Академии наук и председатель Болгарского комитета по мирному использованию атомной энергии, имеет много работ по фотоэлектрическим свойствам диэлектриков.

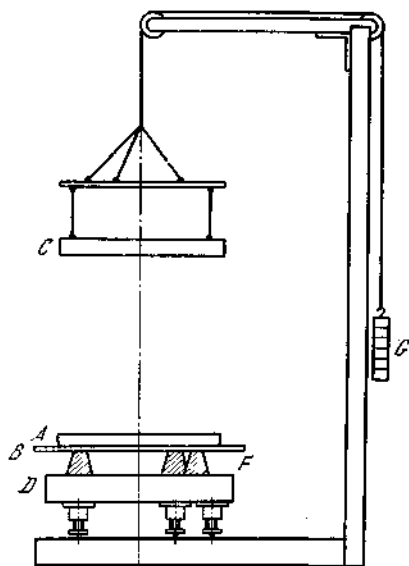
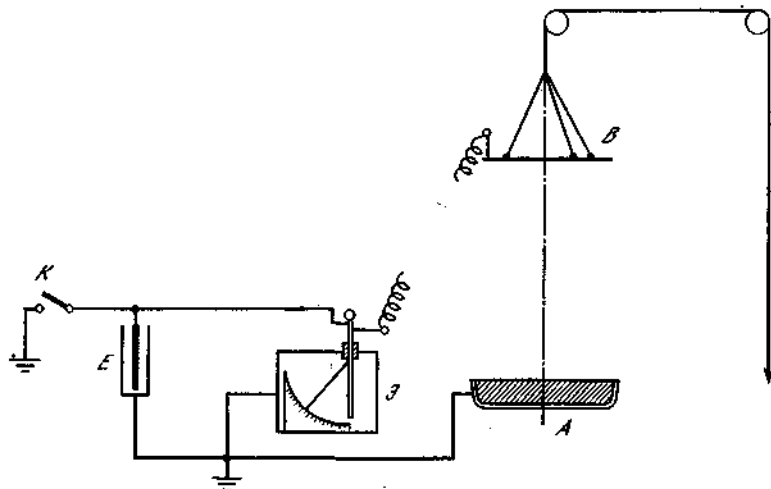


Рис. 13. Схема установки Егучи (1925) для изготовления электродов из карнаубского воска

Рис. 14. Схема установки Егучи (1925) для измерения заряда электродов из карнаубского воска



частью установки является круглая металлическая ванночка *A* высотой 1 см и диаметром 20 см, в которую заливается расплавленный воск. Электрод *C* удерживается грузиками *G* в приподнятом положении. Ванночка *A* уста-

навливается на втором электроде *B*, который изолирован от деревянного основания *D* стойками из серы *F*. Основание *D* устанавливается строго горизонтально с помощью винтов. После того как расплавленный воск залит в ванночку, электрод *C* опускается до касания с поверхностью воска. Затем к электродам *B* и *C* подводится напряжение, и воск застывает в постоянном электрическом поле. Дно ванночки *A* хорошо отшлифовывается и, кроме того, покрывается тонкой металлической фольгой. Металлической фольгой покрывается также верхний электрод *C*. После застывания воска электрет с фольгой можно легко отделить от электродов, а затем снять фольгу с готового диска.

2. Метод измерения поверхностного заряда электретов, предложенный Егучи

У полученного таким образом электрета наблюдаются на противоположных сторонах диска заряды различного знака. Каким же образом удалось убедиться в этом? Как измерить заряд электрета?

Для измерения поверхностного заряда уже готового электрета Егучи предложил метод, основанный на явлении электростатической индукции. Это явление, как известно, заключается в том, что в проводнике, если его поднести к какому-нибудь заряженному телу, наводятся (индуцируются) заряды разных знаков. На ближайшей к заряженному телу поверхности проводника возникает заряд, противоположный по знаку заряду тела, а на другой стороне — одинакового знака.

Схематическое изображение установки Егучи для измерения поверхностного заряда электретов показано на рис. 14.

Процесс измерения протекает так. Ключ *K* замыкается на землю, верхний электрод *B* опускается до полного контакта с заполяризованным диэлектриком. Затем ключ размыкается, т. е. система отсоединяется от земли, и верхний электрод поднимается до тех пор, пока не исчезнет влияние электрического поля электрета на электрод *B*. Расстояние, на которое надо поднять верхний электрод, составляет приблизительно 5—10 см. При этом электрометр \mathcal{E} заряжается. Если обозначить отклонение электро-

метра, который в данном случае измеряет напряжение, через U , емкость системы через C , то заряд, приобретенный электрометром, будет

$$q = CU. \quad (5.1)$$

Из этого выражения можно легко определить заряд конденсатора, зная его емкость и напряжение на обкладках. Если емкость C измеряется в пикофарадах ($1 \text{ пФ} = 10^{-12} \text{ Ф}$), а U в вольтах, то заряд $q = CU \cdot 10^{-12}$ будет измеряться в кулонах.

Возникает вопрос, откуда появился этот заряд. Заряд пришел с верхнего электрода B , который, в свою очередь, получил его путем индукции от электрета.

Емкость C , входящая в формулу (5.1), равна

$$C = C_0 + C_{\text{Э}} + C_{\text{В}},$$

где C_0 — емкость шунтирующего конденсатора E , $C_{\text{Э}}$ — емкость электрометра Э , $C_{\text{В}}$ — емкость электрода B , причем $C \approx C_0$. Зная C_0 и U , можно определить заряд q , который индуцирует одна из заряженных поверхностей электрета на электроде. Аналогичным образом можно измерить заряд другой поверхности электрета.

Присоединяя к отклоненному электрометру заряженное тело с известным знаком заряда и наблюдая, какое оно окажет действие (увеличит или уменьшит отклонение), можно определить знак индуцированного заряда.

Плотность поверхностного заряда σ электретов вычислялась делением величины заряда на площадь S электрода B , если она меньше или равна площади электрета:

$$\sigma = \frac{q}{S}. \quad (5.2)$$

3. Опыты Егучи по исследованию физической природы электретных зарядов

В первых опытах Егучи было показано, что плотность поверхностного заряда электретов, как правило, больше $1 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$, но меньше $1 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$. Заряды на противоположных сторонах диска различны по своему знаку, но близки по абсолютной величине. Первое время после поляризации на стороне, обращенной к аноду, распола-

гался отрицательный заряд, а на противоположной стороне — положительный, но затем эти первоначальные заряды уменьшились в течение нескольких дней до нуля с последующим образованием вторичных зарядов противоположного знака. Эти вторичные заряды, отрицательные на стороне, которая была обращена к катоду при поляризации, и положительные на стороне, обращенной к аноду, остаются практически постоянными; за три года не было обнаружено их уменьшения. Для сохранения постоянства зарядов и улучшения результатов измерений обе стороны электрета должны быть закорочены (электрет обертывался металлической фольгой), подобно тому, как это делается с магнитами.

Какова же природа этих зарядов? Может быть, это просто поверхностные заряды, которые обычно возникают при натирании воска мехом или суконкой? Егучи подробно исследовал этот вопрос. Он рассуждал таким образом. Известно, что поверхностный заряд, образованный трением, можно уничтожить, воздействуя на поверхность диэлектрика рентгеновскими лучами, пламенем, водой, спиртом и т. д. Если заряд электрета расположен только на поверхности диэлектрика, то его также можно нейтрализовать указанными способами. Егучи проделал все эти опыты. Заряд электрета, действительно, сначала уменьшался при воздействии на него указанными агентами и часто даже исчезал совсем, но потом, спустя некоторое время после высушивания диска или прекращения облучения, полностью восстанавливался. Отсюда следует, что заряд электрета расположен не только на его поверхности, т. е. что он по своей природе не тождествен поверхностному заряду, возникающему при трении.

Другой опыт, который выполнил Егучи, более непосредственно доказывал, что заряды электрета распределены по всему объему диэлектрика. Егучи соскабливал слой воска с поверхности электрета заземленным скребком. Если бы заряды электрета располагались только на поверхности, то, соскабливая поверхностный слой вещества, можно было бы снять вместе с ним и заряд. Но этого не наблюдалось.

Кроме того, Егучи обнаружил следующее. Если электрет разрезать пополам вдоль плоскости, параллельной его заряженным поверхностям, то получатся два электрета. Это также имеет место в случае постоянных магни-

тов. Расплавление воска ведет к уничтожению электретных зарядов.

Поверхностными зарядами нельзя объяснить и тот факт, что электрет всегда имеет на своих противоположных сторонах заряды различного знака. Зато этот факт соответствовал предположению об объемном характере распределения зарядов электрета.

Все это позволило утверждать, что заряды у электрета объемные, что образование зарядов у электрета связано с определенными процессами, которые протекают внутри него во время поляризации.

4. Краткий обзор работ других ученых

После работ Егучи наступил некоторый перерыв. Вплоть до 1935 г. особенно серьезных исследований электретов не проводилось. За этот период было опубликовано всего 13 работ. Рассмотрим наиболее важные из них.

Сато (1922) повторил опыты Егучи. Венгерский физик Микола (1925)⁵ изучал возможность приготовления электретов из различного рода диэлектриков. В его работе приведена таблица, из которой следует, что полярные диэлектрики (вторая графа таблицы) могут иметь как гетерозаряд, так и гомозаряд (см. с. 39), в то время как неполярные диэлектрики (неполярные углеводороды, парафиновый воск и др.) не обладают электретным эффектом. Несмотря на то, что есть вещества, отклоняющиеся от этого правила (пчелиный воск — неполярный диэлектрик, цетиловый спирт — полярный и др.), Микола сделал вывод о том, что полярность диэлектрика является необходимым условием образования устойчивого электрета. Микола также показал, что вещества с большой проводимостью по преимуществу обнаруживают гетерозаряд (1-я графа таблицы).

Адамс (1927) впервые обнаружил пьезоэлектрический эффект в электретах из смеси карнаубского и пчелиного воска. Однако Наката (1927) пьезоэффекта у электретов не обнаружил.

Эвинг (1930—1935) определил внутреннюю поляризацию электретов путем удаления верхнего слоя вещества

⁵ Александр Микола (1871—1945) — профессор физики и математики в Будапеште, автор книги о философии физики и большого числа работ по истории физики и физики диэлектриков.

Различные диэлектрики, исследованные Миколо на электретный эффект

Вещества, обнаруживающие электретный эффект		Вещества, не обнаруживающие электретного эффекта	
Обнаруживающие только гетерозаряд	Обнаруживающие как гетерозаряд, так и гомозаряд	Обнаруживающие только поверхностный заряд	Не обнаруживающие постоянного заряда
Вещества с кислотными группами	Карнаубский воск	Цетиловый спирт	Парафиновый воск
Стекло	Пчелиный воск	Цетиловый пальметат	Пальмитиновая кислота
Смолы	Полярные углеводороды	Неполярные углеводороды	Стеариновая кислота
Сера	Спирты		Динитрофталиин

и изучал электреты с помощью рентгеновских лучей. Беннет (1931) продолжил опыты Эвинга по изучению электретов с помощью рентгеновских лучей и показал, что после поляризации восковые электреты приобретают анизотропные свойства. Беннет установил, что углеводородные цепочечные молекулы ориентируются под действием электрического поля и углеводородное вещество становится, подобно восковой смеси, анизотропным. Аналогичное явление наблюдается и при кристаллизации парафина в присутствии электрического поля. Джонсон и Карр (1932) сообщили о возможности приготовления электрета из расплавленной серы (такой электрет имел гетерозаряд).

Егер (1934) провел первые количественные исследования объемного распределения электретных зарядов в пчелином воске. Им был использован метод срезания тонких слоев вещества, перпендикулярных направлению поляризации, и измерения заряда отдельных слоев (предложенный Егучи); Егер получил кривую распределения объемного заряда внутри образца и тем самым подтвердил вывод Егучи об объемном распределении электретных зарядов. Свойства электретов изучались также Фарланом (1930), Тику (1932) и др.

5. Исследования А. Геманта

В 1935 г. А. Гемант⁶ опубликовал фундаментальную работу [43], в которой проверил проведенные до него исследования по электретному эффекту и дополнил их своими результатами. Гемант указывает, что цель его работы состоит в том, чтобы проверить данные Егучи, выяснить физическую природу электретного эффекта и установить, насколько важны электреты в практическом отношении.

Гемант для изготовления электретов использовал способ, предложенный Егучи, немного модернизировав его. На рис. 15 показан конденсатор Геманта для поляризации восковых электретов. Плоская латунная ванночка *a* имеет внутренний диаметр 40 мм, верхний электрод *e* представляет собой латунный диск диаметром 25 мм с закругленными краями. Верхний электрод установлен на трех стойках *C* из эбонита. Расстояние между дном ванночки и верхним электродом равно 1,6 мм. В ванночку помещается расплавленный воск *e*. Сама ванночка может подогреваться газовой горелкой. Фольга *f* служит для того, чтобы легко вынуть и отделить от электродов затвердевший образец. В опытах Геманта использовалось поляризующее поле $E_p = 11 \text{ кВ/см}$, температура расплавленного воска, при которой прикладывалось поле, составляла 100—120° С. Время поляризации, равное времени затвердевания воска и охлаждения его до комнатной температуры, — 1 час.

Установка для измерения заряда (рис. 16) также мало отличалась от установки Егучи. Правда, Гемант указывает, что его измерительная аппаратура проще. Электрет *e* помещается на тонкий металлический электрод *K*, который, в свою очередь, покоится на парафиновой подставке *в*. В качестве верхнего электрода служит фарфоровый цилиндр *C*, на нижней стороне которого приклеена металлическая пластинка. Верхний цилиндр *C* может опускаться или подниматься при помощи устройства *d — a — d — f*. Нижний электрод соединен с электрометром *д*, который шунтирован конденсатором *h*. Процедура измерения заряда не отличалась от предложенной Егучи.

⁶ Андрей Гемант родился в 1895 г. По национальности венгр. Работал в Германии, Англии и США. Автор двух книг (по физике диэлектриков и физике жидких диэлектриков) и большого числа статей по диэлектрикам.

Рис. 15. Схема ячейки Геманта (1935) для поляризации восковых электретов

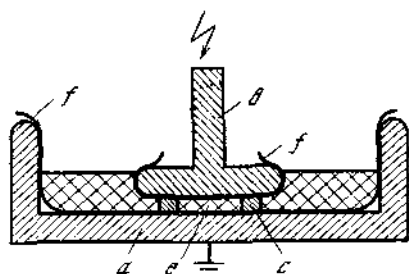
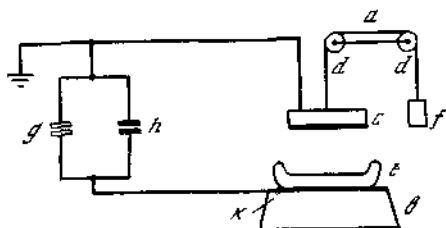


Рис. 16. Схема установки Геманта (1935) для измерения заряда электретов



Для определения знака заряда электрометр после опускания верхнего электрода и снятия закорачивания заряжался от батареи до 18 В положительным электричеством. После поднятия верхнего электрода показания электрометра в зависимости от знака заряда электрода либо увеличиваются, либо уменьшаются. Это позволяет судить о знаке заряда измеряемой поверхности электрета. Гемант указывает на важность измерения общего суммарного заряда электрета в цилиндре (сетке) Фарадея.

Гемант исследовал электреты, изготовленные из чистого карнаубского воска, пчелиного воска и канифоли. Кроме того, ряд веществ, таких, как карнаубский воск, пчелиный воск, канифоль, асфальт и др., он растворял в 15%-ном парафине, который не обладает электретными свойствами, и исследовал полученные растворы. Им также изучались смеси карнаубского воска и канифоли, карнаубского и пчелиного воска и др. Он указывает, что наблюдал два вида зарядов у этих материалов. У одних материалов сразу же после поляризации на поверхностях электрета возникают заряды, противоположные по знаку полярности поляризующих электродов. Такие заряды Гемант назвал *гетерозарядами* (от английского heterogeneous — разнородный). У других материалов элект-

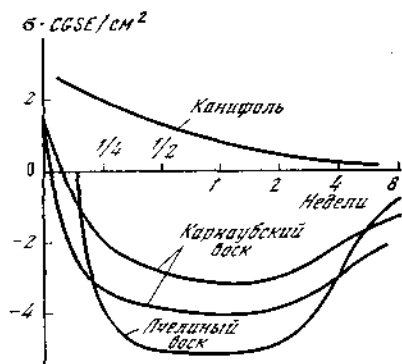


Рис. 17. Зависимость заряда восковых электретов от времени после поляризации (по Геманту, 1935)

рифмическом масштабе). Заряд измерялся на поверхности электрета, которая была обращена при поляризации к отрицательно заряженному электроду. Видно, что электреты из канифоли приобретают гетерозаряд, а у остальных электретов наблюдается переход от гетерозаряда к гомозаряду. В целом Гемант делает вывод о том, что все материалы, обладающие большой удельной проводимостью, имеют гетерозаряд. В противоположность этому у материалов с незначительной ионной удельной электропроводностью наблюдается или гомозаряд, или переход гетерозаряда в гомозаряд.

Гемант отмечает, что электретные заряды, в частности гомозаряды, распределены по всему объему электрета и что это можно доказать соскабливанием поверхностного слоя электрета. Гемант проводит различие между зарядами, образованными трением, и электретными зарядами. В первом случае заряды — поверхностные и поэтому они не могут долго существовать, во втором — объемные, поэтому они существуют долго. Гемант подчеркивает также, что заряд электрета не спадает только до тех пор, пока электрет закорочен, т. е. завернут в фольгу. Как только закорачивание снимается, заряд быстро уменьшается. Гемант наблюдал сильную зависимость электретных зарядов от относительной влажности воздуха. С увеличением влажности величина заряда уменьшается. Закороченные элект-

ретные заряды совпадают по знаку с зарядами поляризующих электродов. Такие заряды им были названы гомозарядами (от английского homogeneous — однородный). Часто, но не всегда гетерозаряд в течение нескольких дней спадает до нуля, после чего возникает гомозаряд, который некоторое время возрастает, а потом остается практически неизменным.

На рис. 17 представлена зависимость заряда от времени для чистых диэлектриков (время отложено в логарифмическом масштабе).

реты сохраняют заряды только до тех пор, пока относительная влажность не достигнет 80%. Поэтому электреты должны храниться в эксикаторах с осушителем (CaCl_2 и др.).

Гемант обратил внимание на то, что электреты не являются источниками тока (батареями). Электреты — источники постоянного поля, но не тока. Поэтому они не могут, например, служить для зарядки сетки лампы и для других подобных целей. О практическом использовании электретного эффекта на ранних стадиях изучения электретов будет рассказано ниже.

VI. РАННИЕ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА

1. Теории Егучи, Сато, Наката

Первое объяснение электретного эффекта предложил Егучи (1920—1925). Исходя из экспериментально доказанного факта, что заряды электрета являются объемными, Егучи связал образование электретного состояния с определенными процессами, которые протекают внутри диэлектрика во время поляризации. Егучи объясняет возникновение электретного эффекта так: «Когда к расплавленному веществу прикладывается электрическое поле, сложные молекулы, обладающие дипольным моментом, ориентируются в направлении поля. При затвердевании вещества молекулы сохраняют свою ориентацию, обуславливая тем самым наличие в диэлектрике постоянной электрической поляризации».

Таким образом, согласно Егучи, в расплавленном карнаубском воске, который является слабо полярным диэлектриком, полярные молекулы приобретают возможность ориентироваться под действием поля. При застывании смеси в присутствии поля молекулы теряют способность к вращению и остаются в ориентированном состоянии. Упорядоченное расположение дипольных молекул может сохраняться долго. Ориентированные диполи-молекулы как бы «вмерзают» в вещество. Поэтому в затвердевшем воске после выключения внешнего электрического поля наблюдается остаточная поляризация, а на поверхности располагаются связанные (поляризационные) заряды.

Недостаток этого объяснения состоит в том, что оно ничего не говорит о возможности образования гомозаряда. Поляризационные заряды по своему знаку соответствуют гетерозаряду.

В противоположность Егучи другой японский физик Сато (1922) утверждал, что наэлектризованность электретов обусловлена замораживанием ионов. В расплавленной смеси, электропроводность которой сравнительно велика, положительные ионы под действием электрического поля смещаются к катоду, а отрицательные — к аноду. После застывания смеси при наличии внешнего электрического поля ионы остаются смещенными, так как электропроводность воска в твердом состоянии значительно уменьшается. Эта точка зрения объясняет также происхождение только гетерозаряда.

Наката (1927) первый пытался объяснить происхождение гомозаряда. Он связывал его появление с контактными явлениями на границе металл—диэлектрик.

2. Теория Адамса

Адамс (1927) развил дальше точку зрения Егучи и дал ей математическую интерпретацию [42]. Адамс полагал, что гетерозаряд электрета обусловлен остаточной поляризацией, возникающей в диэлектрике вследствие ориентации дипольных молекул в сильном электрическом поле. После застывания и охлаждения смеси ориентированные дипольные молекулы приобретают большое время релаксации, которое определяет время жизни электрета. Такие диэлектрики с остаточной поляризацией напоминают пироэлектрики. Последние также имеют остаточную поляризацию, которая в отличие от электретной остаточной поляризации со временем не уменьшается. Пироэлектрики обладают термодинамически устойчивой спонтанной поляризацией⁷.

Гомозаряд, по Адамсу, обусловлен свободными зарядами, которые стремятся компенсировать связанные (поляризационные) заряды вследствие омической проводимости материала электрета. Полной компенсации никог-

⁷ Пироэлектричество — явление возникновения электрических зарядов на поверхности кристаллических диэлектриков при их нагревании или охлаждении. Появление зарядов связано с изменением существующей внутри пироэлектрика спонтанной поляризации при нагревании кристалла.

да не наступает, так как остаточная поляризация сама изменяется со временем. У пьезоэлектриков, остаточная поляризация которых постоянна, гетерозаряд всегда нейтрализован свободным зарядом. Поэтому электретный эффект у пьезоэлектриков не наблюдается.

Адамс считал, что в начальный момент ($t = 0$) после поляризации гетерозаряд полностью нейтрализован свободным зарядом, так что полный заряд электрета равен нулю

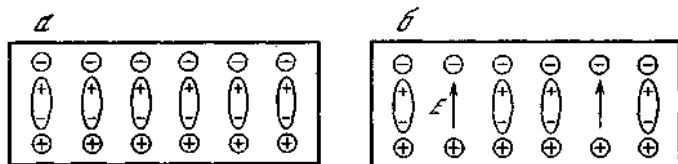


Рис. 18. Природа электретного состояния по Адамсу (1927):

а — в начальный момент после поляризации гетерозаряд полностью нейтрализован свободным гомозарядом; б — через некоторое время после поляризации гомозаряд превышает гетерозаряд

(рис. 18, а). Затем остаточная поляризация начинает уменьшаться, и на поверхности электрета проявляется свободный заряд, совпадающий по знаку с гомозарядом (рис. 18, б). Этот свободный заряд сначала возрастает, потом возрастание прекращается, так как свободный заряд начинает спадать в появившемся внутреннем поле электрета. Наступает динамическое равновесие между числом свободных зарядов, образовавшихся в результате уменьшения остаточной поляризации, и числом свободных зарядов, нейтрализующихся во внутреннем поле электрета вследствие омической проводимости. На поверхности электрета будет располагаться гомозаряд, равный по величине разности между свободным и связанным зарядом.

Теория Адамса получила дальнейшее развитие, и многие ее черты сохранились в современных феноменологических теориях электретного эффекта.

Адамс рассчитал величину начальной остаточной поляризации

$$P_0 = N_0 p = 10^{23} \cdot 10^{-17} = 10^6 \text{ CGSE} \cong 10^{-4} \text{ Кл/см}^2.$$

Здесь $N_0 \cong 10^{23} \text{ 1/см}^3$ — число дипольных молекул в 1 см^3 , $p = 10D$ — средний дипольный момент молекулы⁸. При

⁸ $1D$ (Дебай) = $1 \cdot 10^{-18}$ CGSE.

этом предполагается, что все диполи полностью ориентированы в одном направлении. Такое значение P_0 необходимо для длительного существования электрета.

Таким образом, по теории Адамса на поверхности электрета располагается гомозаряд, причем первоначальное значение этого заряда равно нулю. Теория не предполагает, что поверхностный заряд электрета может соответствовать гетерозаряду, который со временем может перейти в гомозаряд.

На другой недостаток теории Адамса указал Гемант. Он заключается в неоправданно большой величине остаточной поляризации, которая вряд ли может быть достигнута в реальных диэлектриках, так как для этого требуется, чтобы все молекулы имели довольно большой дипольный момент и были бы точно ориентированы вдоль поля. Однако сама мысль Адамса о существенной роли ориентированных диполей в процессе образования электретного состояния нашла подтверждение в других работах.

3. Теория Геманта

В опытах Егучи, а также Геманта и других ученых было обнаружено, что очень часто первоначальный гетерозаряд электрета спадает до нуля, и затем превращается в гомозаряд, который сохраняется в течение длительного времени (рис. 19). Исчезновение гетерозаряда дало возможность Геманту предположить, что он образуется в процессе поляризации за счет смещения ионов под действием электростатического поля; после поляризации, когда внешнее поле удалено, ионные заряды рассасываются. Таким образом, гетерозаряд обусловлен объемно-зарядовой поляризацией ионного типа. Сами же ионы в диэлектрике появляются вследствие электролитической диссоциации молекул. При этом в расплавленном состоянии, когда подвижность ионов велика, объемно-зарядовая поляризация устанавливается довольно быстро, после затвердевания вещества его проводимость уменьшается и нейтрализация ионных зарядов происходит гораздо медленнее.

Для проверки своей теории Гемант использовал U -образную стеклянную трубку, заполняемую расплавленным воском, которая помещалась в масляную ванну и медленно охлаждалась. В трубку были вставлены четыре платиновые проволоочки (рис. 20). К двум крайним проволооч-

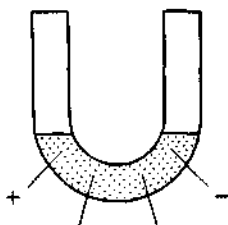
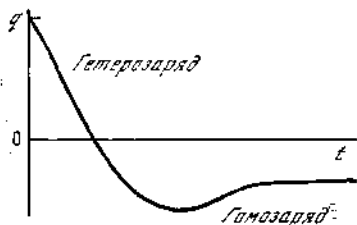


Рис. 19. Зависимость заряда электретов от времени после поляризации

Рис. 20. Схематическое изображение устройства Геманта (1935) для исследования распределения заряда в объеме электрета

кам прикладывалось высокое напряжение. Предварительно проводилась градуировка прибора: в трубку заливалась жидкость (смесь спирта с бензином), у которой объемные заряды отсутствуют, и измерялось распределение потенциала.

В результате этих опытов было показано, что распределение потенциала у расплавленного и твердого воска отличается от распределения у жидкости, не содержащей ионов. Это обусловлено объемными зарядами, образующимися вследствие смещения ионов в электрическом поле. При этом у анода и катода плотность заряда была различной, что объясняется различной подвижностью анионов и катионов.

Зная удельную проводимость воска и его диэлектрическую проницаемость, Гемант подсчитал время релаксации ионного заряда после удаления внешнего поля; оно совпало с экспериментальным значением.

Образование гомозаряда и его устойчивость во времени Гемант объясняет пьезоэлектрическими свойствами кристаллов, которые входят в состав восковой смеси. Пьезоэффект возникает в результате деформации кристаллов при застывании смеси.

Если теория образования гетерозаряда Геманта нашла дальнейшие подтверждения, то гипотеза о возникновении гомозаряда не подтвердилась. Ученые не обнаружили зависимости величины гомозаряда от скорости охлаждения воска, т. е. от величины возникавших деформаций.

Позднее, в 1949 г., Гемант предложил другую теорию электретного эффекта, которая по-новому объяснила образование гомозаряда и обращение знака заряда в электретах.

Согласно этой теории после удаления поляризующего поля электрет обладает внутренней остаточной поляризацией, которая образована объемным зарядом (объемно-зарядовая остаточная поляризация) и ориентированными диполями (дипольная остаточная поляризация). В поле этого гетерозаряда происходит миграция ионов, ведущая к нейтрализации ионов гетерозаряда и переориентации диполей. В результате этих двух процессов гетерозаряд уменьшается и появляется гомозаряд. Последний возникает за счет переориентированных во внутреннем поле электрета диполей. Эти заново ориентированные диполи образуют домены и закрепляются в новом положении.

Казалось бы, теорию Геманта легко проверить. Для этой цели, как указывал сам Гемант, нужно оставить внешнее поляризующее поле на несколько дней, чтобы структура вещества стабилизировалась, тогда диполи образуют устойчивые домены без переориентации; электрет будет иметь долго сохраняющийся гетерозаряд (гетероэлектрет). Переориентация диполей не произойдет и в том случае, если электрет сразу после изготовления закоротить, т. е. свести к нулю внутреннее поле.

Насколько нам известно, эта новая теория Геманта детально не проверялась. Вопрос о наличии доменов в структуре воскообразных электретов, хотя и обсуждался в литературе, но до сих пор не решен.

4. Гипотеза Б. Гросса

о двух видах зарядов электрета.
Начало современного периода
в изучении электретного эффекта

В 1944 г. Б. Гросс [45] высказал новое предположение о природе электретного эффекта. Он отказался от молекулярного рассмотрения механизма образования гетеро- и гомозарядов электретов. Согласно Гроссу, гетерозаряд («внутренняя» поляризация) может быть образован с помощью одного из трех механизмов: «вмерзания» ориентированных диполей после остывания диэлектрика, «вмерзания» сместившихся в электрическом поле ионов, «застывания» зарядов, образованных на макронеоднородностях диэлектрика.

Благодаря одному из этих механизмов или нескольким сразу может образоваться остаточная поляризация. При

этом Гросс не рассматривает причины «вмерзания» зарядов или диполей, считая, что это дело дальнейшего изучения, а лишь указывает на возможные механизмы их образования.

Гомозаряд, по Гроссу, образуется за счет переходов зарядов из электродов в диэлектрик в процессе поляризации, причем основную роль здесь играют местные пробой воздуха в промежутке электрет—электроды. При каждом таком пробое образуется лавина ионов и электронов, которые осаждаются на поверхности электрета, а электрическое поле втягивает их внутрь диэлектрика.

Механизм образования гетеро- и гомозарядов различен, поэтому может быть различной и природа этих зарядов. Так, гомозаряд всегда образуется за счет «чужих» («внешних») ионов или электронов, а гетерозаряд — путем ориентации или смещения «собственных» (внутренних) диполей и ионов диэлектрика с последующим их «вмерзанием».

Теория Гросса объясняет двойственную природу заряда электретов, а также связанное с ней обращение знака заряда. Сам Гросс указывал, что впервые идею о двух видах зарядов электретов высказал Адамс в 1927 г. (см. гл. VI, п. 2).

Двухзарядовая теория электретов Гросса в настоящее время считается общепризнанной. Она обсуждалась и проверялась в ряде работ. С гипотезы Гросса начинается новый современный период в изучении электретного эффекта.

В качестве примера применения гипотезы Гросса рассмотрим одну из попыток создания молекулярной теории электретного эффекта, которую предпринял Гемант в 1953 г. Согласно Геманту, гетерозаряд образован смещением ионов и ориентацией диполей при поляризации, а гомозаряд возникает за счет переходов ионов из воздушного промежутка в диэлектрик. Здесь налицо гипотеза Гросса. Переход гетерозарядов в гомозаряды происходит вследствие нейтрализации смещенных к электродам ионов ионами проводимости. При этом часть гетерозаряда исчезает, и число внедрившихся или инжектированных ионов, противоположных по знаку смещенным ионам, начинает превышать число связанных диполей. Результирующий заряд электрета по знаку соответствует гомозаряду, т. е. произошло обращение знака заряда. Длительность сохранения наэлектризованного состояния объясняется тем, что инжектиро-

ванные ионы притягиваются к диполям, а последние образуют устойчивую доменную структуру. Таким образом, по Геманту, хотя электреты и имеют длительно существующий результирующий гомозаряд, электретное состояние связано с устойчивой остаточной дипольной поляризацией; именно она играет главенствующую роль в электретном эффекте.

VII. ПЕРВЫЕ ПОПЫТКИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Общие соображения о возможностях практического применения электретов

Первое указание о возможности практического применения электретов в качестве пьезодатчиков было сделано Адамсом (1927).

Наиболее детально этот вопрос исследован Гемантом (1935). Гемант впервые обратил внимание на то, что электрет не является источником тока. В то же время им можно заряжать конденсатор, совершая при этом необходимую работу по поднятию металлического электрода. На этом основан метод измерения заряда электрета, предложенный Егучи (см. рис. 14).

Классическим примером этого является приспособление для получения искры, которое приводит Гемант в своей работе (1935 г.). Оно изображено на рис. 21. Электрет *e* покоится на металлической пластине *a*. Металлическая станина *a* с иглой опускается на электрет. После этого к ней приближается вторая игла *d*, соединенная проводником с пластиной, и на расстоянии примерно 1 мм наблюдается искра. Механизм этого явления крайне прост. При опускании станины *a* на нижней ее части индуцируется заряд, противоположный заряду электрета, а на верхней собирается заряд того же знака. Этот заряд и дает искру при поднесении иглы *d*, на которой индуцирован заряд противоположного знака. Повторяя эту процедуру, можно получить искру большое число раз.

Такое устройство может быть использовано для изготовления зажигалок, а также воспламенения горючей смеси в двигателях внутреннего сгорания.

Таким образом, электреты могут служить в качестве источников постоянного электрического поля. Для их практического использования надо оценить величину поля и

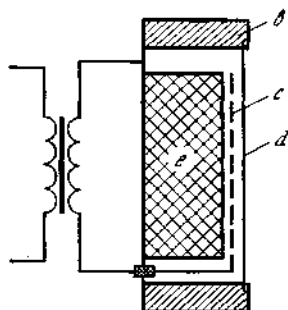
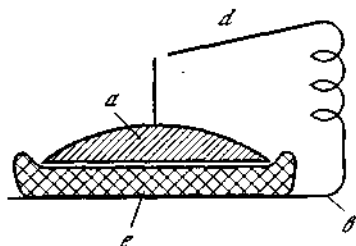


Рис. 21. Устройство для получения искры с помощью электретов (по Геманту, 1935)

Рис. 22. Схематическое изображение электретного микрофона (по Геманту, 1935)

его стабильность во времени. Гемант приводит следующие цифры. За три года заряд электретов из карнаубского воска и его смесей практически не меняется (данные Егучи). Сам Гемант не наблюдал изменения заряда в течение года, если электрет хранился в сухой атмосфере. Во влажной среде происходит уменьшение заряда. Величина поля вблизи электрета составляла 24 кВ/см и не могла быть больше пробивной прочности воздуха (33 кВ/см). Последняя является наибольшим возможным полем для свободной поверхности электрета.

2. Первая модель электретного микрофона

Опишем конструкцию электретного микрофона, предложенную Гемантом (рис. 22). Электрет e обращен своей свободной поверхностью к металлической сетке c и металлической мембране d . Сетка изолирована от металлического корпуса b . При колебаниях мембраны величина поля в воздушном зазоре изменяется и на металлической сетке индуцируются переменные заряды, вызывающие появление тока во внешней цепи.

3. Электрометры на электретах

Постоянное поле электретов может быть использовано для создания различного рода электрометров, работающих без внешних источников питания. Впервые электрометры подобного типа были описаны Гемантом в 1940 г. [44].

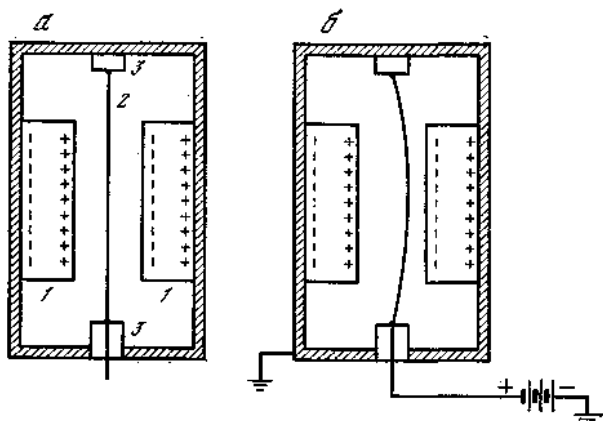


Рис. 23. Схема струнного электрометра с двумя электретами (по Геманту, 1940):
 1 — электреты, 2 — металлическая нить, 3 — изолирующие прокладки

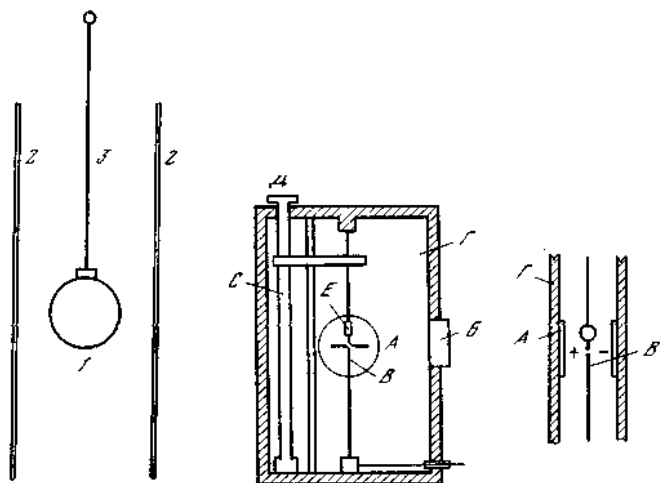


Рис. 24. Схема электрометра с подвешенным электретом (по Геманту, 1940)
 1 — электрет, 2 — металлические пластины, на которые подается напряжение, 3 — упругая нить

Рис. 25. Схема вибрационного гальванометра на электретах (по Геманту, 1940):
 А — электрет, В — диполь-вибратор, Г — металлическая рама, Е — зеркальце, Б — стеклянное окошко, С — Д — приспособление для изменения момента инерции колеблющейся системы

Струнный электрометр. Тонкая упругая металлическая нить, помещенная между электрето́м и металлическим электродом или между электретами, обращенными друг к другу своими противоположно заряженными сторонами, будет отклоняться в ту или другую сторону, если на нее подать напряжение от какого-либо источника (рис. 23). По величине отклонения нити можно судить о разности потенциалов батарей.

Электрометр с подвешенным электретом. Этот прибор (рис. 24) аналогичен магнитоэлектрическому гальванометру с подвижным магнитом. Диск электрета 1 поворачивается во внешнем поле, которое создается разностью потенциалов на пластинах 2, присоединенных к измеряемому источнику напряжения.

Прикрепляя к упругой нити маленькое зеркальце и отражая от него световой луч на шкалу, можно измерять угол поворота нити с большой точностью. В статье Геманта описан один из приборов такого типа, чувствительность которого была равна $3,5 \text{ мм/В}$.

Вибрационный гальванометр на электретах. Для измерения переменных напряжений и токов часто используют вибрационные гальванометры.

Электретный вибрационный гальванометр, схематическое изображение которого дано на рис. 25, имеет много общего с магнитоэлектрическим. Здесь напряжение от внешнего источника подается на диполь-вибратор В, укрепленный на упругой металлической нити. Диполь-вибратор расположен между двумя электретами А, обращенными друг к другу своими противоположно заряженными сторонами.

При включении переменного напряжения на концах диполя появляются заряды то одного, то другого знака, которые будут взаимодействовать с постоянным полем электретов. Вследствие этого диполь-вибратор придет в колебание.

С упругой нитью, на которой подвешен диполь, жестко связано зеркальце Е. Луч света через окошко В падает на зеркальце, отражается от него и попадает на шкалу, не показанную на рисунке. При колебаниях диполя на шкале прочерчивается светлая полоса, ширина которой пропорциональна измеряемому напряжению.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРЕТНОМ ЭФФЕКТЕ

VIII. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Виды электретов.

Термо-, фото-, электро-, радио-, короно-, магнето-, механо- и другие электреты

Существует несколько методов изготовления электретов. Можно нагреть диэлектрик до соответствующей температуры, а затем охладить в электрическом поле. Расплавление диэлектрика, как показали многочисленные опыты, необязательно. Достаточно, чтобы диэлектрик был нагрет до температуры, возможно более близкой к температуре плавления. Изготовленные этим методом электреты называются *термоэлектретами*.

В другом методе вместо нагревания применяется освещение. Полученные таким методом электреты называются *фотоэлектретами*. Изготовление электретов этим способом возможно только из фотопроводящих материалов, таких, как сера, сульфид цинка, кадмия, антрацен и др.

В третьем способе существенную роль играет только электрическое поле. Здесь не применяют ни нагревания, ни освещения. Электреты, полученные таким способом, по аналогии с термо- и фотоэлектретами, названы *электроэлектретами* [3]. Известны электроэлектреты из керамического диэлектрика — титаната кальция и других диэлектриков.

Электретный эффект можно вызвать и без приложения электрического поля. Если в полимерах (например, полиметилметакрилате — органическом стекле) вызвать механические деформации, то на их поверхности появляются заряды. Изготовленные таким способом электреты называют *механоэлектретами*.

Электретное состояние возникает при воздействии на некоторые вещества радиоактивным излучением (α -, β -, γ -лучами).

Полученные двумя последними способами искусственные электреты иногда называют *псевдоэлектретами*, так как они получены без воздействия электрического поля.

При радиоактивном облучении диэлектрика, поме-

щенного в электрическое поле, возникает стабильный электретный эффект. Такие электреты называют *радиоэлектретами*. При этом существенно, чтобы толщина диэлектрика была меньше длины свободного пробега электронов в данном веществе. В последнее время термин «радиоэлектреты» распространен и на случай возникновения электретного состояния под действием облучения без электрического поля.

Стабильный электретный эффект наблюдается у ряда материалов при зарядении их поверхности в поле коронного разряда. Такие электреты носят название *коронноэлектретов*.

В Индии исследуются так называемые *магнетоэлектреты*. Это электреты, изготовленные с помощью нагревания, как и термоэлектреты, но при воздействии не электрического поля, а магнитного.

Электретное состояние также может наблюдаться, если диэлектрик наэлектризован трением. Такие *трибоэлектреты* имеют довольно устойчивые заряды разных знаков. Подчеркиваем «разных знаков», хотя нанесен заряд только одного знака и на одну поверхность электрета. Подобное наблюдается и у коронноэлектретов.

Болгарскими учеными описан способ получения электретов при застывании раствора органического растворителя и смолы на подложке из полимера в электрическом поле. Такие электреты получили название *криоэлектретов*. Электретный эффект может наблюдаться в тонкой пленке диэлектрика, образующейся на аноде при электролизе. Такие электреты получили название *анодоэлектретов*.

Можно еще указать ряд разновидностей электретов, например *автофотоэлектреты* (диэлектрик с электретными зарядами, возникающими под действием света и внутреннего поля), *сегнетоэлектреты* (электретный эффект у сегнетоэлектриков), *биоэлектреты* (электретное состояние вызвано спонтанной поляризацией дипольных комплексов в тканях живого организма).

2. Изготовление электретов различного вида.

Изготовление термоэлектретов

Принципиальная схема установки для приготовления термоэлектретов изображена на рис. 26. Электрет помещается между металлическими электродами *B* и *C*, причем

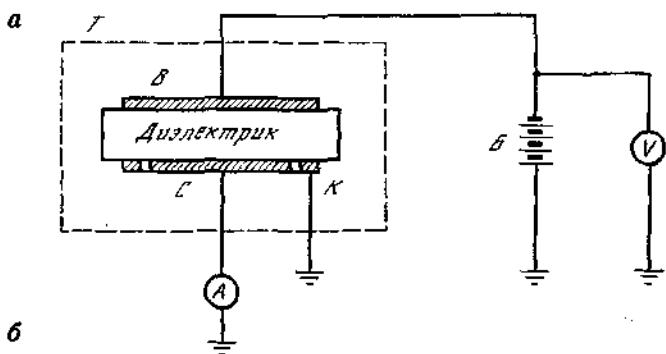


Рис. 26. Установка для изготовления термоэлектретов:

а — принципиальная схема, *б* — внешний вид, *В* и *С* — электроды, *К* — охранный кольцо, *Б* — источник высокого напряжения, *А* — усилитель постоянного тока, *У* — вольтметр, *Т* — термостат

электрод *С* снабжен охранным кольцом *К*. В качестве источника напряжения *Б* используется батарея или стабилизированный высоковольтный выпрямитель. Для измерения малых токов служит усилитель постоянного тока *А*. Штрихом показан термостат, куда помещается образец с электродами.

Режим поляризации обычно задают следующий: обра-

Рис. 27. График режима поляризации при изготовлении термоэлектретов

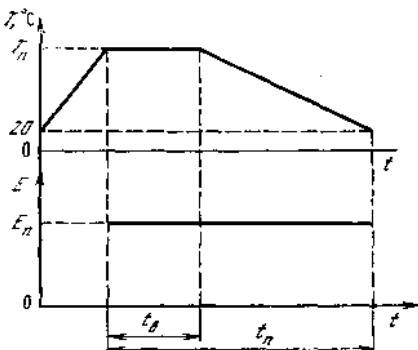


Рис. 28. Гетеро- и гомозаряд электретов

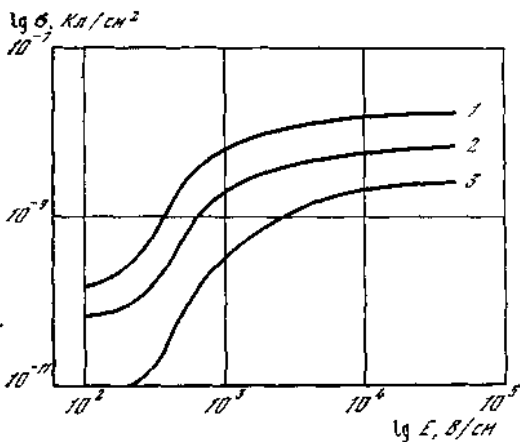
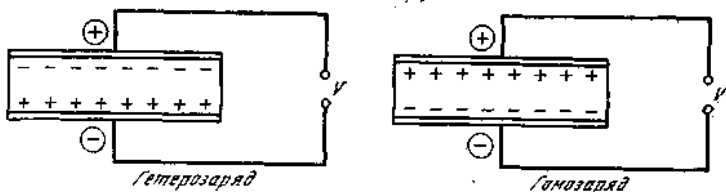


Рис. 29. Зависимость заряда керамического электрета на титаната кальция от напряженности электрического поля при поляризации (по Губкину и Скандави, 1961):

1 — заряд измерен сразу после поляризации, 2 — через 10 дней после поляризации, 3 — через 1 месяц после поляризации

зец нагревается до определенной температуры — температуры поляризации $T_{\text{п}}$ без включения электрического поля, затем включается поле, и образец выдерживается при температуре поляризации определенное время (время выдержки $t_{\text{в}}$), после чего температура медленно понижается до комнатной, а поле остается включенным. На рис. 27 режим поляризации представлен в виде графика, в верхней части рисунка показано, как изменяется температура образца при поляризации во времени, а в нижней — как зависит от времени напряженность электрического поля — поля поляризации $E_{\text{п}} = U/L$, где L — толщина диска, а U — напряжение источника. Часто поле прикладывают в самом начале процесса, и образец нагревается при одновременном действии на него внешнего поля.

В зависимости от сорта диэлектрика температура поляризации $T_{\text{п}}$ может быть весьма различной. Так, для восков $T_{\text{п}}$ не превышает $60-80^{\circ}\text{C}$. Для полиметилметакрилата — 150°C , для керамических диэлектриков $T_{\text{п}}$ может достигать 300°C .

Время выдержки $t_{\text{в}}$ также может быть весьма различным, но обычно оно равно нескольким часам. Весь процесс поляризации занимает, как правило, 4—8 часов ($t_{\text{п}} = 4-8 \text{ ч}$).

В зависимости от величины поля поляризации $E_{\text{п}}$ электреты имеют или гетерозаряды или гомозаряды. Рис. 28 поясняет разный характер зарядов у электретов.

На рис. 29 показано, как изменяется плотность поверхностного заряда электрета из керамического диэлектрика титаната кальция (CaTiO_3) от величины поля поляризации. Опыт производился следующим образом. Электреты поляризовались при разных напряженностях поля от 100 В/см до 50 кВ/см , каждый электрет при одной определенной напряженности поля. Затем измерялись их заряды — сразу после поляризации, через 10 дней и через месяц (приведены заряды, соответствующие той стороне электрета, которая была обращена к плюсу поляризующего напряжения).

Из рис. 29 следует, что электрет из CaTiO_3 при любой напряженности поля поляризации имеет гомозаряд, величина которого тем больше, чем сильнее поле поляризации. Со временем заряд электрета несколько уменьшается, но характер его зависимости от поля не изменяется.

На рис. 30 аналогичные зависимости представлены для

$5 \cdot 10^9, Кл/см^2$
12

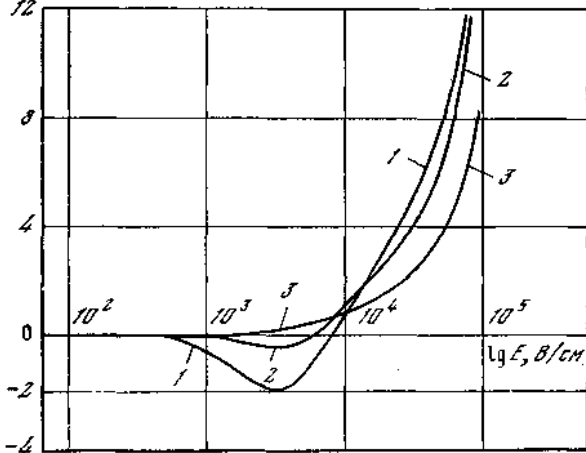


Рис. 30. Зависимость заряда керамического электрета из титаната магния от напряженности электрического поля при поляризации (по Губкину и Сканави, 1961):

1 — заряд измерен сразу после поляризации, 2 — через 10 дней после поляризации, 3 — через 1 месяц после поляризации

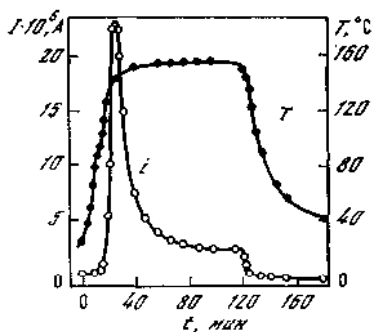


Рис. 31. Электрические токи при поляризации электрета из полиметилметакрилата (плексигласа) (по Видеру и Кауфману, 1953)

электрета из другого керамического диэлектрика — титаната магния ($MgTiO_3$), отличающегося от первого меньшей величиной диэлектрической проницаемости (для $CaTiO_3$ $\epsilon = 150$, а для $MgTiO_3$ $\epsilon = 15$). Здесь уже при малых полях наблюдается гетерозаряд, который со временем может исчезнуть совсем или превратиться в гомозаряд. Величина же гомозаряда, так же как и у электрета из $CaTiO_3$, весьма сильно зависит от напряженности поляризующего поля.

На рис. 31 показано, как изменяется ток при поляризации полиметилметакрилата от температуры и времени. Здесь изображены две кривые, одна из которых соответствует изменению температуры со временем, а другая изменению тока. Мы видим, что при 150°C величина тока проходит через резкий максимум, а затем начинает изменяться в соответствии с изменением температуры. Американские ученые, получившие эти результаты, справедливо связывают появление максимума тока с образованием остаточной поляризации диэлектрика.

По площади, заключенной между кривой тока и осью времен, можно определить заряд, остающийся в диэлектрике. При этом надо из общей площади вычесть площадь, которая соответствует омической проводимости диэлектрика и не связана с образованием остаточной поляризации.

Изготовление фотоэлектретов. Как уже отмечалось, для получения фотоэлектретов необходимо освещение. Роль источника тепла здесь играет свет. Схематическое изображение установки для изготовления фотоэлектретов представлено на рис. 32. Верхний электрод *B* делается из легкой металлической сетки, которая хорошо пропускает лучи света, или из полупроводящего стекла.

В этом случае применяется следующий режим поляризации: диэлектрик, помещенный в сильное электрическое поле, освещается светом в течение нескольких минут, затем после удаления источника света напряжение выключается. Например, Г. Наджаков при изготовлении фотоэлектретов из серы в одном из своих опытов прикладывал к образцу напряжение 470 В/см и после трехминутной выдержки в темноте освещал светом в 6000 лк от обычной лампы накаливания в течение 12 мин .

В отличие от термоэлектретов у фотоэлектретов, как правило, наблюдаются только гетерозаряды, которые при хранении образца в темноте медленно уменьшаются со временем.

Величина заряда фотоэлектретов существенно зависит от времени поляризации. В этом случае, как и у термоэлектретов, процесс протекает не мгновенно, а требует некоторого времени для своего развития (рис. 33).

Опыты с фотоэлектретами показали, что величина их равновесного заряда определяется главным образом напряженностью поляризуемого поля. От интенсивности же света зависит только время поляризации: чем меньше интенсивность света, тем дольше должен образец находиться в электрическом поле, чтобы приобрести тот же самый за-

Рис. 32. Схематическое изображение установки для изготовления фотоэлектретов:

В и *С* — электроды, *К* — охранное кольцо, *А* — усилитель постоянного тока, *Б* — источник высокого напряжения, *У* — вольтметр

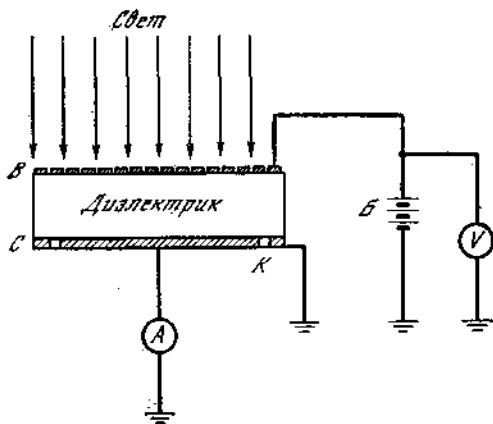
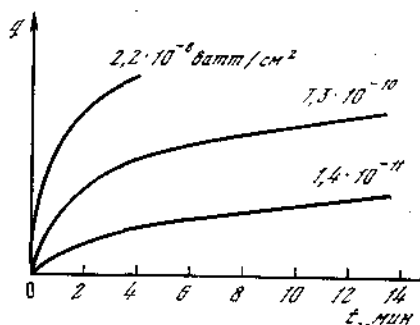


Рис. 33. Зависимость заряда фотоэлектрета из антрацена от времени поляризации и интенсивности ультрафиолетового света (по Фридкину и Желудеву, 1960)



ряд, как и при большой интенсивности света. В каждый данный момент времени величина заряда фотоэлектрета определяется не интенсивностью света или временем поляризации, а только их произведением. Это свойство фотоэлектретов, обнаруженное впервые В. М. Фридкиным и И. С. Желудевым в 1957 г. [4], называют законом взаимозаместимости для процесса образования фотоэлектретного состояния.

Изготовление электроэлектретов. Изготовление электроэлектретов осуществляется таким же образом, как и термоэлектретов (см. рис. 26). Однако нагревание диэлектриков здесь не производится. Термостат служит только для поддержания постоянства температуры, которая обычно выбирается равной комнатной. Напряженность поляризующего поля в этом случае, как правило, больше, чем средняя напряженность поля при поляризации термоэлектретов.

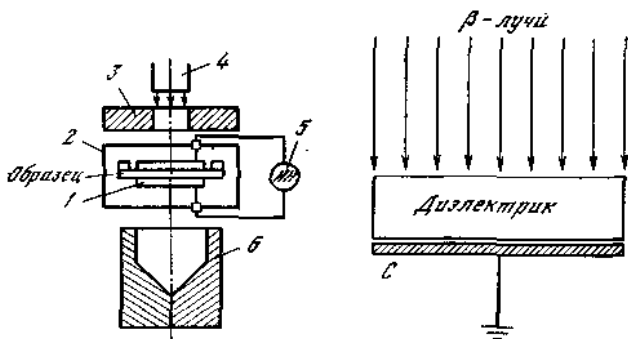


Рис. 34. Принципиальная схема получения радиоэлектретов проникающими навстречу электронами:

1 — тонкие электроды, 2 — измерительная ячейка, 3 — коллиматор, 4 — выходное окно ускорителя, 5 — источник постоянного напряжения, 6 — цилиндр Фарадея

Рис. 35. Схематическое изображение опыта для получения радиоэлектретов при облучении электронами, застревающими в веществе

Изготовление радиоэлектретов. Принципиальная схема установки для получения радиоэлектретов не отличается от установки для получения фотоэлектретов (рис. 32). Только вместо света применяется радиоактивное излучение. В случае β -облучения энергия электронов подбирается такой, чтобы они проходили сквозь вещество, не застревая в нем (рис. 34).

Рассмотрим более подробно, как изготавливают радиоэлектреты без применения электрического поля. Схематическое изображение опыта для получения искусственных электретов под действием β -лучей показано на рис. 35. Здесь С — металлический заземленный электрод, второй электрод отсутствует. Б. Гросс (1957) в качестве исходного диэлектрика использовал образец боросиликатного стекла толщиной 1,75 см и диаметром 4,4 см. Электронный пучок с энергией 2 МэВ был получен с помощью ускорителя Ван-дер-Граафа. Электроны, попадая в вещество, тормозились в нем и застревали на расстоянии 0,4 см от верхней поверхности диска.

После облучения на верхней поверхности радиоэлектрета образуется отрицательный заряд, а на нижней — положительный. Это связано с тем, что электроны, проходя максимально возможный путь, зависящий от их

Рис. 36. Расположение зарядов в диэлектрике после облучения его β -лучами

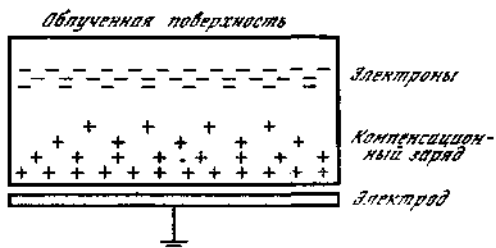
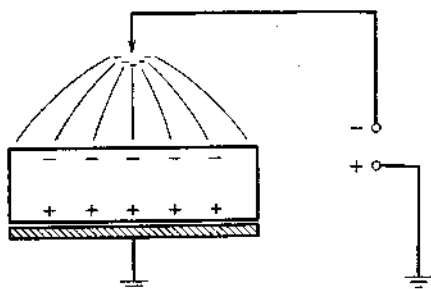


Рис. 37. Схематическое изображение установки для изготовления коронозлектретов



энергии и структуры вещества, застревают на ловушках¹ вблизи облученной стороны диэлектрика; образуется отрицательный заряд. Затем, так как в этом опыте диэлектрик всегда располагается на металлическом заземленном основании, электрическое поле образованного заряда будет действовать на металлический электрод. Под действием поля на электроде индуцируется положительный заряд, а на границе диэлектрик—металл будет действовать сильное электрическое поле. Все это приведет к тому, что на поверхности диэлектрика образуется положительный заряд за счет перехода зарядов из металла в диэлектрик и местных пробоев воздуха в промежутке электрод — диэлектрик (рис. 36).

Изготовление коронозлектретов. При изготовлении коронозлектретов образец диэлектрика помещается в поле коронного разряда (рис. 37). Коронирование достигается с помощью одного металлического острия (иглы), нескольких металлических игл, струн, натянутых вдоль поверхности образца, и других устройств, на которые подается высокое напряжение. Сам образец диэлектрика располагается на заземленном металлическом электроде.

¹ Ловушкой называют то или иное нарушение кристаллической решетки, способное захватывать электроны.

При коронировании образуется лавина электронов и ионов, которые осаждаются на поверхности диэлектрика и создают гомозаряд. Эти электроны и ионы могут быть захвачены глубокими ловушками, образовать «внешнюю» остаточную поляризацию или остаться в «свободном» состоянии и участвовать в процессе электропроводности.

Изготовление механоэлектретов. Для получения механоэлектретов советские физики В. Е. Гуль и Г. А. Луцкейкин (1963) помещали таблетки толщиной 1 мм из различных полимеров между обогреваемыми плитами пресса (давление 100 атм., температура 110° С) [7].

Возникшая поляризация медленно спадает со временем. Так, у органического стекла заряд уменьшается за месяц примерно в 2—3 раза. Однако в отличие от обычных электретов у механоэлектретов заряд распределен по поверхности сложным образом. На каждой поверхности образца имеются области с различными по величине и знаку зарядами, но всегда заряду одного знака соответствует заряд другого знака и той же величины на противоположной поверхности образца.

3. Электретные материалы

Мы уже упоминали, что из разных диэлектриков получают различные по своим качествам электреты. Теперь рассмотрим более подробно вопрос о том, из каких диэлектриков вообще возможно получение электретов, а из каких нет, и как зависят свойства электретов от исходного материала.

Немного истории. Первые электреты были получены из карнаубского воска и из смеси примерно равных частей этого воска, канифоли и небольшого количества пчелиного воска. В дальнейшем к карнаубскому воску стали добавлять и другие компоненты, которые улучшали свойства электретов и делали их менее хрупкими. Так, в одной из работ сообщается, что стабильные электреты с достаточно большой поверхностной плотностью заряда получены из смеси 45% (весовых) карнаубского воска, 45% гидрогенизированной смолы и 10% этилцеллюлозы.

В 1953 г. было изготовлено большое количество электретов из другого класса органических веществ — полимеров [48]. Электреты получены из полиметилметакрилата,

найлона, люцита и других полимеров. Позднее исследования в этой области продолжались, и количество полимеров, из которых стали получать достаточно стабильные электреты, возросло.

В это же время термоэлектреты изготавливались и из других диэлектриков (нафталин, сера, эбонит, канифоль), а также продолжались поиски материалов, пригодных для получения фотоэлектретов.

В 1957 г. в СССР А. Н. Губкину и Г. И. Сканави [11] удалось изготовить электреты из большой группы керамических диэлектриков. В отличие от восков, смол и полимеров керамические электреты обладают большой механической прочностью, жаростойкостью, а также рядом специальных свойств.

Первые исследователи, основываясь на опытах Егучи, считали, что электреты можно получить только из дипольных диэлектриков, обладающих малой электропроводностью ($10^{-16} - 10^{-18} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Эта точка зрения была распространена довольно долго, так как воски, смолы и полимеры, из которых стали изготавливать электреты, действительно представляют собой полярные или слабополярные диэлектрики с малой электропроводностью.

Так, например, Гемант (1935) и Паджетт (1949) на основе многочисленных опытов пришли к выводу, что электреты могут быть получены только из таких веществ, которые содержат полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.). Согласно этой точке зрения парафин для изготовления электретов не пригоден, а карнаубский воск является наиболее подходящим материалом.

Позднее было обнаружено, что в электретах из карнаубского воска наблюдаются большие остаточные заряды, располагающиеся по всему объему диэлектрика. При этом предполагалось, что эти заряды состоят из ионов. Введение в карнаубский воск ионных добавок (Мэрфи, 1968), а в пчелиный воск канифоли (Гемант, 1935; Пик, 1965), которая увеличивает ионную проводимость, улучшает свойства электретов. Поэтому многие стали думать, что в электретном эффекте определяющую роль играют не полярные группы, а объемные заряды, образующиеся при ионной электропроводности расплавленного воска.

В дополнение к этому были получены электреты из ряда неорганических диэлектриков, имеющих ионную электропроводность (например, из некоторых сортов сте-

кол), что также указывало на определенную роль, которую играют ионы в процессе образования электретов.

Таким образом, стали считать, что электретный эффект обусловлен или «вмерзанием» ориентированных полей полярных групп, или «вмерзанием» сместившихся под действием поля ионов, т. е. может наблюдаться в диэлектриках, содержащих либо полярные молекулы, либо обладающих ионной электропроводностью.

В 40-х годах XX в. бразильский ученый Гросс высказал еще одно предположение о причине образования электретов. Он обратил внимание на известный факт образования остаточной поляризации в диэлектриках, содержащих инородные включения макроскопических размеров, и предположил о возможности создания электретов из таких материалов. Согласно этим представлениям электреты могут быть изготовлены из неоднородных диэлектриков.

Однако после открытия фотоэлектретов и особенно после того, как были получены термоэлектреты из неполярных керамических диэлектриков, обладающих в основном достаточно большой (10^{-10} — 10^{-14} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) электронной электропроводностью, все эти точки зрения пришлось дополнить.

В настоящее время можно считать установленным, что электретное состояние может быть вызвано любым видом «внутренней» релаксационной поляризации (дипольной, ионной и электронной тепловой, объемно-зарядовой), а также захваченным инжектированным зарядом («внешней» поляризацией).

Несколько замечаний о материалах, применяемых для изготовления электретов. Некоторые исследователи приводили в своих работах таблицы различных веществ, из которых они пытались получить электреты. Эти данные, как правило, отличаются друг от друга и часто противоречат друг другу. В качестве примера приведем сравнительную оценку веществ, применяемых для изготовления электретов, которую дал немецкий физик Антенен в 1953 г. в одной из своих работ (см. с. 67).

В дальнейшем данные Антенена были существенно уточнены и дополнены. В частности, показано, что некоторые вещества обладают хорошими электретными свойствами, если их использовать в виде тонких пленок (например, политетрафторэтилен).

<i>Очень хорошие</i>	<i>Средние</i>	<i>Плохие</i>
Полиметилметакрилат	Титанат бария	Полистирол
Поливинилацетат	Пальмитиновая кислота	Полиэтилен
Полиамидная смола	Сахар	Политетрафторэтилен
Смесь (1:1) канцфоли с карнаубским воском	Полиэфир	
	Борное стекло	Оконное стекло
	Парабромфенол	Парафин
	Парагидроксидифенил	
	Параметоксидифенил	Ацетилюрованная целлюлоза
	Сера	

Ниже, в главе XIII, будут подробно обсуждаться свойства диэлектриков, у которых обнаружен термоэлектрический эффект. Там будут перечислены все известные электрические материалы.

4. Стабильность заряда электретов

Как мы уже знаем, основным свойством электретов является наличие у них поверхностных зарядов. Величина этих зарядов может быть легко измерена на опыте. Электрет тем и отличается от других диэлектриков, что способен нести на своих противоположных сторонах заряды различного знака, которые могут сохраняться в течение весьма длительного времени.

Гетеро- и гомозаряд электретов. Как же ведет себя поверхностный заряд электретов после поляризации? Проведем такой опыт. Заполяризуем электрет и будем затем каждый день измерять плотность его поверхностного заряда, например, методом электростатической индукции.

На рис. 38 показано, что мы можем получить в этом случае. На оси абсцисс отложено время, на оси ординат — плотность поверхностного заряда, соответствующая той стороне электрета, которая была обращена к положительному полюсу внешнего источника при поляризации.

Как видно из рис. 38, можно наблюдать четыре различных случая. В первом из них (рис. 38,а) гетерозаряд

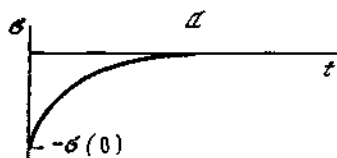


Рис. 38. Характерные зависимости заряда электретов от времени после поляризации

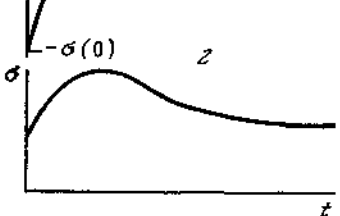
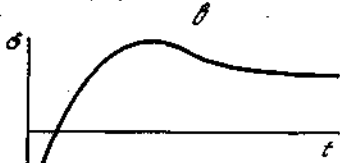
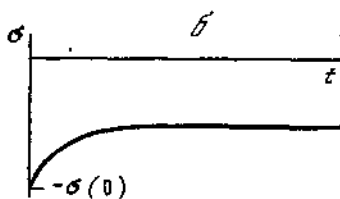
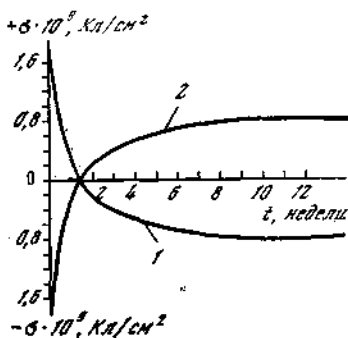


Рис. 39. Экспериментально наблюдаемое обращение знака заряда у керамических электретов на титаната магния (по Губкину и Сканави, 1958):

1 — сторона электрета, обращенная к минусу поляризующего напряжения, 2 — к плюсу



электрета (здесь именно гетерозаряд, так как σ имеет отрицательный знак) в течение нескольких недель уменьшается до нуля. Во втором случае (рис. 38, б) гетерозаряд сначала несколько спадает, а затем практически не меняется; в третьем случае (рис. 38, в) гетерозаряд быстро (часы, дни) спадает до нуля, а затем превращается в гомозаряд. Величина гомозаряда сначала растет, потом переходит через максимум, а затем практически не меняется. В четвертом случае (рис. 38, г) у электрета сразу же после поляризации наблюдается гомозаряд, который переходит через максимум, а затем мало изменяется со временем.

Тот или иной случай будет наблюдаться в зависимости от величины поляризующего поля и диэлектрических свойств материала электрета. Так, для электретов, у ко-

торых диэлектрическая проницаемость невелика (воск, смолы, полимеры, некоторые сорта керамики и др.), могут наблюдаться все четыре случая. Решающую роль здесь играет напряженность поля поляризации.

На основе многочисленных опытов принято считать, что если напряженность поля $E_{\Pi} < 5 \text{ кВ/см}$, то поведение электретов описывается по преимуществу первым и вторым случаями, если $E_{\Pi} > 10 \text{ кВ/см}$, — четвертым. Если же E_{Π} лежит в промежутке между этими значениями, то может быть третий случай, т. е. обращение знака заряда.

В качестве иллюстрации на рис. 39 приведена экспериментальная зависимость заряда керамического электрета из MgTiO_3 от времени после его поляризации при 5 кВ/см .

Некоторые электреты имеют гомозаряд при любом значении поля поляризации, другие — только гетерозаряд, сохраняющийся длительное время.

Так, у керамических электретов с повышенной диэлектрической проницаемостью (свыше 50) при любой величине поля наблюдается только гомозаряд, хотя у них, как показывают опыты по деполяризации, имеется большая остаточная поляризация.

Время жизни электретов. Время жизни электретов, т. е. время, в течение которого они сохраняют свои заряды, может быть весьма различным.

Величина поверхностного заряда электретов, как правило, изменяется ото дня ко дню. Колебания заряда больше, если его измерять методом электростатической индукции, и меньше, если его измерять с помощью вибратора. По-видимому, основную роль здесь играют контактные явления, а также относительная влажность воздуха, так как при малой влажности заряд изменяется незначительно при любом способе измерения.

При нагревании термоэлектретов величина их заряда начинает изменяться. Соответственно время жизни электретов резко уменьшается. Если время жизни керамических электретов при комнатной температуре составляет годы, то при 200° оно равно всего нескольким суткам, а при температуре 300° — нескольким часам.

Интересно отметить, что время жизни электретов при повышенной температуре зависит от температуры поляризации образца. Чем выше температура поляризации, тем дольше «живет» электрет при высокой температуре;

если керамический электрет был поляризован при 300° , то он может храниться при 400° в течение 20 ч, тогда как в случае поляризации при 200° он хранится при 350° только 30 мин.

В настоящее время трудно установить время жизни электретов, так как оно сильно зависит от внешних условий. Однако можно сказать, что есть электреты, например из титаната кальция, из пленки политетрафторэтилена (фторопласт-4), заряд которых заметно не меняется в течение нескольких лет.

5. Роль закорачивания в электретном эффекте

Электреты во многих отношениях аналогичны постоянным магнитам. Мы встречались уже с одним из свойств электретов, которое наблюдается также и у постоянных магнитов. Постоянные магниты хранятся обычно в закороченном состоянии, т. е. их полюсы замыкают магнитопроводящим материалом (например, железом). В противном случае они могут потерять свою намагниченность.

Аналогично этому некоторые электреты также необходимо закорачивать, т. е. соединять их полюсы электропроводящим материалом — металлом. Если этого не делать, то электреты из некоторых материалов (например, из воска) теряют свои заряды.

Что же происходит при закорачивании электретов? В результате закорачивания поле внутри электрета становится весьма малым, а вне электрета вообще не будет никакого поля. Первое обстоятельство предохранит электрет от разряджения за счет его внутренней проводимости, а второе — за счет проводимости окружающего электрет газа.

Закорачивание не только увеличивает время жизни электретов, но и затягивает все процессы, связанные с омической проводимостью электретов. В частности, время перехода от гетеро- к гомозаряду может стать таким большим, что гомозаряд не проявится.

6. Остаточная поляризация электретов.

Двойственная природа заряда электретов

Внутренняя остаточная поляризация. При поляризации диэлектрика, способного к электретированию, происходит смещение зарядов или ориентация диполей. Энергия,

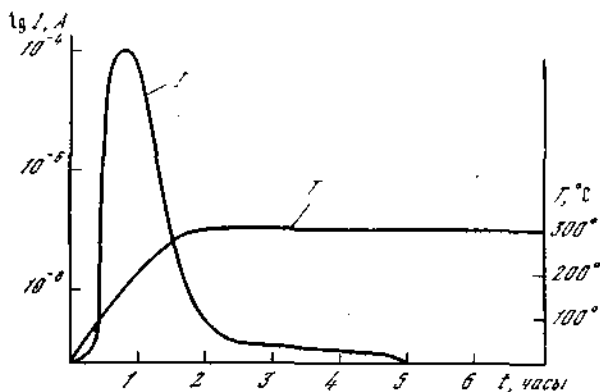


Рис. 40. Зависимость тока термодеполяризации и температуры от времени для керамических электретов из титаната кальция (по Губинву, 1960)

необходимая для этого, поступает из внешнего источника напряжения. Если теперь попытаться каким-то образом уничтожить возникшую поляризацию, то произойдет выделение энергии. При этом, если электрет расположен между электродами, соединенными между собой проводником, по цепи пойдет ток деполяризации, который может быть измерен. По величине этого тока можно судить об "остаточной" поляризации диэлектрика.

Каким же образом можно разрушить поляризацию электрета, деполяризовать его? При поляризации действуют два фактора: электрическое поле и теплота (свет в случае фотоэлектретов). Роль поля сводится к смещению зарядов, а теплоты (света) — к образованию зарядов, способных смещаться под действием электрического поля. Нагревая термоэлектрет или освещая фотоэлектрет без приложения внешнего поля, мы разрушаем его поляризацию, так как под действием тепла или света сместившиеся во время поляризации заряды будут отрываться от связывающих их центров и релаксировать во внутреннем поле электрета. Это приведет к уничтожению поляризации.

На рис. 40 приведены данные по термодеполяризации керамического электрета из CaTiO_3 . Здесь на одном рисунке построены сразу два графика: зависимость тока термодеполяризации и температуры термодеполяризации от времени. Температура термодеполяризации не превы-

шала 200° . Если же деполяризовать электрет также при 200° , то процесс продлится очень долго, свыше 80 час.

По площади, заключенной между кривой тока и осью времени, можно определить заряд, запасенный в электрете. При этом поверхностная плотность заряда численно равна остаточной поляризации (см. формулу 1.2).

Как показали опыты, плотность поверхностного заряда электретов из карнаубского воска, определенная этим методом, приблизительно равна 10^{-7} Кл/см², а у керамических электретов она еще больше и может достигать до 10^{-5} — 10^{-4} Кл/см². Знаки зарядов, определенные по направлению токов деполяризации, соответствуют гетерозаряду.

Два вида зарядов у электретов. Возникает вопрос, почему же заряды электретов, обусловленные остаточной поляризацией, так велики, тогда как заряды, измеренные методом электростатической индукции, гораздо меньше (10^{-9} — 10^{-8} Кл/см²) и, как правило, имеют другие знаки. Это можно легко объяснить, вспомнив гипотезу Б. Гросса (см. гл. VI, п. 4) о том, что, кроме зарядов поляризации, в электрете имеются заряды другой природы, знак которых противоположен поляризационным зарядам.

Почему эти заряды должны быть обязательно другой природы? Да потому, что в противном случае они нейтрализуют заряды поляризации и при деполяризации электрета такого большого заряда не будет.

На рис. 41, а дано схематическое изображение диэлектрика с «внутренней» остаточной поляризацией, которая условно представлена в виде ориентированных диполей. Так как по величине остаточная поляризация весьма велика, то внутри и вне электрета будет действовать сильное электрическое поле. Это приведет вследствие проводимости материала электрета и окружающего его газа к появлению электрического тока, который будет стремиться уменьшить вызвавшее его поле. В результате поляризационные заряды частично заэкранируются свободными зарядами диэлектрика, электронами и ионами воздуха. Кроме этого, заряды могут проникать (инжектироваться) в диэлектрик в процессе поляризации из междуэлектродных промежутков и из электродов. Все эти заряды противоположны по своему знаку поляризационным зарядам и соответствуют гомозаряду (кружки на рис. 41, б).

Рис. 41. Схематическое изображение зарядов и электрических полей электрета:

- а — электрет имеет только «внутреннюю» остаточную поляризацию (гетерозаряд),
 б — электрет имеет и гетеро- и гомозаряд

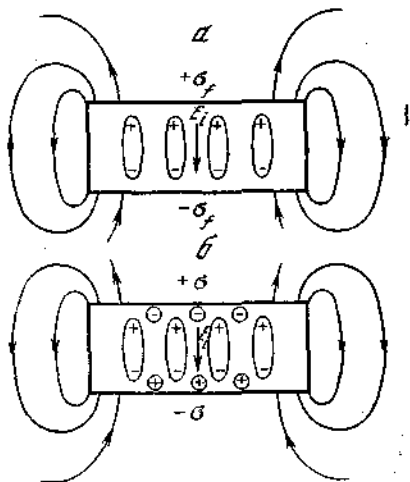
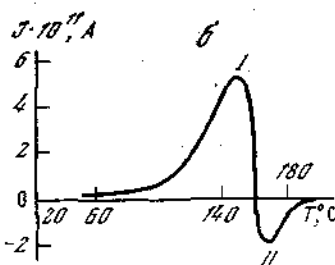
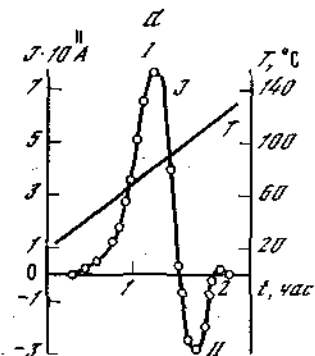


Рис. 42. Зависимость тока термодеполяризации от температуры для электретов из полиметилметакрилата (а) (по Губкину и Оглоблину, 1973) и из поликарбоната (б) (по Лучейкину, 1976):

- I — максимум, соответствующий разрушению гетерозаряда,
 II — гомозаряда



Гомозаряды могут находиться в свободном и связанном состояниях. Связанный гомозаряд удобно рассматривать как «внешнюю» остаточную поляризацию (см. гл. II, п. 5).

В некоторых случаях гомозаряды можно наблюдать при термодеполяризации. Например, депольризуя электрет из полиметилметакрилата (рис. 42,а) и поликарбоната (рис. 42,б), получают два максимума тока, один из которых (I) соответствует разрушению остаточной поляризации, а другой (II) — разрушению гомозаряда.

Мы уже отмечали, что у электретов может наблюдаться обращение знака заряда. Так, если сразу после поля-

ризации электрет имеет гетерозаряд, то спустя некоторое время он может превратиться в гомозаряд, а затем практически остаться без изменения. Гетерозаряд у электрета наблюдается в том случае, когда его поляризационный заряд больше экранирующего гомозаряда, а гомозаряд — в противоположном случае. Переход заряда электрета через нуль и обращение знака заряда связано с тем обстоятельством, что его гетеро- и гомозаряды не постоянны, а находятся все время в состоянии изменения.

Для электретов характерно объемное распределение зарядов. Какие же это заряды? Сначала рассмотрим, получим ли мы два электрета при разрезании диэлектрика, содержащего только «внутреннюю» остаточную поляризацию, если экранирующий ее гомозаряд отсутствует?

«Внутренняя» остаточная поляризация может быть образована либо «вмерзанием» дипольных молекул и слабо связанных ионов, либо «вмерзанием» сместившихся к электродам ионов и электронов. В первом случае при разрезании одного электрета всегда получают два (рис. 43,а).

Во втором случае, как видно из рис. 43,б, в момент после разрезания можно получить кусок, содержащий заряды только одного знака, неравномерно распределенные по толщине электрета. Но впоследствии благодаря действию сильного электрического поля в объем диэлектрика может втянуться из электродов или воздуха заряд противоположного знака.

Однако у реальных электретов «внутренняя» остаточная поляризация заэкранирована зарядами другой природы. В этом случае все происходит более сложно, но всегда при разрезании одного электрета получают два.

Вспомним, как еще Егучи в первых работах пытался доказать, что заряды электрета не являются просто поверхностными. Впоследствии это было доказано другими.

Опыт ставился следующим образом. С поверхности электрета снимался слой вещества и при этом измерялся его поверхностный заряд. Затем снимался следующий слой, и опять измерялся заряд и т. д. На восковых электретах это сделать несложно. По измеренному заряду можно было судить о распределении зарядов внутри диэлектрика. Таким способом ученым удалось найти распределение гетеро- и гомозарядов отдельно.

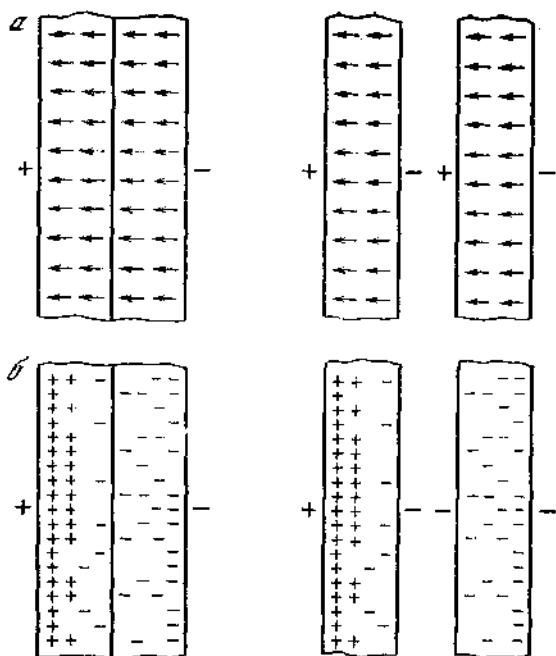


Рис. 43. Образование двух электретов из одного:

а — в случае однородной поляризации; б — в случае неоднородного распределения зарядов

На рис. 44 показано распределение зарядов у электретов из карнаубского воска. Для электретов из других материалов получены аналогичные результаты. В верхней части рисунка изображен поперечный разрез электрета и указана ось, в направлении которой производилось соскабливание поверхностных слоев диэлектрика.

Из рис. 44 следует, что у электретов, имеющих только «внутреннюю» остаточную поляризацию без экранирующего ее гомозаряда, заряды располагаются по всем объему диэлектрика. При этом, как и следовало ожидать, к катоду прилежит положительный объемный заряд, а к аноду — отрицательный (рис. 44, а). Такое распределение характерно как для сместившихся на макрорасстояния ионов и электронов, так и для диполей и слабо связанных ионов, если последние неравномерно распределены по толщине

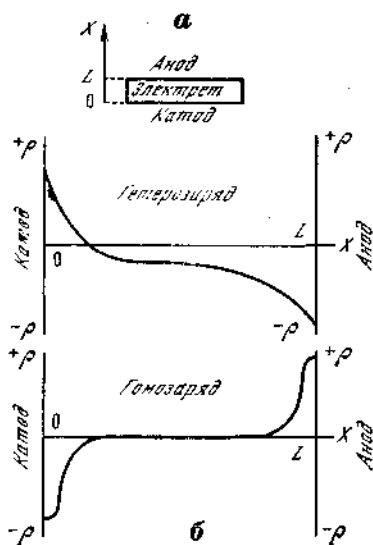


Рис. 44. Распределение зарядов внутри электрета из карнаубского воска (по Тиссену, Винкелю и Герману, 1936)

Разумеется, в обычном электрете имеется как гетерозаряд, так и экранирующий его гомозаряд, а поэтому распределение зарядов в этом случае будет иметь более сложный характер. Его можно найти по кривым распределения, приведенным на рис. 44,а и 44,б.

Был проделан и другой опыт, доказывающий объемное распределение зарядов у электретов, изготовленных из различных материалов. Тонкие диски из органического стекла склеивались клеем из этого же материала, затем вся стопка поляризовалась (Видер и Кауфман, 1953). После поляризации диски отделялись один от другого и измерялся их заряд. Оказалось, что каждый диск является электретом: Аналогичный опыт проделан и с керамическими диэлектриками (А. Н. Губкин и Г. И. Сканави, 1958). В этом случае стопка состояла из 10 дисков, точно пришлифованных друг к другу, диаметром 60 мм и толщиной 1 мм.

Помимо метода срезов или склеивания, объемное распределение зарядов у электретов можно установить с помощью деполяризации. Гросс и Морис (1962) разрезали

электрета. В случае равномерного распределения ориентированных диполей или слабо связанных ионов такого распределения не получится.

Надо думать, что в образовании гетерозаряда электретов из карнаубского воска принимают участие как ионы и электроны, образующие объемные заряды у электродов, так и дипольные молекулы. Поэтому и получается неравномерное распределение зарядов по объему.

У электретов, не имеющих «внутренней» остаточной поляризации, всегда образуется только гомозаряд. В противоположность рассмотренному случаю гомозаряды предполагаются в тонких приэлектродных слоях (рис. 44,б).

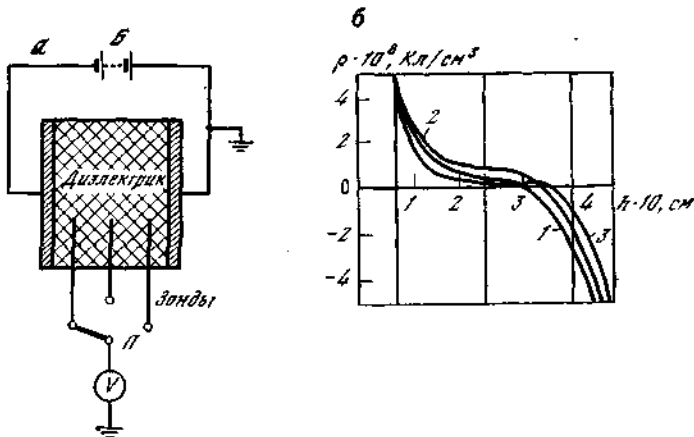


Рис. 45. Методика зондовых измерений (а) и распределение заряда внутри образца из полиметилметакрилата в процессе поляризации (б) (по Губкину и Кашкиной, 1972):

1 — $T_{II} = 125^\circ \text{C}$, время выдержки в поле $t_B = 5$ мин; 2 — $T_{II} = 50^\circ \text{C}$; $t_B = 1,5$ часа; 3 — $T_{II} = 25^\circ \text{C}$, $t_B = 2$ часа

уже готовый электрет из карнаубского воска параллельно его поверхностным плоскостям на отдельные секции и затем термодеполаризовали их. Измеряя ток термодеполаризации, можно было определить суммарный заряд, содержащийся в каждой отдельной секции. При этом было обнаружено, что секционные заряды одинаковы. Это говорило о том, что электреты из карнаубского воска имеют однородное распределение заряда. Полученные данные противоречат результатам других ученых и требуют объяснения.

В последнее время для изучения заряда электретов стал широко использоваться метод зондов. Впервые зондирование большой группы диэлектриков, находящихся в электрическом поле, осуществили в 20-годах академик А. Ф. Иоффе и его ученики. С целью выяснения причин образования гетеро- и гомозарядов И. В. Курчатов и К. Д. Синельников (1927) измерили распределение потенциала методом зондов у всех диэлектриков, обследованных на электретный эффект Егучи и Микола. В дальнейшем зондированию были подвержены электреты из полимеров и льда. Во всех случаях обнаружено объемное распределение заряда.

Недостатком всех этих опытов является то, что распределение заряда измерялось не у готового электрета, а у диэлектрика, помещенного в электрическое поле, т. е. в процессе изготовления электрета (рис. 45). Поэтому остается открытым весьма важный вопрос о том, насколько долго сохраняются возникшие в процессе поляризации заряды после удаления внешнего электрического поля, т. е. какую роль они играют в электретном эффекте. В настоящее время стоит задача применить зондовый метод для изучения зарядов уже готового электрета.

7. Краткая сводка основных свойств, присущих всем электретам

Перечислим основные свойства, присущие всем электретам: длительное сохранение заряда при сравнительно малом времени максвелловой релаксации², обращение знака (от гетеро- к гомозаряду); наличие «внутренней» и «внешней» остаточных поляризаций; два различных направления тока термодеполяризации. Всем электретам присуща двойственная природа заряда: гетерозаряд возникает за счет собственных зарядов диэлектрика, а гомозаряд, как правило, за счет «чужих» зарядов, инжектированных из электродов или из межэлектродных промежутков. У всех электретов обычно наблюдается объемное распределение гетеро- и гомозаряда.

Помимо этого, можно указать еще на следующие общие закономерности электретного эффекта, которые будут подробно рассмотрены в главах IX и XII. Деполяризационное разрушение электретов сопровождается шумами типа шумов Баркгаузена. Все электреты характеризуются анизотропией в отношении диэлектрической и магнитной проницаемости и коэффициента преломления видимого света. Радиоактивное облучение, как правило, снижает заряд электретов. Переменное электрическое поле и ультразвук большой интенсивности ускоряют процесс деполяризации электретов. Атмосферное давление, температура и влажность окружающей среды оказывают существенное влияние на поведение, величину и стабильность заряда электретов.

² Максвеллово время релаксации — время разрядки наэлектризованного тела за счет омической проводимости.

IX. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ УСЛОВИЙ И ГЕОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Зависимость заряда электретов от атмосферного давления

Электрет создает сильное электрическое поле в окружающем его пространстве. Максимальная величина этого поля $E = 4\text{лс}$ (см. гл. X, п. 1).

Подсчитаем величину поля E в практической системе единиц, если поверхностная плотность заряда электрета σ равна $2,92 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$:

$$E = k\sigma = 1,13 \cdot 10^{13} \text{ В} \cdot \text{см/Кл} \cdot 2,92 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2 = 33 \text{ кВ/см.}$$

Здесь k — коэффициент пересчета единиц, равный $1,13 \cdot 10^{13} \text{ В} \cdot \text{см/Кл}$.

Известно, что в однородном электрическом поле, например между двумя металлическими шарами большого диаметра, воздух пробивается при напряженности поля $E_{\text{пр}} = 33 \text{ кВ/см}$. С другой стороны, напряжение, прикладываемое к электродам при пробое газа, является функцией от произведения атмосферного давления p на расстояние l между электродами:

$$V_{\text{пр}} = f(pl) \text{ — закон Пашена.}$$

Таким образом, при неизменном расстоянии между электродами напряжение и напряженность пробивного поля $E_{\text{пр}}$ зависят от атмосферного давления. При уменьшении давления $E_{\text{пр}}$ уменьшается, переходит через минимум, а затем начинает увеличиваться. Положение точки минимума определяется расстоянием между электродами.

Мы видим, что если плотность поверхностного заряда электрета будет больше $2,92 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$, то максимальная напряженность его поля E будет больше 33 кВ/см , т. е. больше $E_{\text{пр}}$ при нормальном атмосферном давлении. В том месте, где $E > E_{\text{пр}}$ (а поле свободного электрета различно в разных местах пространства), произойдет пробой, т. е. проскочит искра, и заряд электрета уменьшится. Пробой будут происходить до тех пор, пока заряд электрета не станет меньше $2,92 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$, а его поле меньше 33 кВ/см .

При изменении атмосферного давления $E_{\text{пр}}$ меняется, в соответствии с этим будет меняться и заряд электрета.

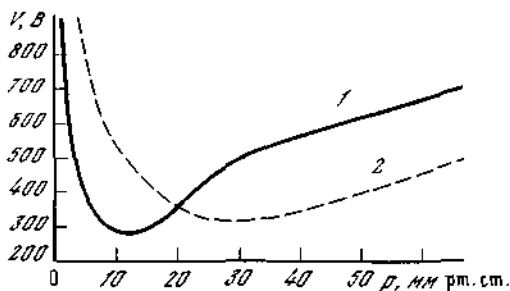


Рис. 46. Зависимость напряжения между поверхностью электрета и электродом (сплошная кривая) и напряжения пробивного поля воздуха (пунктирная кривая) ($l = 0,15$ мм) от атмосферного давления (по Губкину и Сергисенко, 1958)

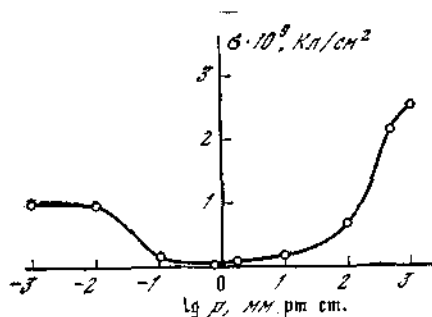


Рис. 47. Зависимость заряда электретов из карнаубского воска от атмосферного давления (по Уайлду и Старнатану, 1957)

Из изложенного видно, что максимальный заряд электрета не может быть больше $E_{пр}/k$. Следовательно, заряд электрета определяется величиной атмосферного давления.

На рис. 46 приведена кривая зависимости заряда электретов от атмосферного давления, построенная по экспериментальным данным. На оси ординат мы отложили не значение заряда электрета σ , а пропорциональную ему величину — напряжение в зазоре электрет—электрод. Это сделано для того, чтобы удобнее было сравнивать результаты, полученные при исследовании электретов, с данными по пробое воздуха.

Как видно из рисунка, имеется корреляция между величиной заряда электрета, который определяет поле в зазоре, и напряженностью поля пробоя воздуха $E_{пр}$. Ход обеих кривых одинаков. Правда, их минимумы несколько смещены относительно друг друга. По-видимому,

это связано с различными условиями, которые наблюдаются при пробое газа в промежутке электрет—электрод и между металлическими электродами в однородном поле.

На рис. 47 представлена кривая зависимости заряда восковых электретов от логарифма давления. Электреты имели гомозаряд. Здесь цифры на оси ординат указывают показатель степени у 10. Так, цифра +3 соответствует $10^3 = 1000$ мм рт. ст., цифра -3 соответствует 10^{-3} мм рт. ст. и т. д. Аналогичную зависимость имеет $E_{пр}$ воздуха.

Вопрос о механизме данного явления еще не совсем ясен. Высказанное выше предположение о том, что при понижении атмосферного давления уменьшается пробивная прочность воздуха и у поверхности электрета возникают локальные пробой воздуха, не объясняет все стороны явления. Действительно, образовавшиеся при пробое электроны и ионы могут лишь экранировать заряд электрета, тем самым уменьшая его. Однако при дальнейшем уменьшении атмосферного давления заряд электрета начинает возрастать. Поэтому сейчас считают, что возрастание заряда электрета при уменьшении атмосферного давления связано с десорбцией ионов, осевших на поверхности, т. е. отрывом ионов с поверхности и уходом в окружающее пространство, где их концентрация при понижении давления уменьшается. Уход ионов, экранирующих заряд электрета, ведет к его возрастанию.

2. Влияние радиоактивного облучения на свойства электретов

Под действием сильного электрического поля в пространстве, окружающем электрет, будет наблюдаться перемещение свободных ионов, находящихся в воздухе, к поверхности электрета (рис. 48).

В обычных условиях в 1 см^3 воздуха образуется примерно только 4 иона в 1 секунду. Поэтому проводимость воздуха крайне мала, и никакого экранирующего заряда у электретов образовываться не будет. При облучении электрета α -, β - или γ -лучами проводимость воздуха резко возрастает. Вследствие этого на поверхности электрета создается экранирующий слой зарядов, который может полностью заэкранировать заряд электрета. Таким образом, при облучении заряд электрета уменьшается. Чем сильнее радиация, тем меньше заряд электрета.

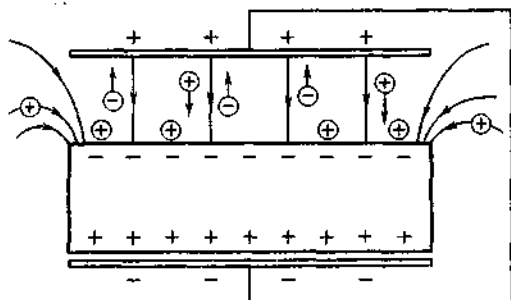


Рис. 48. Схема, поясняющая образование экранирующего заряда на поверхности электрета

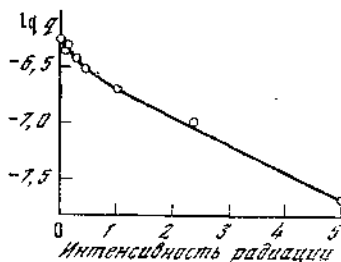


Рис. 49. Зависимость величины остаточной поляризации (гетерозаряда) от дозы облучения γ -лучами у электретов из карнаубского воска (по Гроссу и Морису, 1962)

Проникающая радиация может воздействовать и на материал электрета, изменяя его диэлектрические свойства, например увеличивая электропроводность. Кроме этого, она может нарушать объемное распределение заряда у электрета. Все это приведет к тому, что свойства электрета изменятся.

Гросс и Морис (1962), облучая γ -лучами, которые испускает изотоп кобальта (Co^{60}), электреты из карнаубского воска, наблюдали уменьшение «внутренней» остаточной поляризации. Доза облучения менялась от 0 до 15 мкР (микрорентген). Остаточная поляризация (гетерозаряд) измерялась после облучения электрета методом термодеполяризации. Было обнаружено, что с ростом интенсивности облучения величина гетерозаряда уменьшается (рис. 49). В этом случае γ -лучи пронизывают весь электрет. Механизм уменьшения остаточной поляризации остается неясным.

3. Влияние влажности на поведение заряда электретов

Влажность окружающего электрет газа также влияет на величину его заряда. Известно, что при малой влажности воздуха влага располагается на поверхности диэлектриков в виде отдельных капелек. При относительной влажности 50—60% она уже может покрывать отдельные большие участки поверхности, а при большой влажности — всю



Рис. 50. Экранирование зарядов электрета ионами водяной пленки

поверхность диэлектрика. Это характерно для всех материалов. Правда, для гидрофильных³ веществ это произойдет при несколько меньшей влажности, а для гидрофобных — при большей.

Влага, покрывая поверхность электрета, экранирует его заряд, так как вода содержит достаточное количество ионов разных знаков, которые в поле электрета способны разделяться. Здесь происходит все точно так же, как и при обертывании электрета металлической фольгой (рис. 50).

Чем выше влажность окружающего электрет воздуха, тем большую площадь его поверхности покрывает вода и тем меньше измеряемый заряд электрета. Высушивая электрет, мы уничтожаем пленку влаги, и электрет снова приобретает свой первоначальный заряд.

Экспериментально наблюдаемая зависимость заряда керамических электретов от относительной влажности воздуха представлена на рис. 51. Здесь на оси абсцисс отложено время, а на оси ординат σ . Опыт проводился следующим образом. Электрет помещался в эксикатор с определенной влажностью, которая задавалась с помощью набора определенных химических веществ. Известно, что трехфазная система вода—воздух—химическое вещество (например, NaCl, KCl, LiCl и др.) создает в закрытом объ-

³ Гидрофильные материалы характеризуются тем, что отдельная капелька воды на их поверхности распыливается. У гидрофобных материалов капелька воды сохраняет свою форму.

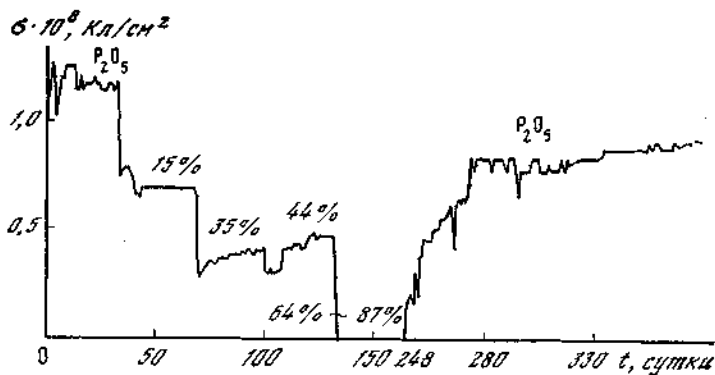


Рис. 51. Зависимость заряда от времени при скачкообразно изменяющейся влажности для электретов из титаната кальция (по Губкину и Сергиенко, 1960)

еме определенную влажность. Электрет находился при заданной влажности в течение месяца и более, при этом измерялся его заряд. Затем влажность изменялась и измерение повторялось. В начале опыта электрет находился при влажности, близкой к нулевой (над осушителем пентаксидом, P_2O_5), после этого влажность увеличивалась до тех пор, пока заряд электрета не становился таким малым, что его невозможно было измерить, затем электрет снова высушивался.

Мы видим, что заряд электрета с увеличением относительной влажности воздуха резко убывает. При влажности воздуха свыше 60% заряд электрета становится незначительным.

Надо заметить, что это происходит не сразу, заряд электрета не мгновенно принимает определенную величину, характерную для данной влажности, а постепенно. Обратный процесс, т. е. увеличение заряда при уменьшении влажности, протекает еще более медленно. Если при увеличении влажности заряд устанавливается за несколько минут, то при уменьшении влажности для этого требуются часы.

Покажем, как изменяется заряд электретов из $CaTiO_3$ (рис. 52, а) и полиметилметакрилата (сокращенно ПММА, рис. 52, б) со временем, если они хранятся при определенной влажности (25, 50 и 80%).

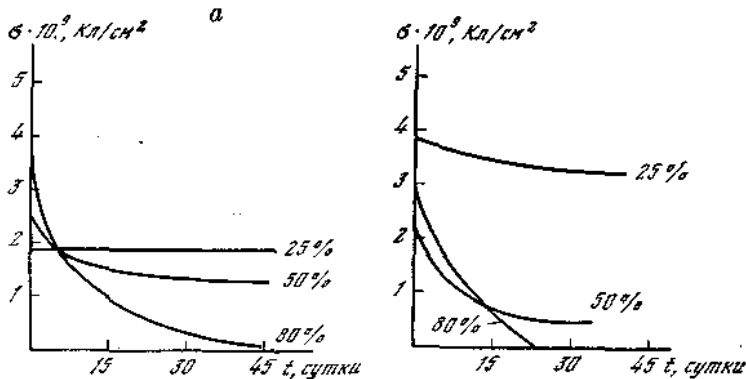


Рис. 52. Зависимость заряда от времени при различной постоянной влажности для электретов из титаната кальция (а) и полиметилметакрилата (б) (по Губкину, Поповой и др., 1972)

Как видно, при влажности 25 и 50% заряд электрета быстро стабилизируется и затем не меняется. При этом при влажности 25% величина заряда выше, чем при влажности 50%. При влажности 80% заряд электрета спадает до нуля за 45 суток у электретов из CaTiO_3 и за 20 суток у электретов из ПММА.

4. Влияние температуры окружающей среды на свойства электретов

Электреты очень чувствительны к изменениям температуры. Это связано с тем обстоятельством, что остаточная поляризация и свободные заряды, которые имеются в электретах, при нагревании разрушаются. Тепловое движение освобождает диполи и заряженные частицы из захвативших их при поляризации ловушек.

Кроме того, при нагревании резко увеличивается проводимость диэлектриков, что облегчает нейтрализацию связанных зарядов. Однако предсказать температурную зависимость поверхностной плотности заряда σ , являющуюся алгебраической суммой поляризационных и свободных зарядов, не так просто.

В настоящее время почти нет работ, где бы подробно исследовалась зависимость σ от температуры. Попытка провести такого рода эксперименты сделана автором этой книги с сотрудниками (1972) [28]. На рис. 53

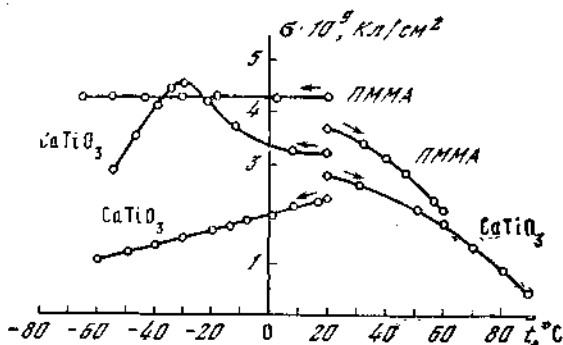


Рис. 53. Зависимость заряда электретов из титаната кальция и полиметилметакрилата от температуры (по Губину, Поповой и др., 1972)

приведены некоторые данные о температурной зависимости σ для электретов из CaTiO_3 и ПММА. Электретов нагревались или охлаждались (указано стрелками) со скоростью от 10 до 30 град/час. При нагревании до 100°C электретный заряд уменьшался. При охлаждении электретов из ПММА до -60°C их заряд почти не изменялся, а у электретов из CaTiO_3 наблюдалось либо небольшое уменьшение заряда, либо увеличение с последующим уменьшением.

После быстрого нагрева (150—230 град/час) электретов из CaTiO_3 до высоких температур (150—230 $^\circ\text{C}$) с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры их заряд увеличивается в 2—3 раза.

5. Влияние ультразвуковых колебаний, переменного электрического поля, инфракрасного облучения на свойства электретов

Ультразвуковые колебания. В литературе (Гутман, 1948) есть указания, что процесс разрушения электретного состояния ускоряется при облучении электретов ультразвуком частотой около 700 кГц и большой интенсивности [46]. Есть также ссылки на то, что вибрации сокращают время жизни электретов. Подробных исследований в этой области не проводилось. Можно, однако, предположить по аналогии с постоянными магнитами, что механические вибрации и ультразвуковые колебания будут ускорять процесс раз-

рушения остаточной поляризации, снижая тем самым время существования электрета.

Переменное электрическое поле. Еще в 1936 г. в опытах Гретцингера было показано, что при воздействии высокочастотного электрического поля ($6 \cdot 10^7$ Гц) скорость термодеполяризации и величина тока термодеполяризации у электретов из пчелиного воска возрастает. Причина этого явления остается невыясненной. По-видимому, здесь, как и в случае ультразвуковых колебаний или вибраций, переменное поле «раскачивает диполи», облегчая процесс их дезориентации.

Но если высказать разумное предположение, что поляризация и деполяризация электретов — взаимнообратные процессы, то переменное поле, воздействующее на диэлектрик до поляризации или в процессе формирования электрета, будет влиять на его последующие свойства. Ф. И. Половиков (1957—1959) подвергал диэлектрики (парафин, нафталин, серу, плексиглас и эбонит) до их поляризации воздействию переменного электрического поля разной частоты (50, $6 \cdot 10^6$, $5 \cdot 10^7$, $6 \cdot 10^8$ Гц). После обработки переменным полем при комнатной или повышенной температуре образцы поляризовались обычным способом.

В результате этих опытов было обнаружено, что последовательное применение переменного и постоянного электрических полей приводит к более устойчивому поляризационному заряду электретов. При поляризации неполярных диэлектриков (парафин, нафталин, сера) с предварительной обработкой переменным полем наблюдается необычное обращение знака заряда в направлении от гомо- к гетерозаряду. У полярных диэлектриков (плексиглас, эбонит) при поляризации с применением переменного поля обращения знака заряда не происходит. Никакого объяснения этим явлениям еще не дано.

Инфракрасное облучение. Облучение инфракрасным светом образцов из нафталина до поляризации электрическим полем или во время поляризации вызывает изменение их электретных свойств. Ф. И. Половиков (1963) установил, что у облученных электретов из нафталина сразу же после поляризации наблюдается гетерозаряд, тогда как без облучения — гомозаряд; облучение ускоряет переход от гетеро- к гомозаряду.

6. Влияние геометрии образцов на свойства электретов

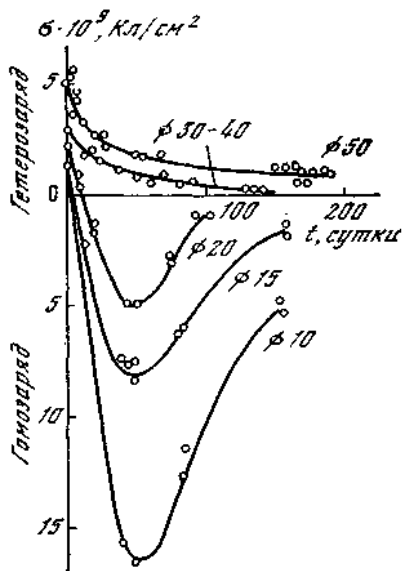
В последнее время в связи с практическим применением стали интересоваться электретами, имеющими самые различные размеры и форму. Для практических целей весьма часто нужны электреты малых размеров. Возникает вопрос, актуальность которого очевидна: зависит ли величина заряда и время жизни электретов от геометрии образцов (формы и размеров) и если зависит, то каким образом?

Первые сведения по этому вопросу относятся к 1954 г. Ямаэка впервые указал, что электреты из карнаубского воска разной толщины имеют различные свойства. А. Н. Губкин и Г. И. Сканави (1958) показали, что при поляризации керамических электретов толщиной от 1 до 10 мм в поле с одной и той же напряженностью получаются электреты с почти одинаковой σ . Кханна (1967) исследовал тонкие образцы (от 0,1 до 11 мм) из смеси карнаубского и пчелиного восков. Было показано, что с уменьшением толщины первоначальный гетерозаряд увеличивается, а максимальное значение гомозаряда уменьшается. В. А. Седин и Г. П. Яровой (1968) изучали электреты из смеси пчелиного воска с канифолью и шеллаком и из стеатитовой керамики. Образцы имели одинаковую толщину (1 мм) и различные диаметры (от 5 до 35 мм). Было показано, что с уменьшением диаметра электретов уменьшается время их жизни. В работе М. М. Новак (1971) обнаружено, что время жизни электретов сложной формы (конусы, «ножи» и т. д.) меньше, чем электретов простой формы в виде плоских дисков.

Приведем график зависимости σ от времени для электретов из полиметилметакрилата одной толщины (5 мм) и различных диаметров (рис. 54). Из рисунка следует, что по мере увеличения диаметра дисков меняется сам ход зависимости σ от времени. Если у электретов большого диаметра (30—50 мм) сразу после поляризации образуется гетерозаряд, медленно спадающий со временем, то у электретов малого диаметра (10—20 мм) наблюдается обращение знака заряда.

Причины указанных закономерностей еще полностью не выяснены. Можно только предположить, что с уменьшением размеров образцов или с усложнением их форм большую роль начинает играть внешнее поле электрета и те

Рис. 54. Временные зависимости заряда электретов из полиметилметакрилата толщиной 5 мм и различных диаметров (по Губкину, Новак и др., 1972)



поверхностные токи, которые оно вызывает. А так как поверхностная проводимость диэлектриков значительно выше объемной, то это обстоятельство может уменьшить время существования электретного состояния.

Есть и другая причина, вызывающая указанные выше закономерности. Известно, что величина поляризации зависит от формы диэлектрика. Она максимальна в случае очень тонких плоских дисков и уменьшается с ростом толщины диска. В пределе, когда образец диэлектрика вырождается в очень длинный цилиндр, поляризация стремится к нулю. В то же время именно «внутренняя» остаточная поляризация образует гетерозаряд. Таким образом, у толстых образцов малого диаметра гетерозаряд мал, у них преобладает гомозаряд и время их жизни меньше, чем у тонких электретов.

Х. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Электрическое поле свободного электрета

Рассмотрим электрет, находящийся вдали от металлических тел, которые могут благодаря явлению индукции нарушить конфигурацию его естественного электрического поля. Такой электрет образует электрическое поле, силовые линии которого изображены на рис. 55.

Заметим, что электрет бесконечно больших размеров никакого электрического поля вокруг себя создать не может. Это ясно из рис. 56, где дано схематическое изображение двух разноименно заряженных плоскостей, каждая из которых создает вокруг себя электрическое поле напряженности $E = 2\pi |\sigma|$, где $|\sigma|$ — абсолютная величина плотности зарядов положительно и отрицательно заряженной пластины. Электрические поля каждой пластины равны по абсолютной величине и имеют одинаковое направление в пространстве между плоскостями и прямо противоположное в пространстве вне плоскостей.

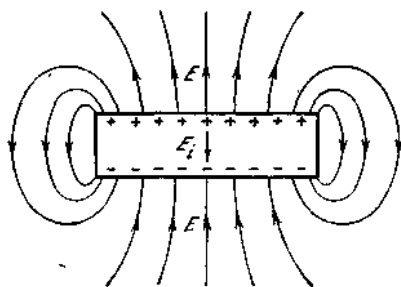


Рис. 55. Электрическое поле «свободного» электрета

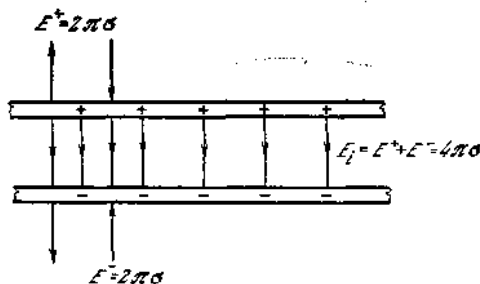


Рис. 56. Электрические поля двух разноименно заряженных плоскостей бесконечно больших размеров:

E^+ — электрическое поле положительно заряженной плоскости, E^- — электрическое поле отрицательно заряженной плоскости

Таким образом, электрические поля между плоскостями складываются, т. е. результирующее поле $E_1 = 4\pi\sigma$, а вне плоскостей вычитаются, так что поле вне плоскостей отсутствует, $E = 0$.

Бесконечно протяженный электрет аналогичен в этом отношении двум рассмотренным выше заряженным плоскостям, пространство между которыми заполнено диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого ϵ равна диэлектрической проницаемости материала электрета. Следовательно, в случае электрета

$$E_1 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon}, \quad (10.1)$$

так как в присутствии диэлектрика поле уменьшается в ϵ раз.

Если же электрет имеет конечные размеры, как это обычно и бывает, то он способен создавать вокруг себя постоянное электрическое поле. Величина этого поля весьма различна. У краев электрета напряженность поля значительно больше, чем в области центра. При удалении от поверхностей электрета интенсивность поля резко убывает (рис. 55). Однако вблизи поверхности она может быть достаточно большой.

2. Электрическое поле закороченного электрета

Рассмотрим другой крайний случай. Пусть электрет имеет бесконечно большие размеры и находится между двумя металлическими электродами, соединенными между собой проводником. Такой электрет по аналогии со случаем постоянных магнитов называется закороченным.

Допустим, что между поверхностью электрета и одним из электродов (или двумя сразу) имеется воздушный зазор (зазор может быть заполнен и другим газом, а также жидкостью).

Казалось бы, что в воздушном зазоре, расположенном вне электрета, не будет наблюдаться электрического поля. Однако это неверно. Поле вне электрета есть, и это связано с тем обстоятельством, что металлические электроды соединены между собой проводником, т. е. имеют одинаковый потенциал. В этом случае уже нельзя рассматривать, как мы это делали раньше, изолированно две бесконечно большие заряженные плоскости, а надо иметь дело со всей

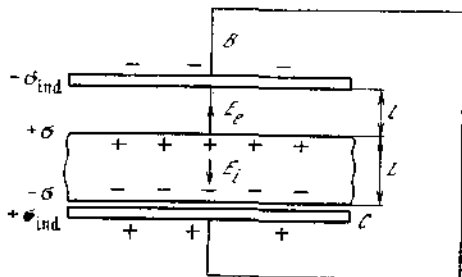


Рис. 57. Схема закороченного электрета бесконечно больших размеров:

B и C — металлические электроды, L — толщина электрета, l — величина зазора между электродом B и поверхностью электрета

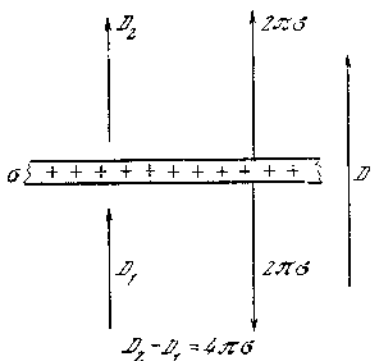


Рис. 58. Изменение нормальной составляющей вектора индукции при переходе через заряженную плоскость бесконечно больших размеров

системой плоскостей и электродов как с единым целым. Схема закороченного электрета изображена на рис. 57.

Вывод основных формул. Займемся теперь выводом формул для напряженностей полей в зазоре электрет — электроды E_e и внутри электрета E_i . Для простоты предположим, что один из электродов, например B , расположен на некотором расстоянии l от одной из поверхностей электрета, а другой — C плотно прижат к противоположной поверхности, т. е. второй зазор отсутствует (рис. 57). Рассмотрим положительно заряженную поверхность электрета с плотностью поверхностного заряда σ . Будем считать, что эта поверхность представляет собой однородно заряженную плоскость наподобие тех, которые рассматривались выше (рис. 56). Тогда можно применить к ней одно из основных соотношений теории электрического поля:

$$D_{2n} - D_{1n} = 4\pi\sigma. \quad (10.2)$$

Соотношение (10.2) говорит о том, что скачок нормальной составляющей вектора электрической индукции⁴ при переходе через заряженную плоскость равен $4\pi\sigma$, где σ — плотность поверхностного заряда плоскости. Это поясняет рис. 58. Здесь изображена положительно заряженная плоскость бесконечно больших размеров, расположенная во внешнем поле D , которое направлено перпендикулярно плоскости. Сама плоскость создает поле, напряженность которого равна $2\pi\sigma$ и которое направлено в обе стороны от плоскости. Таким образом, электрическая индукция в пространстве над плоскостью будет $D_2 = D + 2\pi\sigma$, а под плоскостью $D_1 = D - 2\pi\sigma$, т. е. $D_2 - D_1 = 4\pi\sigma$.

Воспользуемся также известным определением разности потенциалов между двумя точками, расположенными вдоль силовой линии однородного поля:

$$U = El, \quad (10.3)$$

где l — расстояние между этими точками, а E — напряженность поля.

Применяя соотношения (10.2) и (10.3) к схеме замкнутого электрета (см. рис. 57), получим

$$\epsilon E_i - (-E_e) = 4\pi\sigma,$$

т. е. скачок индукции при переходе через положительно заряженную поверхность электрета равен $4\pi\sigma$, и

$$E_i L - E_e l = 0,$$

т. е. разность потенциалов между электродами B и C равна нулю.

Решая полученные уравнения относительно E_e и E_i , найдем

$$E_e = \frac{4\pi\sigma}{\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)} = 4\pi A\sigma, \quad (10.4)$$

$$E_i = \frac{4\pi\sigma l}{L\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)} = 4\pi B\sigma, \quad (10.5)$$

⁴ Вектор электрической индукции D характеризует поле в отсутствие диэлектрика. Если пространство заполнено диэлектриком с диэлектрической проницаемостью ϵ , то поле в нем будет $E = D/\epsilon$, так как поляризация диэлектрика уменьшает поле в ϵ раз.

где A и B — коэффициенты, зависящие только от геометрии системы электрет — электроды и диэлектрической проницаемости материала электрета ε .

Все приведенные выше формулы записаны в системе единиц CGSE. Для того чтобы эти и другие формулы настоящей работы были справедливы в любой системе единиц, вместо множителя 4π следует ввести коэффициент пересчета единиц k : в практической системе $k = 1,13 \cdot 10^{13}$ В·см/Кл, в CGSE $k = 4\pi$.

Следствия. В формулы (10.4) и (10.5) входит величина зазора l , которая может быть весьма различной. Рассмотрим два крайних случая.

1. Пусть оба электрода очень плотно прилегают к поверхности электрета (например, нанесены вжиганием серебра или напылением металла на поверхность диэлектрика). Тогда $l \rightarrow 0$ и $E_e \rightarrow 4\pi\sigma$, а $E_i \rightarrow 0$. Такой электрет будет закорочен полностью. Поле внутри него будет равно нулю, что предохранит его от разряджения за счет внутренней электропроводности.

2. В случае свободного электрета электроды отсутствуют, т. е. $l \rightarrow \infty$, $E_e \rightarrow 0$, а $E_i = 4\pi\sigma/\varepsilon$. Условие $E_e \rightarrow 0$ означает, что у свободного электрета бесконечно больших размеров внешнее поле отсутствует, а у электрета конечных размеров и в этом случае будет наблюдаться резко неоднородное электрическое поле, конфигурация которого зависит от геометрии электрета. Напряженность же внутреннего поля свободного электрета имеет максимальную величину $4\pi\sigma/\varepsilon$.

Зазор между поверхностью электрета и электродом можно условно рассматривать как плоский конденсатор (см. рис. 56), одной обкладкой которого является электрод, другой — поверхность электрета. Внутри такого конденсатора действует поле $E_e = 4\pi\sigma_{\text{ind}}$, где σ_{ind} — плотность поверхностного заряда на пластинах конденсатора. Отсюда следует, что

$$\sigma_{\text{ind}} = \frac{\sigma}{\frac{\varepsilon l}{L} + 1} \quad (10.6)$$

Эта формула дает возможность вычислить плотность заряда, индуцированного электретом на электродах. Если зазор l очень мал, так что $\varepsilon l/L \ll 1$, то $\sigma_{\text{ind}} = \sigma$. Это зна-

чит, что заряд электрета равен заряду, который он индуцирует на электродах.

При изменении зазора электрет—электроды индуцированные на электродах заряды будут изменяться, что вызовет появление импульсов тока в цепи, соединяющей электроды. При периодическом изменении зазора потечет переменный ток.

Рассмотренный случай закороченного электрета весьма важен, так как практически электреты всегда используют в той или иной степени закороченными, располагая их между металлическими электродами.

XI. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАРЯДА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Метод электростатической индукции

Как отмечалось выше (гл. V, п. 2), Егучи предложил метод измерения зарядов электретов, основанный на явлении электростатической индукции. Этим методом пользуются и в настоящее время. Поэтому мы не будем здесь останавливаться на деталях, а ограничимся только рассмотрением общих принципов работы по данному методу. Конечно, в каждом конкретном случае установки для измерения заряда могут несколько видоизменяться.

Схематическое изображение установки для измерения заряда электретов методом электростатической индукции представлено на рис. 59.

Измерение производится таким же образом, как это было описано выше (см. гл. V, п. 2). Подвижный электрод опускается на поверхность электрета, при этом ключ K находится в замкнутом состоянии. Затем с помощью ключа K система отсоединяется от земли, и подвижный электрод A поднимается кверху. Заряд, индуцированный на электроде A , заряжает конденсаторы C_0 и $C_в$, и вольтметр покажет некоторую разность потенциалов.

Поверхностная плотность заряда электрета определяется по формуле

$$\sigma = \frac{q}{S} = \frac{(C_в + C_0) U}{S}. \quad (11.1)$$

Здесь q — заряд электрета, S — площадь электрета, U — разность потенциалов, которую показывает вольтметр.

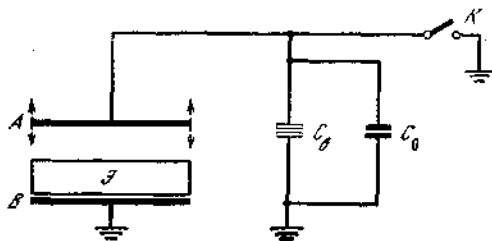


Рис. 59. Измерение заряда электрета методом электростатической индукции: \mathcal{E} — электрет, A — подвижной электрод, B — неподвижный электрод, C_B — статический вольтметр, изображенный в виде конденсатора, C_D — конденсатор, шунтирующий вольтметр, K — ключ, служащий для замыкания системы на землю

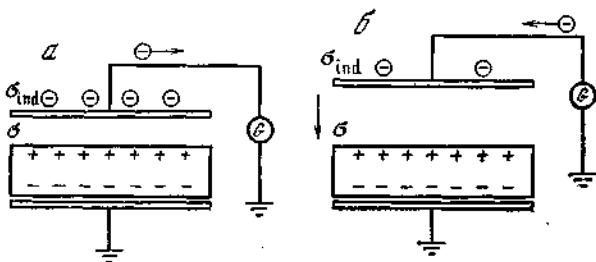


Рис. 60. Индуцирование тока при перемещении подвижного электрода в поле электрета

Вместо статического вольтметра с шунтирующей его емкостью может быть использован баллистический гальванометр, который непосредственно измеряет заряд, индуцированный на электроде A . В этом случае при поднятии электрода весь его заряд стечет через обмотку рамки гальванометра на землю, и рамка отклонится на некоторый угол, пропорциональный величине заряда.

2. Методы, основанные на индуцировании переменного тока в поле электрета (вибрационные методы)

Индуцирование переменного тока в поле электрета. При изменении воздушного зазора электрет—электроды у закороченного электрета (см. рис. 57) в цепи, соединяющей электроды, будет наблюдаться импульс тока (рис. 60).

При периодическом изменении зазора во внешней цепи потечет переменный ток

$$I = \frac{dq}{dt} = S \frac{d\sigma_{\text{ind}}}{dt} \quad (11.2)$$

Допустим, что l изменяется со временем синусоидально, т. е. $l \approx l_0 + \Delta l \sin \omega t$, где l_0 — средняя величина зазора, Δl — амплитуда колебаний подвижного электрода относительно среднего положения l_0 , а ω — круговая частота колебаний электрода. Тогда, подставляя выражение для l в формулу (11.2), после дифференцирования найдем

$$I = C\omega\Delta l\epsilon \cos \omega t, \quad (11.3)$$

где $C = \frac{\epsilon S}{L} \frac{1}{\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)^2}$ — коэффициент, зависящий от размеров электрета, величины зазора l_0 и диэлектрической проницаемости материала электрета.

Измеряя на опыте амплитуду тока I и амплитуду колебаний подвижного электрода Δl , можно определить поверхностный заряд электрета.

Переменный ток можно индуцировать и другим способом. Так, если вводить в зазор между поверхностью электрета и электродом металлическую пластинку, то индуцированный заряд будет изменяться. При полном введении пластинки, когда она закроет всю поверхность электрета, поле не будет действовать на электрод, так как металл является экраном для электрического поля. Индуцированный заряд станет свободным и стечет во внешнюю цепь. При выведении пластинки поле вновь начнет действовать на электрод и на нем появится индуцированный заряд, пришедший из внешней цепи. Такое движение зарядов в цепи, соединяющей электроды, можно наблюдать с помощью баллистического гальванометра.

Периодическое изменение индуцированного заряда может быть достигнуто при вращении двухлопастного металлического бисквита. Лопастни металлического бисквита дважды за период своего вращения то входят в промежуток электрет—электрод, то выходят из этого промежутка.

В этом случае будем иметь следующее выражение для переменного тока:

$$I = D\omega\epsilon \cos \omega t, \quad (11.4)$$

где коэффициент $D = \frac{S}{(\epsilon l/L + 1)}$ зависит только от геометрии системы электрет—электроды и диэлектрической проницаемости электрета.

Компенсационный метод. Американские ученые Ридик и Перлман (1968) упростили вибрационный метод измерения заряда электретов, описанный выше. Они предложили компенсировать поле E_e в зазоре электрет—электроды внешним напряжением U .

В том случае, если к электродам, между которыми находится электрет (см. рис. 57), присоединено внешнее напряжение U , то формула (10.4) для поля в зазоре электрет—электроды примет следующий вид:

$$E_e = \frac{4\pi\sigma - \frac{\epsilon U}{L}}{\left(\frac{\epsilon l}{L} + 1\right)}. \quad (11.5)$$

Добиваясь с помощью внешнего напряжения U , чтобы $E_e = 0$, получим

$$\sigma = \frac{\epsilon U}{4\pi L}. \quad (11.6)$$

Эта формула служит для вычисления поверхностной плотности заряда σ . Для этой цели применяют установки с вибрационным электродом или с металлическим бисквитом, генерирующие переменный ток в поле электрета. Эти установки будут описаны ниже.

Компенсационный метод прост и удобен. Однако приложение достаточно высокого напряжения может изменить свойства электрета.

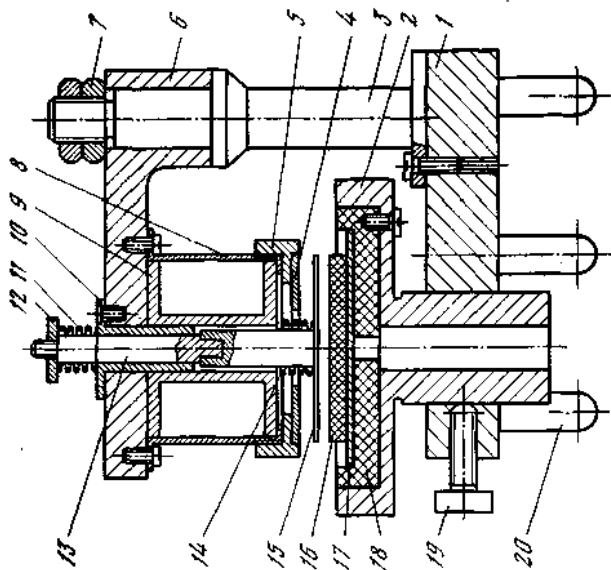
Вибрационные приборы. Рассмотрим устройство приборов для измерения заряда электретов, действие которых основано на генерировании переменного тока в поле электрета за счет вибрации металлического электрода.

Один из подобных вибрационных приборов изображен на рис. 61.

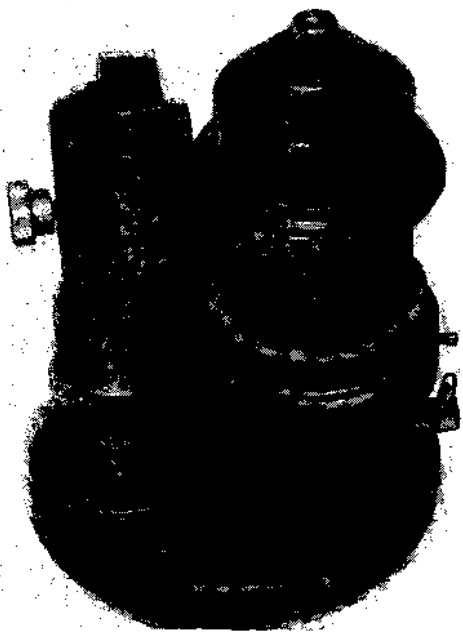
Рис. 61. Вибрационный прибор для измерения заряда электретов

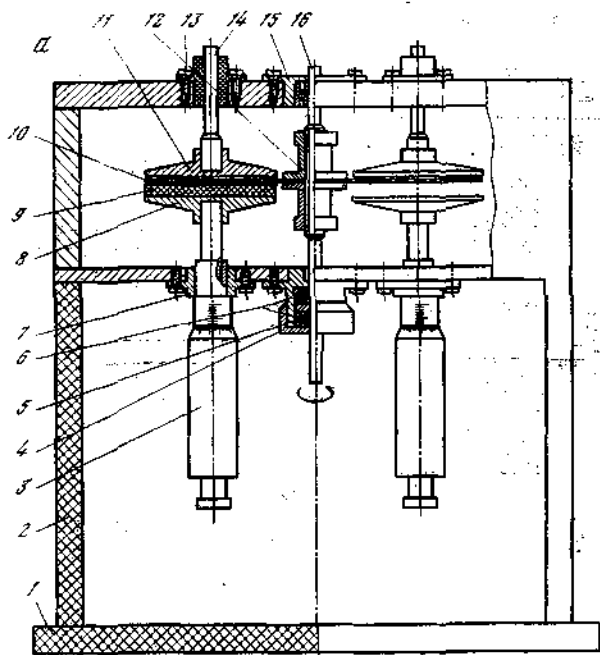
a — схематическое изображение: 1 — станина, 2 — основание, 3 — стойка, 4—5 — крепежные детали, 6 — кронштейн, 7 — гайка, 8 — экран, 9 — катушка соленоида из плексигласа, 10 — направляющая втулка, 11 и 14 — пружины, 12 — ограничительная гайка, 13 — цилиндр, 15 — подвижный электрод, 16 — электрет, 17 — неподвижный электрод, 18 — прокладка из плексигласа, 19 — стопорный винт, 20 — опорные ножки; b — внешний вид

a



6





При подаче на катушку электромагнита переменного напряжения стальной цилиндр 13 придет в колебание вследствие взаимодействия с переменным магнитным полем катушки. Частота колебаний будет равна удвоенной частоте переменного напряжения. Вместе со стержнем будет колебаться и верхний электрод 15. Сигнал снимается с нижнего электрода 17.

Удвоенная частота появляется потому, что стержень при любой полярности электромагнита будет втягиваться в катушку. Полярность же магнита за период изменения тока меняется дважды.

Прибор с вращающимся бисквитом. В ряде случаев удобно использовать прибор с вращающимся металлическим бисквитом, который изображен на рис. 62.

Металлический бисквит 10 изготавливается из тонкой стали. Вращение осуществляется электромотором.

Прибор имеет две пары симметричных электродов. Вторая пара служит для измерения знака заряда электрета.

3. Электростатическое взаимодействие в поле электрета

Поверхностный заряд электретов может быть измерен с использованием электростатического взаимодействия в поле электрета.

Смещение подвижного электрода в электрическом поле электрета. Как известно, между поверхностью электрета и закорачивающими его электродами действует сильное электрическое поле, а на электродах индуцируются заряды, противоположные зарядам электрета. Вследствие этого между электродами и электретом существует притяжение. Сила притяжения будет тем сильнее, чем больше заряд, индуцированный на электродах, т. е. чем больше заряд самого электрета и чем меньше величина зазора электрет—электрод (см. формулу (10.6)). Зная величину зазора и силу притяжения, можно определить заряд электрета.

Рис. 62. Прибор с вращающимся металлическим бисквитом для измерения заряда электретов

а — схематическое изображение:

1 и 2 — корпус, 3 — микрометр, 4, 6, 7, 12, 14, 15 — крепежные детали, 5 — подшипники, 8 и 11 — металлические электроды, 9 — электрет, 10 — металлический бисквит, 13 — втулка на плексигласе, 16 — ось вращения бисквита; б — внешний вид

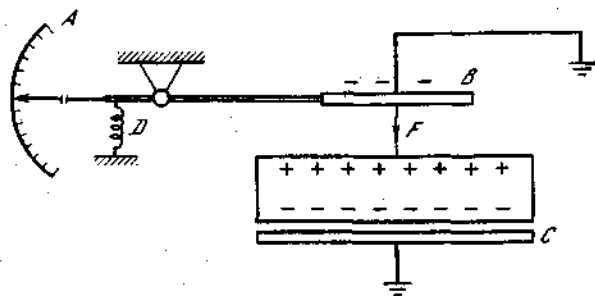


Рис. 63. Смещение подвижного электрода в поле электрета

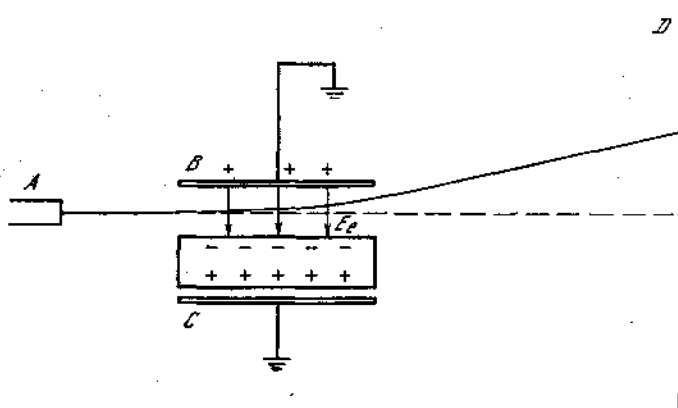


Рис. 64. Отклонение электронного пучка в поле электрета

На рис. 63 дано схематическое изображение установки для измерения заряда электрета по этому методу. Верхний электрод B делается подвижным. Он способен смещаться под действием силы притяжения F . Этому препятствует упругая пружина D . Система выбирается такой, чтобы отклонение электрода B от положения равновесия было пропорционально приложенной силе. Тогда для вычисления индуцированного заряда достаточно знать величину смещения электрода, которая определяется по шкале A .

Отклонение электронного пучка в поле электрета. Заряженная частица, попадая в зазор электрод—электрет, будет смещаться в электрическом поле электрета. Представим себе, что в пространство электрод—электрет направлен пучок электронов. Тогда он также должен отклоняться в поле электрета. Смещение будет тем больше, чем

сильнее поле электрета, т. е. чем меньше зазор электрет—электрод и чем больший путь проходит луч.

На рис. 64 схематически изображена установка с электретом для отклонения пучка электронов. Электронный пучок из электронной пушки *A* попадает в зазор электрет—электрод. Здесь на него начинает действовать сильное электрическое поле E_e , и луч попадает на экран *D* смещенным. Зная величину смещения и размеры системы электрет—электроды, можно легко определить заряд электрета.

4. Измерение дипольных моментов, метод фигур Лихтенберга и другие методы

Измерение дипольного момента. Электрет представляет собой диполь. Поэтому в однородном электрическом поле он будет испытывать вращающий момент. По углу закручивания нити, на которой подвешен электрет, можно определить дипольный момент $M = \sigma SL$ (S — площадь, L — толщина электрета, σ — заряд).

Впервые эффект взаимодействия подвешенного электрета с электрическим полем изучал А. Гемант (1940). Выше были описаны различные виды электретных электрометров, предложенные А. Гемантом (см. гл. VII, п. 3). Кросс и Харт (1964) считают, что этот метод лучше распространяется «подъемного электрода» (см. гл. XI, п. 1), так как здесь не происходит контактирования поверхности электрета с металлическими электродами. Приложение внешнего электрического поля сравнительно небольшой величины (порядка 100 В/см) не влияет на свойства электретов (рис. 65).

Метод фигур Лихтенберга. Поверхность электрета посыпается заряженным порошком или несколькими раз-

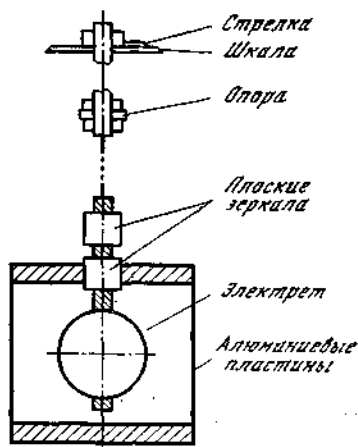


Рис. 65. Схема крутильных весов для измерения заряда электрета (по Кроссу и Харту, 1964)

личными порошками. При этом в зависимости от распределения заряда по поверхности электрета образуются области из порошков различного сорта, напоминающие известные фигуры Лихтенберга⁵. Этот метод удобен для анализа распределения заряда по поверхности, но не дает возможности точного количественного определения заряда.

Известны также другие методы измерения электретов, например с помощью зондов, вводимых в поле электрета, и др.

5. Метод термодеполяризации

Нагревая электрет, можно ускорить процесс изменения его заряда со временем и полностью деполаризовать. При этом во внешней цепи, соединяющей два электрода, между которыми находится электрет, потечет ток. Измеряя этот ток, можно определить величину остаточной поляризации и величину поверхностной плотности заряда. Об этом кратко сказано на с. 72. Теперь перейдем к более подробному рассмотрению этого вопроса.

Предположим, что процесс разрушения остаточной поляризации P электрета при нагревании описывается экспонентой, т. е. наблюдается так называемый монорелаксационный процесс:

$$P(t) = P(0) e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

При монорелаксационном процессе установление и разрушение релаксационной поляризации осуществляется частицами одного вида и характеризуется дефектами структуры одного типа. В то же время в согласии с формулой (1.2) остаточная поляризация численно равна поверхностной плотности связанного заряда: $P = \sigma_f$. При плотном контакте электродов с электретом заряд, индуцированный на электродах, численно равен заряду электрета: $\sigma_{\text{ind}} = \sigma_f$. Поэтому при изменении заряда электрета σ_f будет изменяться и заряд σ_{ind} , индуцированный на электродах, и во внешней цепи потечет ток j .

Так как плотность тока j равна изменению поверхно-

⁵ Фигуры Лихтенберга — пыльные фигуры, позволяющие обнаружить расположение электрических зарядов на твердом диэлектрике.

стой плотности заряда в единицу времени, то с точностью до знака будем иметь

$$j(t) = \frac{d\sigma_{\text{ind}}}{dt} = \frac{d\sigma_f(t)}{dt} = \frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(0)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (11.7)$$

Эта плотность тока и будет фиксироваться при нагревании электрета гальванометром, включенным в цепь, соединяющую два электрода.

Функция $j(t)$ имеет один максимум, которому соответствует вполне определенная температура T_m . Вычисляя площадь, заключенную между кривой тока $j(t)$ и осью времени, можно найти заряд электрета

$$\sigma_f = \int_0^{\infty} j(t) dt. \quad (11.8)$$

По своему геометрическому смыслу определенный интеграл есть площадь, заключенная между графиком функции $j(t)$ и осью t .

В общем случае ток термодеполяризации (ТДП) будет иметь столько максимумов, сколько имеется монорелаксационных процессов. Каждому молекулярному механизму релаксации соответствует свой максимум тока ТДП. При этом направление тока ТДП зависит от знака заряда. Например, для гетерозаряда ток ТДП имеет одно направление, а для гомозаряда — противоположное.

Как вычислить заряд электрета в общем случае? Надо суммировать все площади под кривыми с учетом знака тока ТДП. Если токи ТДП имеют противоположные направления, то соответствующие площади вычитаются.

6. Физический смысл поверхностной плотности заряда электретов σ

Основная величина, характеризующая свойства электретов, — это *поверхностная плотность заряда* σ . Какой же она имеет физический смысл?

В этой главе мы рассмотрели известные методы измерения заряда электретов. Все они, по сути дела, основаны на измерении величины поля электрета, а не его заряда. Обычно в поле электрета помещается металлический электрод и измеряется или величина индуцированного заряда, или ток, который возникает при изменении этого заряда. На этом основаны метод «подъемного электрода» и виб-

рационные методы. В других методах измеряются силы или моменты сил, возникающие при взаимодействии поля электрета с внешними полями. В методе термодеполяризации измеряется величина тока смещения, т. е. о заряде электрета судят по скорости изменения его поля.

В то же время электрическое поле электрета обусловлено как поверхностными, так и объемными зарядами. Поэтому, измеряя величину поля электрета или скорость изменения этого поля, определяя по этим характеристикам поверхностную плотность заряда σ , мы в действительности измеряем не «истинную» поверхностную плотность заряда, а некоторую «эффективную» величину.

В отличие от «истинной» поверхностной плотности заряда, которая определяет величину заряда, расположенного только на поверхности электрета, «эффективная» поверхностная плотность характеризует как величину поверхностного заряда, так и величину и распределение объемного заряда. «Эффективная» поверхностная плотность заряда эквивалентна разности потенциалов электрета U , которой иногда пользуются для описания свойств электретов:

$$U = \int_0^L E(x) dx = E_1 L = \frac{4\pi\sigma L}{\epsilon} = A\sigma.$$

Здесь L — толщина электрета, E_1 — усредненное внутреннее поле электрета, $A = 4\pi L/\epsilon$ — постоянный множитель.

В этой книге везде под поверхностной плотностью заряда электрета σ подразумевается «эффективное» значение этой величины.

ХИ. ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПРИРОДЫ ГЕТЕРО- И ГОМОЗАРЯДА ЭЛЕКТРЕТОВ

1. О методах исследования

Любой физический эксперимент, любая физическая теория в первую очередь должны быть направлены на то, чтобы познать сущность изучаемого явления на молекулярном уровне. Иными словами, чтобы объяснить наблюдаемое физическое явление, надо связать его с процессами,

протекающими «внутри» вещества, обусловленными движением атомов и молекул. Для этой цели ученые с помощью приборов измеряют величины, численно характеризующие изучаемое явление, так называемые макроскопические параметры, а затем связывают их с известными, измеренными другими методами, молекулярными характеристиками веществ.

Задача исследования электретного состояния заключается в том, чтобы по внешним проявлениям электретного эффекта попытаться разобраться в том, что же делается «внутри» электрета, т. е. как должны вести себя атомы и молекулы, из которых построен электрет, какова должна быть структура вещества и какие она должна иметь дефекты, чтобы диэлектрик стал электретом.

Какие же величины, характеризующие электретное состояние, можно измерить с помощью определенных приборов? Это прежде всего заряды электрета и вызываемое ими электрическое поле. Затем токи деполяризации, протекающие во внешней цепи при разрушении электретного состояния. Можно сказать, что ток термодеполяризации является своеобразным «откликом» электрета на воздействие температуры, т. е. на нагревание электрета. Есть еще ряд «откликов» электрета на внешние воздействия. Например, при разрушении электрета возникают шумы типа шумов Баркгаузена⁶, у электретов обнаружен пьезоэффект — своеобразный «отклик» электрета на механическую нагрузку. Ряд свойств диэлектриков, из которых получены электреты, изменяется после электретирования. Это также может дать дополнительные сведения о физической природе электретного состояния.

Посмотрим, как перечисленные выше «внешние» проявления электретного эффекта позволяют судить о молекулярной природе электретных зарядов.

2. Зависимость заряда электретов от времени после поляризации

Измеряя в течение длительного времени после поляризации заряды электретов, можно получить ценные сведения

⁶ Г. Баркгаузен в 1919 г. обнаружил, что при очень медленном намагничивании ферромагнитного образца в телефоне, соединенном с катушкой, охватывающей образец, слышен шум, а иногда и отдельные щелчки.

о физической природе тех процессов, которые обуславливают электретное состояние. Что же может дать зависимость эффективного поверхностного заряда σ от времени t после поляризации?

Выше (гл. II, п. 2) уже говорилось, что каждый молекулярный процесс, ведущий к установлению релаксационной поляризации, протекает по экспоненциальному закону. Это же относится к молекулярным процессам, ответственным за разрушение остаточной релаксационной поляризации. В то же время эффективный поверхностный заряд электрета обусловлен всеми поляризационными и свободными зарядами, релаксирующими каждый в отдельности по экспоненциальным законам со своим временем релаксации. Зависимость σ от t может быть представлена в виде суммы экспонент.

Имея экспериментальную кривую зависимости σ от t , можно попытаться определить, из какого числа и каких экспонент она состоит. Для этой цели строят зависимость $\ln \sigma$ от t и выделяют на этой кривой прямолинейные участки. Каждый прямолинейный участок отвечает экспоненте. Особенно интересен последний прямолинейный участок, соответствующий долгому хранению электрета. В этом случае все быстро релаксирующие процессы закончились и остался только один процесс, характеризующий долго сохраняющееся электретное состояние.

Рассмотрим более подробно этот случай. Временная зависимость σ определяется формулой

$$\sigma(t) = \sigma(0) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (12.1)$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln \sigma(t) = \ln \sigma(0) - \frac{t}{\tau}. \quad (12.2)$$

Мы видим, что зависимость $\ln \sigma$ от t имеет вид прямой, а угол ее наклона определяет τ (точнее, $1/\tau$).

Таким образом, можно определить время релаксации τ долго сохраняющейся остаточной поляризации, которое определяет время жизни электрета. Особенно интересные данные можно получить, если эксперимент проводить при разных температурах. Тогда можно найти зависимость τ от температуры T .

Температурная зависимость τ , в свою очередь, позволяет определить энергию активации (глубину потенциальной ямы, величину уровня захвата), характеризующую рассматриваемый релаксационный процесс. Действительно, в согласии с формулой (2.3)

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{u}{kT}} \quad (12.3)$$

и

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{u}{kT}. \quad (12.4)$$

Строя зависимость $\ln \tau$ от $1/T$, можно из наклона прямой определить энергию активации u .

Знание времени релаксации, энергии активации и структуры вещества дает возможность судить о природе молекулярного механизма, ответственного за электретное состояние.

Измерение зависимости σ от времени t после поляризации при повышенных температурах особенно интересно в тех случаях, когда электрет имеет большое время жизни, так что при комнатной температуре «долгоживущую экспоненту» определить трудно.

Строя зависимость $\ln \tau$ от $1/T$ при повышенных температурах и экстраполируя прямую к комнатной температуре, можно определить время релаксации при комнатной температуре $\tau_{20^\circ \text{C}}$, т. е. определить время жизни электрета. Таким способом американские ученые Перлман, Ридик, Сеслер и Вест (1966—1968) рассчитали, что время жизни полимерных пленочных электретов из фторопласта-4 превышает сто лет, а из поликарбоната составляет примерно 1000 лет.

3. Токи термодеполяризации электретов

Еще более ценные сведения о молекулярных механизмах гетеро- и гомозаряда можно получить с помощью токов термодеполяризации (ТДП). Немецкие физики Гретцингер и Креч (1936) впервые установили основные закономерности явления термодеполяризации. Б. Гросс (1944—1949) применил метод ТДП для исследования электретного эффекта в карнаубском воске, а А. Н. Губкин (1961—1962) — при исследовании электретов из керамических диэлектриков. Американский физик Буччи ис-

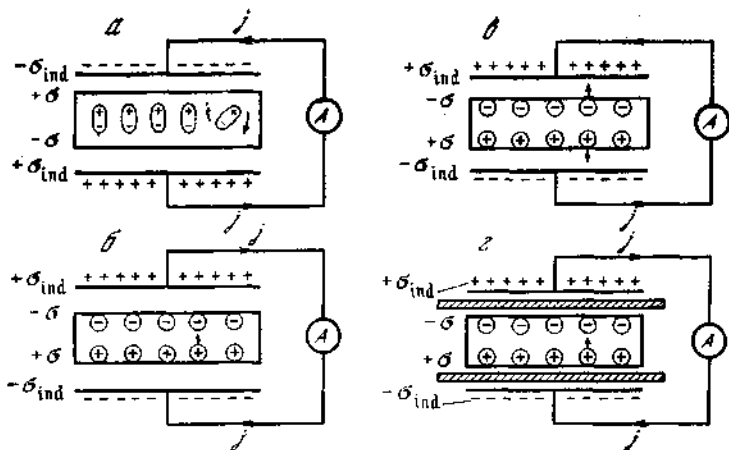


Рис. 66. Направление тока ТДП при разрушении гетерозаряда (а), при разрушении гомозаряда через объем образца (б) и с выходом на электроды (-с), при термодеполяризации гомоэлектрета с прокладками (с)

пользовал метод ТДП для анализа ионных релаксационных процессов.

Суть метода ТДП была изложена в главе XI, п. 5. Там отмечалось, что каждому релаксационному процессу соответствует максимум тока ТДП. Таким образом, нагревая равномерно кристалл и измеряя ток ТДП, можно по числу максимумов тока определить число релаксационных механизмов, ответственных за электретное состояние.

При этом можно также судить о том, какой остаточной поляризации соответствует данный процесс. Ток ТДП имеет разное направление при разрушении внутренней остаточной поляризации (гетерозаряда) и «внешней» остаточной поляризации (связанного гомозаряда) (рис. 66, 67). Обычно гетерозаряд не способен выходить на электроды при термодеполяризации. Поэтому ток смещения, который наблюдается при разрушении гетерозаряда, по своему направлению противоположен полярности электрета (рис. 66, а). Гомозаряд обычно разряжается через объем образца. При этом ток ТДП имеет противоположное направление (рис. 66, б). Если же гомозаряд выходит на электроды при термодеполяризации, то ток ТДП имеет то же самое направление, что и ток, обусловленный разрушением гетерозаряда (рис. 66, в). Однако, применяя

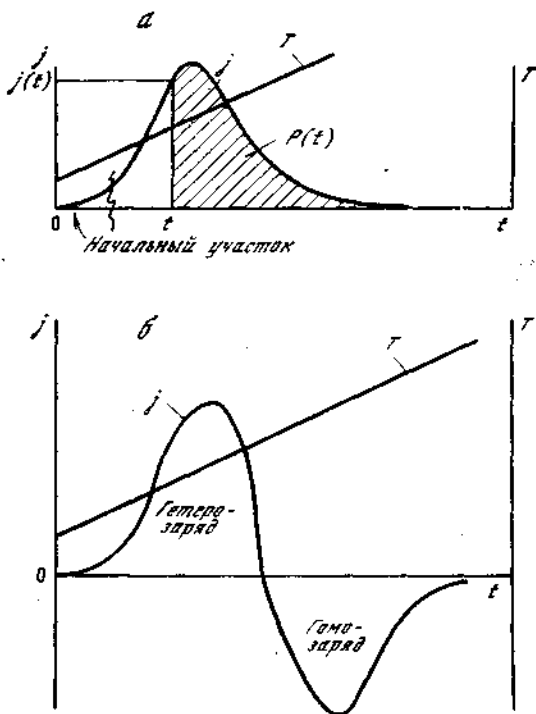


Рис. 67. Зависимость тока ТДП от времени и температуры при разрушении гетерозаряда (а) и гетеро- и гомозаряда (б)

диэлектрические прокладки в промежутке электрет — электроды, можно изменить направление тока (рис. 66, а).

Метод токов ТДП позволяет определить основные параметры, характеризующие релаксационный процесс. В этом его основная ценность. Расскажем, как это можно сделать.

Рассмотрим график плотности тока термодеполяризации $j(t)$, изображенный на рис. 67. Этому графику соответствует аналитическая зависимость $j(t)$, представленная формулой (11.7). Предположим, что мы только что начали измерять ток ТДП. Тогда множитель $e^{-\frac{t}{\tau}} \approx 1$. В результате из (11.7) и (12.3) получим, что при малых t :

$$j(t) = \frac{P(0)}{\tau_0} e^{-\frac{u}{kT}}. \quad (12.5)$$

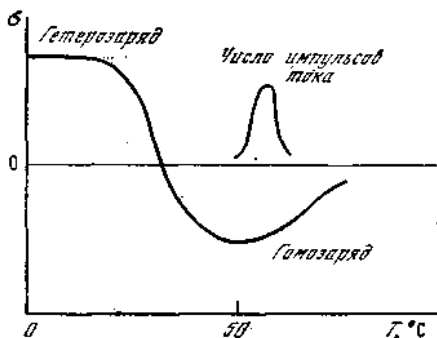


Рис. 68. Зависимость заряда и числа импульсов тока (шумов) от температуры для висковых электретов (по Койяма и Като, 1951—1952)

Логарифмируя выражение (12.5), найдем

$$\ln j(t) = \ln \frac{P(0)}{\tau_0} - \frac{u}{kT} \quad (12.6)$$

Зная экспериментальные значения тока ТДП в начале измерения и температуру, которой они соответствуют, можно построить график зависимости $\ln j(t)$ от $1/T$. Он имеет вид прямой линии. По углу наклона этой прямой определяют энергию активации u .

Методом ТДП легко найти также время релаксации τ . Воспользуемся формулой (2.2) и запишем выражение (11.7) для тока ТДП следующим образом:

$$j(t) = \frac{P(t)}{\tau} \quad (12.7)$$

Но в то же время $P(t) = \int_0^t j(t) dt$. Это легко получить из формулы (11.8), которая определяет полную поляризацию или полный поляризационный заряд электрета. Если проинтегрировать ток по времени не от 0 до ∞ , а от некоторого времени t до ∞ , то этот интеграл будет равен части площади, заключенной между кривой $j(t)$ и осью времени (рис. 67, а), т. е. будет равен оставшейся части поляризационного заряда.

Таким образом, измеряя часть площади (заштрихована на рис. 67, а) и деля ее на величину тока $j(t)$ в момент времени t , найдем τ :

$$\tau = \frac{P(t)}{i(t)} = \frac{\int i(t) dt}{i(t)} \quad (12.8)$$

Итак, методом ТДП можно определить вид остаточной поляризации электретов, число релаксационных механизмов, обуславливающих эту остаточную поляризацию, время релаксации молекулярных процессов и их энергии активации. Наряду со знанием структуры вещества электрета эти данные позволяют судить о молекулярной природе электретного эффекта.

4. Шумы при разрушении электретов

Впервые о шумах в разрушающихся электретах типа шумов Баркгаузена упоминается в обзорной статье английского физика Гутмана в 1948 г. В 1951—1952 гг. японские ученые Койяма и Като обнаружили импульсы тока во внешней цепи, соединяющей электроды, при нагревании электрета из смеси карнаубского воска (50%) и канифоли (50%). Одновременно измерялся заряд электрета. Заряд электрета при термодеполяризации менял свой знак, наблюдался переход от гетерозаряда к гомозаряду. Сначала разрушался гетерозаряд, а потом гомозаряд. Шумы возникали тогда, когда разрушался гомозаряд (рис. 68).

На основании этих данных авторы делают вывод, что шумы обусловлены пробоями воздуха в промежутках электрет — электроды; именно так происходит образование и, следовательно, разрушение гомозаряда по Гроссу (см. гл. VI, п. 4). Этот же вывод сделан в более поздней статье Като (1955).

К противоположному выводу пришли американские физики Бауман и Виземан (1955). Они специально определяли, с чем связаны шумы у электретов из карнаубского воска и винилацетата — с разрушением объемного гетерозаряда или поверхностного гомозаряда. Для этой цели они с помощью кратковременного приложения электрического поля при комнатной температуре получали электреты с одним гомозарядом. При разрушении таких гомоэлектретов шумов не наблюдалось. В то же время у обычных термоэлектретов из указанных диэлектриков шумы не исчезали и в том случае, если у них сошлифовать

поверхностный слой, т. е. удалить гомозаряд. Шумы не исчезали и тогда, когда электроды приклеивались или наносились распылением алюминия на поверхность готового электрета, т. е. если уничтожался воздушный зазор между электродами и электретом.

На основании этих опытов авторы делают вывод, что шумы в электретах обусловлены разрушением гетерозаряда.

К сожалению, насколько нам известно, дальнейших исследований в этом направлении не проводилось. Это досадно, так как импульсы тока при разрушении электретов, возможно, связаны с дезориентацией диполей, квазидиполей и дипольных комплексов. Шумы — это своеобразный отклик «замороженных» микрочастиц электрета на внешнее воздействие — нагревание диэлектрика. Пренебрегать этим окошечком в микромир никак нельзя.

5. Пьезоэффект в электретах

Впервые Адамс (1927) указал, что у электретов должен наблюдаться пьезоэффект, обусловленный наличием «внутренней» остаточной поляризации (гл. V, п. 4 и гл. VI, п. 2). Позднее этот вопрос изучался рядом ученых. Однако наблюдавшиеся иногда отклонения гальванометра при воздействии механической нагрузки на электрет не получили четкого объяснения.

А. Н. Губкин и В. С. Сорокин (1960) рассмотрели систему электрет — электроды и показали, что электреты могут обладать пьезоэффектом. Действительно, величина индуцированного на электродах заряда зависит от параметров электрета (заряд электрета, его толщина и диэлектрическая проницаемость) и величины зазора (формула 10.6). Поэтому если при наложении на электрет механической нагрузки изменяется какой-либо из этих параметров или зазор между поверхностью электрета и электродом, то индуцированный заряд будет также изменяться, а это вызовет появление на электродах свободного заряда, который может стечь в цепь, соединяющую электроды.

Опыт показал следующее. При наложении механической нагрузки у большинства электретов наблюдаются явления, напоминающие пьезоэффект. Так, заряды, возникшие при нагрузке, имеют одну полярность, а при разгрузке — противоположную. Однако это вызвано не из-

менением заряда электрета, а изменением воздушного заряда.

Правда, у одного из керамических электретов (титанат стронция — висмута) было обнаружено отклонение гальванометра и в этом случае. Это говорит о том, что здесь эффект происходит за счет изменения заряда электрета. Расчет показал, что при наложении нагрузки меняется величина «внутренней» остаточной поляризации.

В последнее время пьезоэффект обнаружен у ряда полимерных электретов⁷.

Так, в работах Н. М. Кочаряна и Х. Б. Пачаджяна (1963—1968) исследован пьезоэффект у большой группы полярных полимеров (полиметилметакрилат, поливинилхлорид, поликарбонат и др.). Авторы делают вывод, что пьезоэффект обусловлен дипольной остаточной поляризацией, причем для получения значительного пьезоэффекта полимер должен содержать в своем составе полярные группы, небольшие по размеру, но с большим дипольным моментом.

В других работах высказываются предположения, что пьезоэффект в полимерных электретах может быть вызван объемным зарядом, в поле которого ориентированы спонтанно поляризованные кристаллиты, а также может возникать и в тех случаях, когда полимер не имеет «замороженной» дипольной поляризации, но у него есть инжектированный гомозаряд.

Таким образом, можно предположить, что пьезоэффект наблюдается, по-видимому, у всех электретов. Это связано с тем, что все электреты представляют собой макродиполи вследствие наличия у них внутренней или «внешней» (инжектированного заряда) остаточной поляризации. Изучая пьезоэффект, можно получить ценные сведения о молекулярной природе гетеро- и гомозаряда электретов.

6. Изменение физических свойств вещества после электретирования

Внутри электрета действует сильное электрическое поле. Даже если электрет закорочен, т. е. его среднее внутрен-

⁷ Пьезоэффект в полимерных электретах весьма подробно рассмотрен в монографии Г. А. Лушейкина «Полимерные электреты» (М., «Химия», 1976).

нее поле равно нулю, то все равно останутся не равные нулю локальные поля, обусловленные неравномерностью в распределении поляризации и объемного заряда.

В связи с этим электретирированное вещество приобретает анизотропные свойства, т. е. физические свойства вещества в том направлении, к какому действовало поле при поляризации, отличаются от его свойств в перпендикулярных направлениях. Величины, характеризующие электрические свойства вещества, такие, например, как показатель преломления видимого света, диэлектрическая проницаемость и др., должны измениться после электретирирования.

Многие ученые пытались обнаружить это явление.

В ряде работ действительно была обнаружена анизотропия и изменение электрических свойств у некоторых поляризованных аморфных полимеров. Так, в работе К. В. Филипповой (1958) обнаружена оптическая анизотропия у полиметилметакрилата (ПММА), в работах болгарских ученых Василева, Людсканова, Мирчева и др. (1963—1965) обнаружено небольшое изменение показателя преломления и оптическая анизотропия у ПММА, а также небольшое изменение диэлектрической проницаемости у поливинилхлорида (ПВХ). Авторы связывают анизотропные свойства с ориентацией участков полимерной цепи.

В некоторых работах получены противоречивые результаты. Так, например, немецкий физик Викстрем (1954) не обнаружил никакого изменения емкости у поляризованных восковых образцов. Годом позже индийские ученые Чаттерджи и Бхадра наблюдали громадное (в 1000 раз) временное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ . А. Н. Губкин и Г. И. Сканиви (1958) не нашли никакого изменения ϵ у керамических электретов из титаната кальция и титаната стронция по сравнению с неполяризованными контрольными образцами, а Н. П. Богородицкий (1965) указывал, что в электретах из титаната кальция имеется анизотропия, обусловленная внутренним полем электрета, которое, в свою очередь, вызвано захваченным гомозарядом.

В ряде работ (Чаттерджи и Сатрадхар, 1955; Ф. И. Половиков, В. В. Волчацкая, 1963) наблюдалось изменение магнитной восприимчивости χ_m после электретирирования вещества.

Немецкий ученый Гретцингер (1936) обнаружил аномальное увеличение теплопроводности в направлении поляризации у воскообразных электретов. Однако позднее польские ученые Гомулживер и др. (1967) не обнаружили анизотропии теплопроводности у электретов из карнаубского воска.

7. Специальные исследования гомозаряда электретов

Для проверки своей гипотезы о том, что гомозаряд электретов образуется вследствие пробоев воздушных промежутков между поверхностями электрета и электродами, Б. Гросс в 1950 г. предпринял обширное исследование. Он наблюдал, как изменяется заряд на электродах, между которыми помещен неполярный диэлектрик полистирол, при изменении внешнего напряжения U . У полистирола образуется гомозаряд за счет инжекции заряда извне. Анализ многочисленных зависимостей σ от U , которые имели вид петель гистерезиса, убедительно доказал, что действительно гомозаряд образуется за счет пробоев воздуха в зазорах электрет—электроды.

Немецкий физик Балдус (1954) изготавливал электреты из нафталина путем поляризации со стеклянными прокладками в зазорах электрет—электроды и без них. В первом случае гомозаряд не наблюдался, были получены гетероэлектреты. Во втором случае электрет имел обычные свойства. Как считает Балдус, при наличии прокладки пробой воздуха в зазорах электрет—электроды не происходит и гомозаряд не образуется.

Весьма простое и изящное доказательство того, что возникновение гомозаряда связано с пробоем воздуха в зазорах электрет—электроды, дали американские физики Виземан и Фистер (1957). Они провели поляризацию образцов из карнаубского воска в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.). При этом гомозаряд не возникал, электрет имел только гетерозаряд.

Немецкие физики Колкер и Линде (1959) заряжали поверхность электретов из смеси карнаубского воска (80%) и пчелиного воска (20%), а также из парафина с помощью коронного разряда. Факт, что этим способом можно изготовить гомоэлектрет даже из такого неполярного (неэлектретного) материала, как парафин, служит, по мне-

нию авторов, доказательством, что гомозаряд обусловлен пробоями воздушного промежутка.

Н. П. Богородицкий с сотрудниками (1964) наблюдали окрашивание керамики в электрическом поле, а это явление, в свою очередь, неразрывно связано с инъекцией зарядов.

8. О молекулярных механизмах образования гетеро- и гомозаряда электретов

Выше в этой главе рассмотрены основные методы, которые используются для исследования молекулярной природы гетеро- и гомозарядов электретов, а также приведены некоторые результаты, полученные этими методами. Экспериментальных данных о молекулярных механизмах гетеро- и гомозаряда явно недостаточно. Однако, несмотря на это, можно сделать некоторые общие выводы и даже попытаться высказать суждение о молекулярных процессах в электретах.

Напомним еще раз, что одной малой проводимостью материала нельзя объяснить электретное состояние. Определяющую роль в электретном эффекте играет «внутренняя» (гетерозаряд) и «внешняя» (захваченный гомозаряд) остаточные поляризации.

Обычная, или «внутренняя», остаточная поляризация возникает за счет ориентации и последующего закрепления диполей или дипольных комплексов, а также смещения зарядов вблизи дефектов из одной потенциальной ямы в другую (ориентация квазидиполей) и миграции зарядов к электродам с закреплением их на уровнях захвата.

Главным механизмом в образовании гомозаряда являются пробои воздушного промежутка электрет—электроды во время поляризации. Это убедительно показано в п. 7 этой главы. Гомозаряд может быть как свободным, так и связанным. Отличие между ними заключается в том, что свободный гомозаряд может участвовать в омической проводимости диэлектрика при комнатной температуре, а связанный нет. Гомозаряд, захваченный глубокими поверхностными ловушками, мы отнесли к «внешней» остаточной поляризации. Если во время поляризации гомозаряд вообще не образуется, то уже у готового электрета свободные заряды могут накапливаться у поверхностей

электрета вследствие омической проводимости во внутреннем поле и создавать гомозаряд.

Это общие сведения о физической природе гетеро- и гомозаряда. Для того чтобы дать более конкретную молекулярную картину электретного состояния, надо ответить на ряд вопросов. Например, необходимо знать, сколько молекулярных механизмов ответственны за образование «внутренней» и «внешней» остаточной поляризации, какие частицы (электроны, ионы, диполи) участвуют в этих процессах, какова природа тех дефектов, на которых осуществляется захват частиц и т. д.

В настоящее время работа в этом направлении проводится, и уже имеется ряд суждений о молекулярной природе гетеро- и гомозаряда электретов. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в следующей главе при обсуждении электретных свойств различных диэлектриков.

9. Физическая природа гетерозаряда фотоэлектретов (теория фотоэлектретов)

До сих пор мы касались исключительно термоэлектретов. А как же обстоит дело с теорией фотоэлектретов? Работы советских физиков В. М. Фридкина, Э. И. Адировича и И. С. Желудева [4] внесли определенную ясность в вопрос о механизме образования фотоэлектретного состояния. Предполагают, что процесс образования фотоэлектретов происходит следующим образом.

Под действием света электрон отрывается от атома кристаллической решетки, смещается под действием сильного электрического поля, а затем захватывается одним из дефектов структуры (например, атомом примеси), которые всегда имеются в кристалле. За счет такого смещения зарядов в диэлектрике возникает поляризация. Время сохранения поляризации зависит от того, насколько прочно «прилипают» электроны к атомам примеси.

Однако со временем тепловое движение будет отрывать электроны от атомов примеси, а внутреннее поле — смещать их в обратном направлении. Поляризация постепенно исчезает, и фотоэлектрет деполяризуется.

На свету все это произойдет почти мгновенно, так как свет сразу же «выбьет» электроны из ловушек. Поэтому фотоэлектретные сохраняют свои заряды только в темноте.

ХИИ. ЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ У РАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

1. Электреты из воскообразных диэлектриков и смол

Общие сведения о физических свойствах восков и смол.

Наибольшее число работ посвящено электретам, изготовленным из воскообразных диэлектриков, а также из их смесей со смолами, в частности с канифолью. Воски — вещества животного и растительного происхождения, состоящие главным образом из сложных эфиров высших жирных кислот и высших одноатомных, реже — двухатомных спиртов. Состав восков очень сложен и выяснен еще не полностью. Воски различного происхождения и состава близки по своим физическим свойствам. Все они представляют собой поликристаллические вещества, содержащие, помимо кристаллической фазы, аморфную прослойку. Воски пластичны, легкоплавки, не смачиваются водой, водонепроницаемы, имеют малую электропроводность.

Природные смолы — вещества, выделяемые растениями. Большинство смол — аморфные вещества. Они имеют сложный состав и содержат химические соединения различных классов.

Для изготовления электретов применяются воски: карнаубский воск, пчелиный воск, церезин, парафин и смолы: канифоль, шеллак.

Электреты из карнаубского воска, канифоли, пчелиного воска, парафина и их смесей. Для изготовления электретов чаще всего используется не чистый карнаубский воск, а смесь его с канифолью или с канифолью и пчелиным воском. В большинстве работ обнаружен переход первоначального гетерозаряда в гомозаряд. Имеется указание, что поведение поверхностного заряда электрета со временем, в частности наличие или отсутствие перехода от гетеро- к гомозаряду, зависит от сорта карнаубского воска. Добавление канифоли, по-видимому, способствует обращению знака заряда, так как электреты из чистой канифоли обладают быстро спадающим гетерозарядом.

Расплавление воска при поляризации совсем не обязательно, можно заранее изготовить восковые образцы в виде плоских дисков, например, заливая расплавленный

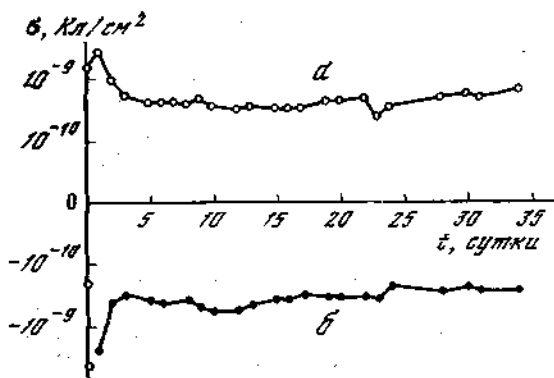


Рис. 69. Зависимость заряда от времени после поляризации для незакороченных электретов из карнаубского воска (по Губкину и Мадонашвили, 1962): а — сторона электрета, прилетающая к плюсу поляризующего напряжения, б — к минусу

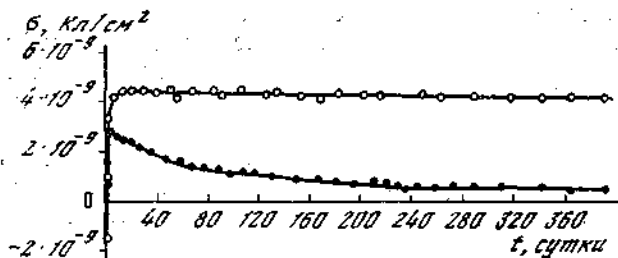


Рис. 70. Зависимость заряда от времени после поляризации для закороченных электретов из карнаубского воска, хранящихся при разной относительной влажности воздуха (по Губкину и Мадонашвили, 1962):

кружки \circ — над пентаксидом, кружки \bullet — при влажности 35%

воск в специальные формы, а затем уже провести обычным способом поляризацию. При этом твердые восковые диски нагреваются до температуры ниже точки плавления.

На рис. 69 и 70 приведены зависимости заряда σ от времени после поляризации для электретов, изготовленных из чистого карнаубского воска. Рис. 69 относится к электретам, хранящимся в незакороченном состоянии. Видно, что величина начального заряда у незакороченных электретов спадает со временем быстрее, так что установившийся заряд меньше, чем у закороченных электретов. Этот факт находится в согласии с результатами других

работ. Как незакороченные, так и закороченные электреты показывают обращение знака заряда (в этих опытах $E_{\text{п}} = 11,4 \text{ кВ/см}$). Время обращения колебалось от 4 мин до 1,5 ч. Большая величина заряда наблюдается у электретов, хранящихся при малой относительной влажности воздуха (над пентаксидом). Стабильность заряда при этом также возрастает.

Экспериментальные данные об электретах из равных частей карнаубского воска и канифоли изучались Тиссеном, Винкелем и Германом (1936). Было показано, что при $E_{\text{п}} < 8-10 \text{ кВ/см}$ сразу после поляризации наблюдается гетерозаряд ($\sigma = 2 \cdot 10^{-9} - 3,3 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$), который за 10—20 суток спадает в два раза, после чего в течение 6 месяцев остается постоянным. У электретов, заполяризованных в поле $E_{\text{п}} > 8-10 \text{ кВ/см}$, сразу же после поляризации также наблюдается гетерозаряд, но через несколько суток он спадает и превращается в гомозаряд, который в течение двух месяцев не меняется.

Электреты из смеси карнаубского воска, канифоли и небольшого количества пчелиного воска изучались во многих работах. Так, Ю. Я. Янсон (1958), утверждает, что электрет с наилучшими свойствами получается из смеси 40% карнаубского воска, 40% канифоли и 20% пчелиного воска. По своим свойствам эти электреты не отличаются от описанных выше. Получены также стабильные электреты из парафина, который не обладает электретными свойствами, с добавкой чистого карнаубского воска или из смеси парафина с канифолью и пчелиным воском.

Паджет (1949) показал, что рентгенограмма смеси карнаубского воска и канифоли представляет собой простое наложение двух дифракционных картин от воска и канифоли.

Изучались также электреты из чистого пчелиного воска и смеси пчелиного воска с канифолью. В частности, показано, что с ростом содержания канифоли в смеси увеличивается время перехода от гетерозаряда к гомозаряду. Это связано, по-видимому, с тем, что канифоль увеличивает ионную проводимость смеси (см. гл. VIII, п. 3).

Электретный эффект в парафине исследовался в ряде работ. Было обнаружено, что только после прогрева в расплавленном состоянии при температуре $80-85^\circ \text{C}$ образцы парафина после поляризации приобретают очень слабый гомозаряд, который исчезает в течение 15 мин.

Если расплавленный воск находится при более низких температурах, то после поляризации электретные свойства не проявляются. Наличие слабого гомозаряда в перегретом парафине объясняется окислением воска.

Электреты из шеллака. Пури были описаны (1963) электреты, изготовленные из шеллака — полярной смолы. Температура поляризации менялась от комнатной до 90°C , напряженность поляризующего поля составляла 10 кВ/см . Временные зависимости σ для электретов из шеллака мало отличаются от соответствующих зависимостей для электретов из карнаубского воска и его смесей. Особенностью шеллаковых электретов является быстрый переход от гетеро- к гомозаряду, причем время перехода зависит от температуры поляризации: чем выше температура, тем скорее происходит обращение знака заряда. При высоких температурах образуются электреты с гомозарядом.

О физической природе электретного эффекта в карнаубском воске. Воскообразные диэлектрики имеют весьма малую проводимость ($\gamma \approx 10^{-18} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Поэтому возникает вопрос, не может ли их электретное состояние возникнуть следующим образом: при поляризации в нагретом состоянии заряженные частицы сравнительно быстро смещаются к электродам, при охлаждении диэлектрика (в присутствии поляризующего поля) проводимость резко уменьшается и заряженные частицы остаются в смещенном состоянии.

Для решения этой задачи А. Н. Губкин и Б. Н. Мацинашвили (1962) проводили поляризацию и деполяризацию образцов из карнаубского воска с одновременным измерением их поверхностного заряда [16]. В результате было показано, что во всех случаях, помимо тока, обусловленного смещением зарядов, так называемого абсорбционного тока, наблюдается ток термодеполяризации, связанный с устойчивой «внутренней» остаточной поляризацией. Абсорбционные заряды, вызванные обычной проводимостью, неустойчивы. После их разрушения поверхностный заряд несколько уменьшается, но остается достаточно большим и исчезает только после разрушения остаточной поляризации.

Для проверки устойчивости «внутренней» остаточной поляризации и ее связи с поверхностным зарядом электреты из карнаубского воска с установившимся гомозарядом деполяризовались через 9 месяцев после изготовления.

При этом было обнаружено, что величина «внутренней» остаточной поляризации почти не изменилась, поверхностный заряд, обратный по своему знаку поляризационным зарядам, исчезал только после разрушения остаточной поляризации.

Таким образом, в электретном эффекте карнаубского воска определяющую роль играет «внутренняя» остаточная поляризация. Высказываются предположения, что она главным образом связана с ориентацией диполей и миграцией ионов.

2. Электреты из полимеров и полимерных пленок

В настоящее время на электретный эффект изучены многие высокомолекулярные соединения: полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас), поливинилхлорид (полихлорвинил), полистирол (стирофлекс), полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт-4), полиэтилентерефталат (лавсан, майлар), поликарбонат (дифлон) и др. Из некоторых этих веществ получены стабильные электреты.

Краткая характеристика полимерных диэлектриков. Все высокомолекулярные соединения состоят из длинных цепочечных молекул, связанных друг с другом силами Ван-дер-Ваальса. Наиболее характерна зигзагообразная форма макромолекул. Отдельные звенья макромолекул могут вращаться относительно друг друга. При больших температурах макромолекула клубкообразно закручивается. Полимеры могут быть аморфными (беспорядочное состояние или ориентированное) и кристаллическими. При низких температурах полимер находится в стеклообразном состоянии (если он аморфный), с повышением температуры, при так называемой температуре стеклования (T_g), полимер переходит в пластическое состояние. Кристаллический полимер при повышении температуры также переходит в пластическое аморфное состояние.

В зависимости от температуры в электрическом поле приобретают возможность ориентироваться те или иные отдельные части макромолекулы, если они обладают дипольным моментом. По мере повышения температуры способность к ориентации приобретают: боковые группы (радикалы), затем 2—4 атома относительно оси молекулы, после этого сегменты длиной 50—100 атомов (это со-

ответствует температуре стеклования) и, наконец, вся макромолекула.

Электреты из полиметилметакрилата, поливинилхлорида и других полярных полимеров. Начало широкому исследованию электретных свойств полимеров положили американские ученые Видер и Кауфман в 1953 г. Они впервые показали, что образцы из полиметилметакрилата (ПММА) после поляризации при $T_p > T_c$ ($T_p = 150^\circ \text{C}$, $T_c = 99-111^\circ \text{C}$) приобретают устойчивые электретные заряды (если $E_p = 6 \text{ кВ/см}$ — гетерозаряд, если $E_p = 35 \text{ кВ/см}$ — гомозаряд, при $E_p = 20-25 \text{ кВ/см}$ первоначальный гетерозаряд переходит в гомозаряд). Видер и Кауфман рассчитали плотность абсорбционного заряда (гетерозаряда), запасенного во время поляризации, которая составила $5 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/см}^2$.

Для того чтобы сравнить временные зависимости электретных зарядов и зарядов неэлектретного происхождения, Видер и Кауфман поместили диск из полиметилметакрилата на 5 мин в поле $E_p = 53 \text{ кВ/см}$, температура при этом не повышалась. Образец приобрел гомозаряд, который оказался весьма нестабильным во времени.

В дальнейшем электреты из ПММА изучались во многих работах.

В работе Миллера (1966) обнаружено, что лучшими условиями для приготовления электретов из ПММА являются: выдержка при температуре 140°C в течение 30 мин и затем быстрое охлаждение. Миллер обобщает этот вывод (проведя опыт с полистиролом и другими полимерами) и пишет, что оптимальной температурой формирования электретов из аморфных полимеров является температура на $35-45^\circ \text{C}$ выше, чем T_c . Миллер показывает также, что введение ионных добавок и примесей увеличивает заряд полимерных электретов.

А. Н. Губкин и В. А. Оглоблин (1969) подробно исследовали электретные свойства ПММА в зависимости от условий поляризации.

Все результаты этой работы можно свести к рис. 71, на котором изображены зависимости поверхностной плотности заряда σ от поляризующего поля E_p и температуры поляризации T_p . Величина заряда приведена для той стороны электрета, которая была обращена к катоду при поляризации. Таким образом, если σ положительна, электрет имеет гетерозаряд, отрицательна — гомозаряд. На

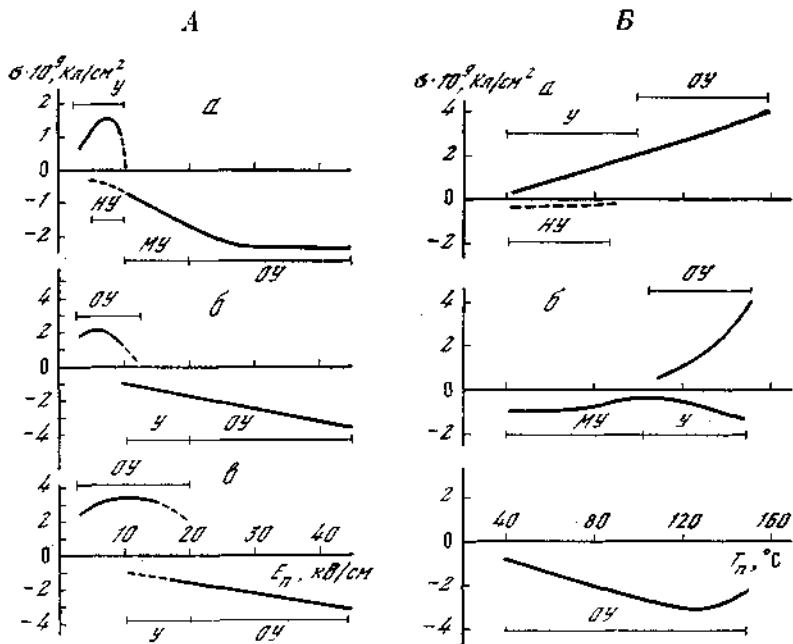


Рис. 71. Зависимость заряда электретов из полиметилметакрилата от напряженности поляризующего поля при разной температуре поляризации (А) (а — $T_p < 100^\circ \text{C}$, б — $T_p = 100-130^\circ \text{C}$, е — $T_p > 130^\circ \text{C}$) и от температуры поляризации при разной напряженности поляризующего поля (В) (а — $E_p < 10 \text{ кВ/см}$, б — $E_p = 10-20 \text{ кВ/см}$, е — $E_p > 20 \text{ кВ/см}$) (по Губкину и Оглоблину, 1969)

рис. 71 НУ обозначает неустойчивые электреты (время жизни $t_0 < 10$ сут), МУ — малоустойчивые ($t_0 = 10-30$ сут), У — устойчивые ($t_0 = 30-360$ сут), ОУ — очень устойчивые ($t_0 > 360$ сут). Из рис. 71 видно, что электреты из ПММА могут иметь как очень устойчивый гетерозаряд без перехода в гомозаряд, так и очень устойчивый гомозаряд.

В последующих работах А. Н. Губкина и В. А. Оглоблина (1971—1973) показано, что гомозаряд электретов из ПММА является свободным зарядом и что остаточная поляризация характеризуется двумя максимумами тока ТДП, т. е. в ее образовании участвуют два релаксационных процесса.

На втором месте по числу выполненных работ стоят электреты из поливинилхлорида (ПВХ). Американские

физики Бик и Шварцл из сравнения величины запасенного заряда с максимальным поляризационным зарядом, возникающим при полной ориентации всех диполей, сделали вывод (1962), что в образовании гетерозаряда ПВХ большую роль играет ионная объемно-зарядовая поляризация.

Большой цикл исследований по электретному эффекту в ПВХ и в ПММА провели болгарские ученые (1963—1971). В частности, они показали методом ТДП, что основную роль в электретном состоянии ПВХ и ПММА играет дипольно-радикальная поляризация.

Г. А. Луцкейкин (1970—1971) обнаружил, что поликарбонат обладает хорошими электретными свойствами. При термодеполяризации наблюдаются два максимума тока, соответствующие разрушению «внутренней» остаточной поляризации и гомозаряда.

Электреты из полистирола, политетрафторэтилена и других неполярных полимеров. Сведения об электретах из полистирола противоречивы. Так, Палм указывает (1956), что они имеют только гомозаряд, который не меняется в течение 50 суток, а в работе К. В. Филипповой (1958) говорится, что гомозаряд исчезает за 2—3 суток.

По данным Н. Н. Сироты (1958), Н. Е. Заева (1959), американского ученого Вуччи (1966), индийского ученого Кханна (1968) и др., политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) является хорошим электретом. При напряженности поляризующего поля $E_{\text{п}} = 8-12 \text{ кВ/см}$ и температуре поляризации $T_{\text{п}} = 25^{\circ}-240^{\circ} \text{ С}$ в нем обнаружен гомозаряд, величина которого растет при увеличении $E_{\text{п}}$ и $T_{\text{п}}$. При $E_{\text{п}} < 8 \text{ кВ/см}$ (любая $T_{\text{п}}$) электрет имеет гетерозаряд. Методом ТДП показано, что в неполярном тефлоне имеется «внутренняя» остаточная поляризация. Интересно, что электреты из политрифторхлорэтилена (фторопласт-3), имеющего полярную структуру, менее стабильны, чем электреты из неполярного фторопласта-4.

Электреты получены также из полипропилена, являющегося неполярным диэлектриком, и других неполярных полимеров.

Электреты из тонких полимерных пленок. Первые электреты из тонких полимерных пленок (майлар, 6 мк) были получены американскими физиками Сеслером и Вестом в 1962 г. Позднее были опубликованы работы, посвященные электретному эффекту в различных поли-

мерных пленках и вопросам их практического применения в качестве мембран в электретных микрофонах. Перлман и Ридик (1968) предложили новый способ поляризации пленок с использованием диэлектрических прокладок между электродами и поверхностью электрета.

В настоящее время на электретный эффект исследованы пленки из полиэтилентерефталата (лавсан, майлар), политетрафторэтилена (фторопласт-4, тефлон), поликарбоната, полистирола и др. Наиболее стабильными являются электреты из пленок фторопласта-4 (Ф-4) и поликарбоната (ПК). Поверхностная плотность заряда $\sigma \approx 10^{-8} \text{ Кл/см}^2$ у этих электретов сохраняется неизменной в течение нескольких лет.

В большинстве электретных пленок обнаружен гомозаряд. Однако Сеслер и Вест (1966—1968) показали, что у электретов из пленок майлара суммарный заряд обусловлен наличием как гетеро-, так и гомозаряда. При ТДП наблюдаются два максимума: первый (до температуры стеклования) соответствует разрушению гетерозаряда, а второй (выше температуры стеклования) — гомозаряда.

В последнее время стабильные пленочные электреты получены не только с помощью термодеполяризации, но и другими методами. В работах П. Т. Орешкина и С. Н. Койцова (1972) описан способ получения электретов из полимерных пленок в плазме газового разряда, а в работах С. Н. Койцова, Сеслера, Веста и др. (1970—1971) — с помощью облучения электронным лучом.

В ряде работ описаны свойства короноэлектретов из полимерных пленок. Американские физики Кресвел и Перлман (1970) методом ТДП обнаружили четыре максимума тока у короноэлектретов из пленки майлара. Такой электрет имеет только «внешнюю» остаточную поляризацию (захваченный гомозаряд).

В работе [22] и др. (1970—1972) показано, что при большой влажности наилучшие свойства имеют пленочные электреты из Ф-4. Методом ТДП у электретов из пленок ПЭТФ обнаружен один максимум тока, соответствующий разрушению «внутренней» остаточной поляризации, у пленок ПК — один раздвоенный максимум тока, связанный с миграцией гомозарядов через образец при термодеполяризации, пленки из Ф-4 и Ф-3 имеют два максимума тока ТДП, обусловленные разрушением гетеро- и гомозаряда (рис. 72).

Интересные данные получены при изготовлении пленочных электретов при малых временах поляризации. В работе американских ученых Лилли, Хендерсона и др. (1970) показано, что при приложении коротких импульсов напряжения (800 кВ/см, от микросекунд до 10 с) пленка майлара с напыленными электродами приобретает гомозаряд за счет инжектирования зарядов с электродов. При этом остаточная поляризация (гетерозаряд) не образуется. При приложении более низкого напряжения (до 240 кВ/см) в течение длительного времени (45 мин) и повышенной температуры ($T_{\text{п}} = 142^{\circ}\text{C}$) пленка майлара с напыленными электродами приобретает только «внутреннюю» остаточную поляризацию (гетерозаряд).

Ряд данных говорит о том, что последняя, возможно, связана с ориентацией диполей.

В работах А. Н. Губкиной и С. М. Липаева (1971—1973) показано, что стабильные электреты из пленок ПЭТФ и Ф-4 (толщина от 20 до 100 мк) могут быть получены при поляризации в импульсах высокого напряжения (от 0,5 до 2 кВ) длительностью от 100 до 10^{-7} с при комнатной температуре. При этом свойства электретов, полученных при кратковременной поляризации, мало отличаются от свойств электретов, полученных при длительной поляризации (порядка 10^4 с).

3. Электреты из керамических диэлектриков

Краткие сведения о керамических диэлектриках. Керамические диэлектрики представляют собой трехфазную систему. Основная фаза — это хаотически разбросанные

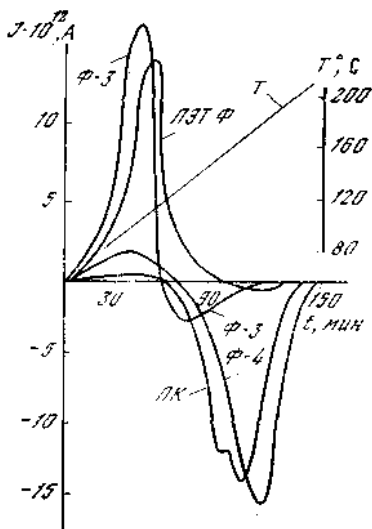


Рис. 72. Токи термодеполяризации электретов из различных полимерных пленок (Ф-4 — фторопласт-4; Ф-3 — фторопласт-3, ПЭТФ — полиэтилентерефталат, ПК — поликарбонат) (по Губкину, Егоровой и др., 1970)

кристаллические зерна, вторая — стекловидная или аморфная прослойка и третья — поры. В зависимости от вида керамики, способа ее изготовления, вводимых добавок и т. п. поликристаллическая фаза может занимать больший или меньший объем, а кристаллические зерна иметь большие или малые размеры. Как правило, размеры кристаллических зерен составляют несколько микрон (и меньше).

Диэлектрические свойства керамических диэлектриков определяются как свойствами поликристаллической фазы, так и свойствами аморфной прослойки. При этом диэлектрическая проницаемость связана в основном с процессами, происходящими в кристаллических зернах, а проводимость материала — с процессами в аморфной прослойке.

Керамические диэлектрики — это неорганические материалы; в их составе нет дипольных молекул, но могут быть квазидиполи, образованные примесями ионами и вакансиями разных знаков (см. гл. I, п. 3). Благодаря своей трехфазной структуре керамические диэлектрики имеют повышенное число дефектов, например, за счет наличия границ между поликристаллической и аморфной фазами.

Электреты из титанатов щелочноземельных металлов. Электреты из поликристаллических неорганических диэлектриков — керамические электреты впервые были получены А. Н. Губкиным и Г. И. Сканави в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР в 1957 г. До этого времени считалось, что электретный эффект наблюдается только у органических материалов, содержащих дипольные молекулы. Открытие электретного эффекта у неполярных неорганических диэлектриков заставило по-иному взглянуть на природу электретов.

В работах [11; 15] было показано, что устойчивые электреты, свойства которых не связаны с сегнетоэлектричеством, могут быть получены из целого ряда керамических диэлектриков на основе рутила TiO_2 : титаната магния (MgTiO_3); кальция (CaTiO_3), стронция (SrTiO_3), цинка (ZnTiO_3) и др.

Поскольку о керамических электретах довольно много говорилось выше (например, при изложении общих свойств электретов в главе VIII в качестве примера использовались в основном керамические электреты), то здесь остановимся

только на некоторых основных характеристиках электретного состояния керамических диэлектриков.

Все электреты из керамических диэлектриков на основе рутила имеют устойчивый гомозаряд, хотя у них имеется большая по величине «внутренняя» остаточная поляризация. Все они достаточно стабильны во времени. Лучшими свойствами обладают электреты из титаната кальция (CaTiO_3). В течение 5 лет заряд этих электретов почти не изменился, через 10 лет величина заряда составляла примерно $5 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$. У электретов из титаната магния (MgTiO_3) наблюдается обращение знака заряда. Зависимости заряда электретов из титанатов магния и кальция от напряженности поляризирующего поля и времени после поляризации приведены на рис. 29 и 30.

Для проверки гипотезы Б. Гросса об образовании гомозаряда за счет локальных пробоев воздуха в зазорах электрет—электроды проводилась поляризация керамических образцов в кремнийорганической жидкости. В этом случае воздушного зазора нет и казалось, что у электрета гомозаряд будет отсутствовать. Опыт показал, что и при таком способе поляризации образуются достаточно стабильные электреты с гомозарядом. В то же время в работе А. Н. Губкина, О. С. Поповой и др. (1976) показано, что при поляризации титаната кальция с диэлектрическими прокладками (из Ф-4) между электродами и поверхностями диэлектрика можно получить гетероэлектреты.

В керамических электретах, как правило, наблюдается один ярко выраженный максимум тока ТДП, соответствующий разрушению «внутренней» остаточной поляризации (рис. 40). Сама «внутренняя» остаточная поляризация весьма стабильна, за 12 месяцев не наблюдалось заметного уменьшения ее. Поверхностный гомозаряд исчезал только после разрушения «внутренней» остаточной поляризации.

К особенностям электретного эффекта в керамических диэлектриках относятся следующие: 1) у керамических диэлектриков с большой ϵ всегда наблюдается гомозаряд; 2) при термодеполяризации керамических электретов, как правило, наблюдается только один максимум тока, соответствующий разрушению гетерозаряда, хотя они имеют и гомозаряд; 3) керамические электреты не требуют закорачивания при хранении.

Нами подробно исследованы также пьезоэффект в керамических электретах (гл. XII, п. 5) и влияние климатических условий на свойства керамических электретов (гл. IX).

О физической природе гетеро- и гомозаряда керамических электретов. Керамические электреты интересны тем, что материалы, из которых они изготавливаются, имеют сравнительно большую удельную проводимость ($\gamma \approx \approx 10^{-12} - 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Поэтому с первого взгляда кажется, что керамические диэлектрики не могут долго сохранять наэлектризованное состояние. Сам факт, что у диэлектриков с достаточно большой удельной проводимостью наблюдается устойчивый электретный эффект, кажется аномальным и требует особого рассмотрения. Мы объясняем это явление тем, что электретное состояние керамических диэлектриков связано с устойчивой «внутренней» остаточной поляризацией, которая велика по величине и медленно уменьшается со временем, а свободный заряд, участвующий в электропроводности, играет экранирующую роль [14]. Мы обсудим это подробно в следующей главе, где будет рассмотрена феноменологическая теория электретов.

Н. П. Богородицкий с сотрудниками (1964—1965) предлагают объяснять электретный эффект керамических диэлектриков инжекцией электронов и дырок с электродов в диэлектрик в процессе поляризации с последующей локализацией их на поверхностных дефектах структуры, т. е. «внешней» остаточной поляризацией [8, 18]. При этом не учитывается ни возможное наличие «внутренней» остаточной поляризации, ни сравнительно большая омическая проводимость материала, из которого изготовлен электрет. В следующей главе мы покажем, что это предположение о природе электретного эффекта в керамических диэлектриках недостаточно обосновано.

О физической природе гетерозаряда керамических электретов можно сказать следующее. Экспериментально наблюдаемая зависимость «внутренней» остаточной поляризации от напряженности поляризуемого поля и температуры поляризации указывает на объемно-зарядовый механизм гетерозаряда. В то же время все исследуемые титанаты имеют электронную проводимость. Поэтому надо думать, что образование гетерозаряда связано с захватом электронов глубокими локальными уровнями при их перемещении к электродам в процессе сквозной электро-

проводности. При этом миграция электронов происходит, по-видимому, лишь в пределах кристаллических зерен, а захват осуществляется глубокими локальными уровнями, расположенными на границах зерен. Однако не исключено, что захват электронов происходит вблизи электродов, где структура керамики особенно искажена.

Отметим также, что в 1970 г. М. М. Некрасов и др. [23] предприняли интересную попытку связать электретные свойства керамических диэлектриков с их электронным строением и физико-химическими свойствами кристаллов.

4. Электреты из стекол и ситаллов

Краткие сведения о стеклах и ситаллах. Стекла представляют собой некристаллические диэлектрики. В отличие от кристаллов у них нет так называемого дальнего порядка в расположении атомов и ионов, атомы и ионы образуют строгий порядок только с близлежащим окружением (ближний порядок). Стекла имеют неоднородный, гетерогенный состав, они состоят из двух или нескольких различных фаз. Поэтому стекла отличаются повышенным содержанием дефектов различного рода. Помимо этого, в стеклах могут содержаться микронеоднородности — ликвации, капли другой фазы, размеры которых составляют доли микрона или несколько микрон.

Ситаллы (стеклокристаллические диэлектрики) занимают промежуточное положение между стеклами и керамикой. В отличие от стекол они содержат поликристаллическую фазу или состоят из стекла и какой-либо чужеродной примеси. От керамики они отличаются способом получения. Ситаллы получают, как и стекла, путем плавления, а керамические диэлектрики — путем спекания.

Свойства электретов из стекол и ситаллов. Впервые об электретах из стекол упоминает Микола в 1925 г. Немецкий физик Антенен (1955) относит стекла к плохим электретным материалам. А. Н. Губкин и Г. И. Сканава (1958) исследовали электреты из обычного стекла, стекла пирекс и плавленого кварца. Систематическое изучение электретного эффекта в стеклах и ситаллах началось после работы Е. И. Медниковой и Е. Т. Шарнопольской (1963), в которой приведены данные об устойчивых электретах из некоторых стекол и ситаллов [17]. Американский физик Буччи (1966) обнаружил два максимума тока ТДП

у аморфного и кристаллического кварца. При этом диэлектрическая релаксация у аморфного кварца оказалась более интенсивной, чем у кристаллического.

А. Н. Губкин с сотрудниками (1970—1976) исследовали электреты из малощелочных боросиликатных стекол с ликвиацией кордиеритных ситаллов, стеклофарфоров, шлакоситаллов, а также стекол и ситаллов других составов. Одной из целей исследования являлось установление роли, которую играет гетерогенность (неоднородность) структуры материала в электретном эффекте.

В результате было установлено, что электреты из стекол и ситаллов по своим общим свойствам не отличаются от известных воскообразных и керамических электретов. Они имеют обращение знака заряда, величина их установившегося поверхностного заряда составляет в среднем $5 \cdot 10^{-9} \text{ Кл/см}^2$, время жизни достигает трех и более лет, ток ТДП имеет два максимума, соответствующих разрушению гетеро- и гомозаряда, «внутренняя» остаточная поляризация значительно превышает поверхностный заряд (у сложных стекол и ситаллов «внутренняя» остаточная поляризация обусловлена набором релаксационных процессов).

Проведенные исследования показали, что электретный эффект более ярко выражен у стекол, содержащих ликвиации, и в ситаллах, содержащих достаточно большие по размеру микрокристаллические агрегаты (примерно 0,5 — 10 мк). Замечено также, что электретные свойства лучше у ситаллов, чем у соответствующих по составу стекол; с увеличением гетерогенности материала электретные свойства улучшаются. Однако в дальнейшем было обнаружено, что и у гомогенных стекол наблюдается стабильный электретный эффект. Этот же факт был установлен и Е. С. Кутуковой и Ю. Н. Рождественской (1975) при исследовании гомогенного прозрачного и гетерогенного непрозрачного борофосфатного стекла.

О физической природе электретного эффекта в стеклах и ситаллах. При анализе имеющихся в настоящее время экспериментальных данных об электретных свойствах стекол и ситаллов бросаются в глаза два противоречивых факта. С одной стороны, улучшенные электретные свойства наблюдаются у стекол и ситаллов с ярко выраженной неоднородностью, с другой, — стабильный электретный эффект обнаружен и в некоторых гомогенных стеклах.

В гетерогенном материале имеются границы между фазами, а на границах раздела разных фаз образуется особенно много дефектов. Среди этих дефектов могут быть и такие, которые отличаются глубокими уровнями захвата. При сквозной электропроводности эти уровни захватывают носители заряда, что ведет к образованию устойчивой «внутренней» остаточной поляризации.

Постараемся ответить теперь и на второй вопрос, почему же и у гомогенного стекла может наблюдаться стабильный электретный эффект? По-видимому, принципиальную роль в образовании электретного состояния играет не гетерогенность структуры, а наличие определенных дефектов, которые могут быть и у чистого гомогенного материала. Гетерогенность может только «помочь» в образовании дефектов, создающих глубокие уровни захвата, увеличить их число, но они могут находиться и у гомогенного материала.

5. Электреты из легкоплавких органических диэлектриков

Краткие сведения об исследуемых материалах. К легкоплавким органическим диэлектрикам мы относим большую группу из 30 органических поликристаллических диэлектриков, имеющих температуру плавления от 42 до 217° С. В своем большинстве (24 из 30) эти материалы относятся к ароматическим соединениям.

Наименьшую удельную проводимость из этих материалов имеет бензойная кислота ($\gamma \approx 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), наибольшую — лимонная кислота ($\gamma > 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), у большинства материалов $\gamma \approx 10^{-12} - 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Свойства электретов из легкоплавких органических диэлектриков. Наиболее изученным из этой группы материалов является нафталин. Немецкий физик Балдус впервые показал (1954), что в неполярном нафталине может быть получено электретное состояние. Электреты из нафталина имеют как «внутреннюю» остаточную поляризацию (гетерозаряд), так и гомозаряд, у них наблюдается обращение знака заряда (от гетеро- к гомозаряду). Гомозаряд образуется за счет инжекции зарядов из металлических электродов. Это доказано путем поляризации с диэлектрическими прокладками (при этом гомозаряд не возникает) и видно из анализа токов ТДП, которые зависят от материала электродов.

Предполагается, что гетерозаряд образуется вследствие смещения электронов в молекуле нафталина (два «чистых» бензольных кольца) во внешнем электрическом поле. Механизм «вмерзания» смещенных электронов не рассматривается.

В. М. Фридкин, И. С. Желудев и др. термодеполаризовали электреты из нафталина (1958), обладающие гетерозарядом, путем освещения ртутно-кварцевой лампой ПРК-4. Установлено, что освещение полностью разрушает «внутреннюю» остаточную поляризацию. На основании этого делается вывод, что остаточная поляризация образована пространственно локализованными электронами. К этому же выводу приходит Ф. И. Половиков (1963). Американские физики Кампос, Ферейра, Маскаренос наблюдали (1968—1971) несколько максимумов тока ТДП, соответствующих разрушению гетерозаряда, у электретов из чистого нафталина и из нафталина с примесями. Эти максимумы связываются с захватами электронов дефектами решетки и примесями.

Сравнительное исследование электретного эффекта у всей группы легкоплавких органических диэлектриков показало следующее [19]. Электретными свойствами обладают 16 из 30 исследуемых материалов, но их заряды нестабильны. Сравнительно стабильный электретный эффект (время жизни более 10 суток) имеют только семь соединений, у которых удельная проводимость $\gamma < 10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Наиболее устойчивые электреты получены из бензойной кислоты ($t_0 > 360$ сут), имеющей $\gamma \approx 10^{-19} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Электреты из нафталина, по нашим данным, имеют время жизни около 10 суток. Полярность материала не оказывает существенного влияния на электретные свойства, зато наблюдается некоторая зависимость времени жизни электретов от величины удельной проводимости: чем меньше удельная проводимость, тем больше время жизни. В остальном полученные электреты ведут себя так же, как и известные ранее электреты.

6. Электреты из монокристаллических диэлектриков

Общие соображения об электретном эффекте в монокристаллических диэлектриках. В настоящее время известно большое число электретов, изготовляемых из различного вида органических и неорганических диэлектриков.

В большинстве своем это аморфные и поликристаллические материалы гетерогенного (неоднородного) состава. Так, «классический» электретный диэлектрик — карнаубский воск — сложное органическое вещество, состоящее из поликристаллической и аморфной фазы. Аналогичным образом в состав керамических электретов наряду с поликристаллической фазой входит стекловидная или аморфная прослойка.

Возникает естественный вопрос, можно ли получить стабильные электреты из «чистых» гомогенных (однородных) материалов? Какую роль играет гетерогенность диэлектрика в электретном эффекте?

Частично мы уже ответили на этот вопрос, рассматривая электретные свойства стекол и ситаллов. Однако полностью на этот вопрос можно ответить лишь исследуя электретное состояние «чистых» монокристаллических диэлектриков.

Электреты из монокристаллического титаната стронция. По-видимому, впервые электретный эффект у монокристаллов наблюдали американские ученые Ламберт и Вейк (1963—1964). Они показали, что монокристаллические образцы титаната стронция при поляризации в поле $E_{\text{п}} = 30 \text{ кВ/см}$ (комнатная температура) приобретают гетерозаряд. Рентгенограмма электретированных монокристаллов свидетельствует об искажении структуры. Расчет поля позволяет сделать вывод, что в искаженной решетке возможны положения, где внутреннее поле минимально. Захват смещенных ионов этими потенциальными ямами ведет к образованию остаточной поляризации.

Электреты из щелочно-галогидных монокристаллов. В щелочно-галогидных монокристаллах методом ТДП обнаружены два максимума тока, соответствующие разрушению «внутренней» — остаточной поляризации (гетерозаряда). Томские ученые Г. М. Малофеев, Ю. М. Анненков и В. А. Чернышев (1970) связывают появление высокотемпературного максимума тока ТДП (расположен между 430 и 620° К) с объемно-зарядовой поляризацией. Высказывалось предположение (Янузи, Маскаренос, 1968), что низкотемпературный максимум обусловлен явлениями на границах диэлектрик — электроды.

Весьма перспективными оказались исследования ЦГК в области температур ниже 0° С. Образцы выдерживались в электрическом поле, затем температура понижалась

и электрическое поле отключалось. После этой процедуры кристалл нагревался и измерялся ток ТДП. Этим методом обнаружены два релаксационных процесса, связанных с ориентацией квазидиполей, «примесный ион + катионная вакансия» (в хлористом калии с примесями), и с миграцией междоузельных ионов (в галогенидах серебра).

Таким образом, электретное состояние в ЦГК может быть обусловлено как собственными, так и примесными дефектами: миграцией ионов или их вакансий и ориентацией квазидиполей.

В работах А. Н. Губкина и В. А. Головой (1972—1976) подробно изучено собственно электретное состояние монокристаллического фтористого лития (LiF). Показано, что монокристаллы LiF обладают обычным электретным эффектом, т. е. их электретные свойства не отличаются от электретных свойств немонокристаллических диэлектриков. Это очень устойчивые электреты с большим временем жизни (больше года). При небольших поляризующих полях получены гетерозлектреты, а при больших — гомозлектреты. «Внутренняя» остаточная поляризация образуется за счет миграции к электродам катионных вакансий.

Электреты из монокристаллов рутила и корунда. Впервые токи термодеполяризации монокристаллического рутила исследовал американский физик Кардон (1962). Причиной возникновения гетерозаряда он считает накопление электронов и их захват у положительного электрода.

А. Н. Губкин, Н. Н. Романовская и Г. Н. Тяпкин (1972—1976) обнаружили типичные электретные свойства у монокристаллического рутила и корунда. Время жизни рутилового гомозлектрета составляет примерно месяц. Показано, что главную роль в электретном эффекте рутила, по-видимому, играет «внешняя» остаточная поляризация, связанная с инжекцией электронов из электродов или из промежутков электрет—электроды. Корундовые электреты могут иметь как гетерозаряд, так и гомозаряд.

Электреты из монокристаллического льда. В ряде работ изучались электретные свойства монокристаллического и поликристаллического льда. Лед — полярный кристалл, у него возможна примесная ионная проводимость. Установлено, что электреты из льда имеют те же свойства, что и обычные электреты (при температуре ниже 0° С).

Американские ученые Гелин и Стаббс (1965) подавали сильное электрическое поле на полученный из дистиллированной воды образец льда, и образец охлаждался (от $T = -15^\circ$ до $T = -196^\circ \text{C}$). После этого было обнаружено, что ток ТДП имеет один максимум, отвечающий гетерозаряду. Как показал Маскаренос (1968), величина этого максимума растет при введении примеси HF.

Американские физики Гелин, Стаббс, Маскаренос и Кросс (1965—1968) предполагают, что в образовании «внутренней» остаточной поляризации монокристаллического и поликристаллического льда принимают участие и дипольные группы, и мигрирующие ионы, а гомозаряд — это «внешний» заряд, захваченный ловушками на поверхности образца.

Электреты из монокристаллического кварца и других монокристаллических диэлектриков. Г. М. Коваленко (1970) в ФИАНе получил электреты из монокристаллического кварца, вырезанного перпендикулярно и параллельно оптической оси. Электретный эффект у монокристаллов первого вида гораздо сильнее, чем у второго. Г. М. Коваленко наблюдал стабильный эффект у монокристаллов кальцита.

Термоэлектретное и фотоэлектретное состояние изучалось также в поли- и монокристаллической сере.

Краткое заключение. Мы видим, что из монокристаллических диэлектриков можно получить «обычные» достаточно устойчивые электреты. При этом гетерогенность материала не играет принципиальной роли. Электретный эффект в монокристаллических диэлектриках обусловлен собственными или примесными дефектами структуры, создающими глубокие уровни захвата для электронов или глубокие потенциальные ямы для ионов или диполей.

7. Общие замечания об электретных материалах

Возникает вопрос, какие же материалы следует относить к электретным материалам? В каких материалах возможен электретный эффект?

Никакой классификации веществ по их способности к электретному состоянию, по-видимому, провести нельзя. Электреты получены из самых разнообразных по своей структуре и свойствам диэлектриков. Дипольность молекул, проявляющаяся в переменном электрическом поле,

не является необходимым условием электретного состояния. Удельная проводимость также не определяет электретные свойства, хотя в некоторых случаях влияет на стабильность электретных зарядов.

Электретный эффект, по-видимому, в той или иной степени наблюдается у всех диэлектриков. Его интенсивность и стабильность зависят от числа и энергии активации уровней захвата для электронов и потенциальных ям для ионов и дипольных молекул.

Можно считать, что электретный эффект — такое же общее явление, как поляризация, проводимость и другие явления. Действительно, в каждом диэлектрике обязательно имеются собственные и примесные дефекты структуры и возникают соответствующие релаксационные процессы. Если при обычных комнатных температурах время релаксации этих процессов невелико, т. е. диэлектрик не имеет устойчивой остаточной поляризации, не является электретом (а является, как мы говорим, релаксатором), то при низких температурах время релаксации резко возрастает и диэлектрик приобретает электретные свойства.

XIV. ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРЕТНОГО ЭФФЕКТА ПО ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

1. Основные положения феноменологической теории

Еще в 1927 г. американский физик Адамс [42] сформулировал основные положения феноменологической теории электретов (см. гл. VI, п. 2). Феноменологическая (от греческих *phainomenon* — являющее и *logos* — учение) теория, в отличие от молекулярной, рассматривает происходящие в электрете явления с общих позиций, не вдаваясь в их молекулярную сущность. Адамс предположил, что в электретах имеется дипольная остаточная поляризация, которая медленно изменяется со временем вследствие дезориентирующего действия теплового движения. Свободные заряды, участвующие в электропроводности, перемещаются во внутреннем поле электрета. Присутствие двух зарядов различной природы, изменяющихся со временем по различным законам, дает возможность объяснить основные свойства электретов.

В дальнейшем феноменологическая теория электретов была развита Свэнном в США (1950—1953) [47; 53] и автором этой книги (1957—1976) [10; 32; 35; 36; 40; 53]. Рассмотрим основные положения феноменологической теории в том виде, как это принято сейчас.

Будем считать, что электрет имеет остаточную поляризацию, а также свободный заряд, происхождение которых нас пока не должно интересовать (феноменологическая теория!). В отличие от Адамса и Свэнна предположим, что остаточная поляризация электретов состоит из «внутренней» и «внешней» остаточных поляризаций.

«Внутренняя» остаточная поляризация может быть создана за счет ориентированных полей диполей и квазидиполей и за счет смещенных к электродам ионов и электронов. «Внешняя» остаточная поляризация возникает вследствие перехода зарядов из электродов или междуэлектродных промежутков в диэлектрик с последующим закреплением их на глубоких ловушках. Кроме этого, в электрете имеются свободные заряды, обуславливающие его электропроводность. Электрет может иметь также начальный свободный заряд, например, за счет пробоев воздуха в зазорах электрет—электроды во время поляризации.

В общем случае как «внутренняя», так и «внешняя» остаточные поляризации могут быть разного вида. Например, «внутренняя» остаточная поляризация может одновременно создаваться и диполями, и ионами.

У готового электрета остаточная поляризация («внутренняя» и «внешняя») не остается постоянной. Тепловое движение постоянно выбрасывает заряженные частицы из ловушек, в которые они были захвачены во время поляризации. Кроме этого, остаточная поляризация и свободный заряд, возникшие во время поляризации, будут создавать сильное внутреннее электрическое поле. Поэтому у готового электрета будет наблюдаться движение свободных носителей заряда во внутреннем поле электрета, а также образование релаксационной поляризации под действием внутреннего поля.

Наличие остаточных поляризаций и свободного заряда приведет к тому, что электрет будет создавать электрическое поле в окружающем его пространстве, а на поверхности электрета будет располагаться эффективный поверхностный заряд (см. гл. XI, п. 6).

Все указанные выше процессы, а именно изменение со временем остаточной поляризации («внутренней» [и «внешней»]), миграция свободных зарядов и образование релаксационной поляризации во внутреннем поле электрета, будут задавать закон изменения эффективного заряда электрета от времени после поляризации. Все эти процессы должна учитывать феноменологическая теория.

Ниже будут изложены основные положения феноменологической теории электретов, разработанной автором этой книги.

2. Современная модель электрета

Готовый электрет в общем случае имеет как медленно уменьшающуюся остаточную поляризацию $P_s(t)$, так и свободный заряд $\sigma_r(t)$. Следовательно, поверхностный заряд $\sigma(t)$ электрета является разностью⁸:

$$\sigma(t) = \sigma_r(t) - P_s(t). \quad (14.1)$$

Медленно уменьшающаяся остаточная поляризация складывается из двух частей: из остаточной поляризации $P_{sa}(t)$ и из медленно устанавливающейся релаксационной поляризации $P_{sb}(t)$, которая возникает во внутреннем электрическом поле электрета, т. е.

$$P_s(t) = P_{sa}(t) + P_{sb}(t). \quad (14.2)$$

В свою очередь, остаточная поляризация $P_{sa}(t)$ состоит из «внутренней» остаточной поляризации $P'_{sa}(t)$ и «внешней» остаточной поляризации $P''_{sa}(t)$:

$$P_{sa}(t) = P'_{sa}(t) + P''_{sa}(t). \quad (14.3)$$

Каждый молекулярный процесс разрушения остаточной поляризации происходит по экспоненциальному закону. Таким образом, как «внутренняя», так и «внешняя» остаточные поляризации представляют собой суммы экспонент:

$$P'_{sa}(t) = \sum_i P'_{sa_i}(0) e^{-\frac{t}{\tau_{sa_i}}}, \quad (14.4)$$

⁸ Именно разность, так как свободный заряд стремится заэкранировать поляризационные заряды.

$$P_{sa}^*(t) = \sum_j P_{saj}(0) e^{-\frac{t}{\tau_{saj}}} \quad (14.5)$$

Здесь τ_{sai} и τ_{saj} — соответствующие времена релаксации молекулярных процессов.

Медленно устанавливающаяся релаксационная поляризация $P_{sb}(t)$ описывается интегральным выражением, так как она возникает во внутреннем поле электрета и пропорциональна этому полю (см. формулу (1.3)), а величина поля у готового электрета непрерывно изменяется. Каждому значению внутреннего поля соответствует определенная величина поляризации. Поляризация в данный момент представляет собой сумму (суперпозицию) поляризаций, возникших в более ранние времена t' :

$$P_{sb}(t) = \int_0^t E(t') \frac{d\kappa_{sb}(t-t')}{dt'} dt' \quad (14.6)$$

Здесь $\kappa_{sb}(t)$ — переменная диэлектрическая восприимчивость. Момент $t = 0$ означает начало существования электрета (момент отключения поляризующего поля). Выражение для $P_{sb}(t)$ может быть также представлено в виде суммы экспонент, отвечающих числу молекулярных процессов, вызывающих возникновение этой поляризации.

Будем считать, что свободный заряд электрета и окружающего электрета газа изменяется по закону Ома: $j = \gamma E$; j — плотность тока, γ — электропроводность материала электрета или окружающей его среды, E — напряженность поля электрета. В общем случае свободный заряд электрета уменьшается по трем каналам: за счет тока j_i внутри электрета, направление которого совпадает с направлением внутреннего поля E_i , токов j_e , текущих в зазорах электрет-электроды, направленных вдоль внешнего поля E_e , и наконец, тока j' , обусловленного «краевым» полем E . Рис. 73 поясняет направление токов, которые ведут к уменьшению свободных зарядов.

Таким образом, уменьшение свободного заряда в единицу времени, т. е. величина $-\frac{d\sigma_r(t)}{dt}$ будет равна

$$-\frac{d\sigma_r(t)}{dt} = j_i(t) + j_e(t) + j'(t) \quad (14.7)$$

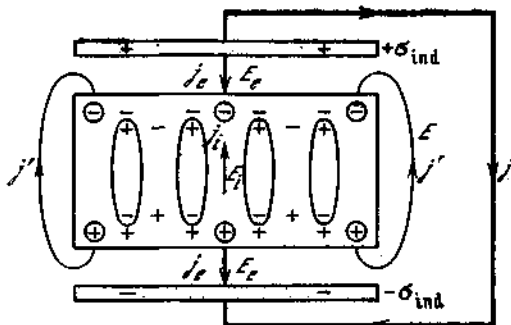


Рис. 73. Расположение зарядов и направление электрических полей и токов в слабо замкнутом электрете (электрет имеет результирующий гомо заряд). Диполи условно изображают связанный гетерозаряд («внутреннюю» остаточную поляризацию), кружки — связанный или свободный гомозаряд («внешнюю» остаточную поляризацию), плюсы и минусы — свободный заряд

Заметим, что свободный заряд уменьшается только в том случае, если он больше поляризационных связанных зарядов, в противном случае он будет увеличиваться. Именно первый случай изображен на рис. 73. Во втором случае источником поля будет являться не свободный заряд, а поляризационные заряды, свободный заряд будет увеличиваться, стремясь заэкранировать поляризационные заряды.

3. Общее уравнение, описывающее процесс изменения заряда электретов со временем

Рассмотрим выражение (14.7), описывающее изменение свободного заряда электрета. Пренебрежем последним слагаемым j' , так как проводимость в «краевом» поле при достаточно больших размерах (диаметре) электрета незначительна. Полагаем, что справедлив закон Ома:

$$\begin{aligned} j_i'(t) &= \gamma_i E_i(t), \\ j_e(t) &= \gamma_e E_e(t), \end{aligned} \quad (14.8)$$

где γ_i — электропроводность материала электрета, а γ_e — электропроводность окружающей среды. В согласии

с формулами (10.4) и (10.5) поле внутри электрета

$$E_i(t) = 4\pi K_i \sigma(t),$$

а поле в зазорах электрет—электроды

$$E_e(t) = 4\pi K_e \sigma(t),$$

где характеристики закорачивания K_i и K_e равны

$$K_i = K_e \frac{l}{L}, \quad (14.9)$$

$$K_e = \frac{1}{\frac{sl}{L} + 1}. \quad (14.10)$$

Подставляя выражения для полей E_i и E_e в (14.8), а затем полученные соотношения в уравнение (14.7) найдем

$$-\frac{d\sigma_r(t)}{dt} = 4\pi(K_i\gamma_i + K_e\gamma_e)\sigma(t). \quad (14.11)$$

Помня, что суммарный заряд электрета является разностью $\sigma(t) = \sigma_r(t) - P_s(t)$ (см. (14.1)), будем иметь

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + 4\pi(K_i\gamma_i + K_e\gamma_e)\sigma(t) + \frac{dP_s(t)}{dt} = 0. \quad (14.12)$$

Наконец, расшифровывая с помощью формул (14.2) и (14.3) величину $P_s(t)$, окончательно получим

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + 4\pi\Gamma\sigma(t) + \frac{dP_{ss}^*(t)}{dt} - \frac{dP_{ss}^*(t)}{dt} + \frac{dP_{sb}(t)}{dt} = 0. \quad (14.13)$$

Здесь мы для удобства ввели обозначение

$$\Gamma = K_i\gamma_i + K_e\gamma_e. \quad (14.14)$$

Очевидно, величина Γ эквивалентна эффективной (внутренней и внешней с учетом закорачивания) электропроводности.

Уравнение (14.13) с учетом выражений (14.4)—(14.6) является общим уравнением, описывающим процесс изменения заряда электретов со временем.

В уравнении (14.13) учитываются все процессы, ведущие к изменению эффективного заряда электрета $\sigma(t)$. Второе слагаемое этого уравнения отвечает процессу релаксации свободных носителей тока во внутреннем поле элект-

рета. Третье и четвертое характеризуют спад заряда за счет разрушения тепловым движением «внутренней» и «внешней» остаточных поляризадий. Пятое слагаемое описывает процесс возникновения медленно устанавливающейся релаксационной поляризации во внутреннем поле электрета. Учтено также, что изменение заряда $\sigma(t)$ может быть вызвано любым числом молекулярных процессов (см. выражения (14.4) и (14.5)).

4. Решение общего уравнения.

Частные модели электретного эффекта

Решение общего уравнения можно осуществить с помощью преобразования Лапласа. В результате будет определен закон, по которому изменяется со временем после поляризации эффективный поверхностный заряд электрета. В принципе решение можно провести в общем виде. Однако для этого, надо знать много параметров, характеризующих молекулярные релаксационные процессы, отвечающие за процесс изменения заряда электрета, и ряд других характеристик электрета. В настоящее время таких сведений не имеется.

Поэтому рассмотрим частные случаи уравнения, каждый из которых будет соответствовать определенной физической модели электрета.

(а) *Случай электрета, имеющего «внутреннюю» остаточную поляризацию и свободный заряд.* Этот случай впервые рассмотрел А. Н. Губкин в 1957 г. [10]. Суть вопроса мы подробно обсудим ниже, в п. 5 этой главы. Здесь опишем только модель электрета, которая отвечает этому случаю.

Электрет имеет «внутреннюю» (обычную) остаточную поляризацию $P'_{sa}(t)$, но не имеет «внешней» остаточной поляризации $P'_{sb}(t)$ (инжектированного связанного заряда). Предполагается также, что не происходит образования медленно устанавливающейся поляризации $P_{sb}(t)$ во внутреннем поле электрета. В соответствии со сказанным основное уравнение (14.13) примет вид

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + 4\pi\Gamma\sigma(t) + \frac{dP'_{sa}(t)}{dt} = 0. \quad (14.15)$$

Заряд электрета изменяется вследствие двух процессов: уменьшения «внутренней» остаточной поляризации

$P'_{sa}(t)$ за счет теплового движения и релаксации свободного заряда во внутреннем поле электрета.

Рассматриваемый случай наиболее характерен для термоэлектретов. Основную, определяющую, роль в электретном эффекте здесь играет «внутренняя» остаточная поляризация диэлектрика. Как будет показано ниже (п. 5 этой главы), этот случай правильно объясняет наблюдавшееся на опыте обращение (инверсию) знака заряда у электретов (от гетеро- к гомозаряду).

(б) *Случай электрета, имеющего «внешнюю» остаточную поляризацию и свободный заряд.* В этом случае в противоположность предыдущему имеется «внешняя» остаточная поляризация $P'_{sa}(t)$ (инжектированный связанный заряд), которая убывает вследствие теплового движения. Медленно устанавливающаяся поляризация $P_{sb}(t)$, возникающая во внутреннем поле электрета, отсутствует. Заряд электрета изменяется за счет уменьшения «внешней» остаточной поляризации и миграции свободного заряда во внутреннем поле электрета. В уравнении (14.15) в этом случае третий член будет иметь противоположные знаки. Как показывает анализ, это должно привести к необычному обращению знака заряда: от гомо- к гетерозаряду, чего на опыте не наблюдается. Эта модель подробно не обсуждалась.

(в) *Случай электрета, имеющего свободный инжектированный гомозаряд, в поле которого образуется медленно устанавливающаяся релаксационная поляризация.* Этот случай впервые рассмотрен американскими учеными Перлманом и Менье (1965) [53]. Электрет сразу после поляризации имеет только свободный заряд, образовавшийся вследствие инъекции извне. В поле этого заряда развивается медленно устанавливающаяся поляризация $P_{sb}(t)$.

Общее уравнение (14.13) примет вид

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} + 4\pi\Gamma\sigma + \frac{dP_{sb}(t)}{dt} = 0. \quad (14.16)$$

Перлман и Менье решили это уравнение с учетом выражения (14.6) для $P_{sb}(t)$ и с учетом того, что $P_{sb}(t)$ представляет собой сумму экспонент, и проверяли результаты решения на опыте. Для этой цели были специальным способом (кратковременная поляризация без нагревания)

изготовлены электреты из карнаубского воска, имеющие только свободный гомозаряд. Было получено хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных.

(г) *Случай электрета, не имеющего инжектированного связанного заряда.* В этом случае, впервые рассмотренном американским ученым Тилли (1967—1968), изменение заряда электрета осуществляется за счет уменьшения «внутренней» остаточной поляризации $P'_{sa}(t)$ вследствие теплового движения, а также релаксации свободного заряда и развития медленно устанавливающейся поляризации $P'_{sb}(t)$ во внутреннем поле электрета. В общем уравнении (14.13) отсутствует четвертое слагаемое. Тилли решил основное уравнение для этого случая при весьма искусственном предположении о том, что температура поляризации электрета равна температуре его хранения.

(д) *Случай электрета, не имеющего «внутренней» остаточной поляризации.* Этот случай противоположен предыдущему. Заряд электрета изменяется вследствие уменьшения «внешней» остаточной поляризации (инжектированного связанного заряда) под действием теплового движения, а также за счет релаксации свободного заряда и развития медленно устанавливающейся поляризации $P'_{sb}(t)$ во внутреннем поле электрета. Эта модель в литературе не обсуждалась.

(е) *Случай электрета, имеющего только «внешнюю» остаточную поляризацию и бесконечно малую электропроводность.* Этот довольно интересный случай весьма подробно обсуждался в работах Н. П. Богородицкого и его сотрудников (1964—1967). Электретное состояние целиком определяется инжектированным связанным гомозарядом. Внутренняя остаточная поляризация $P'_{sa}(t)$ и медленно устанавливающаяся поляризация $P'_{sb}(t)$ отсутствуют. Электропроводность электрета предполагается бесконечно малой. Гомозаряд электрета уменьшается только вследствие разрушения «внешней» остаточной поляризации под действием теплового движения. Согласно этой модели электрет не должен иметь инверсии знака заряда.

(ж) *Случай электрета, имеющего только свободный инжектированный заряд.* Это тривиальный случай. Электретное состояние целиком определяется свободным зарядом, который убывает вследствие электропроводности

по закону максвелловой релаксации:

$$\sigma_r = \sigma_r(0) e^{-\frac{t}{\tau_m}}, \quad (14.17)$$

где $\tau_m = \frac{\epsilon}{4\pi\gamma_i}$ — максвеллово время релаксации.

5. Случай электрета, имеющего «внутреннюю» остаточную поляризацию и свободный заряд

Этот случай впервые рассмотрел Адамс в 1927 г. (гл. VI, п. 2) в предположении, что «внутренняя» остаточная поляризация обусловлена ориентированными дипольными молекулами, начальный заряд электрета равен нулю и электрет находится в свободном состоянии (не закорочен). Затем американский физик Свэнн (1950—1953) дополнил теорию Адамса, допустив, что электрет может иметь начальный свободный гомозаряд.

А. Н. Губкин в 1957 г. дальше развил теорию Адамса — Свэнна, считая, что «внутренняя» остаточная поляризация может быть создана любой релаксационной поляризацией (дипольной, ионной и электронной тепловой — квазидипольной, объемно-зарядовой), и учтя эффект закорачивания электретов.

Основное уравнение. Основное дифференциальное уравнение, описывающее поведение заряда электрета в этом случае, получено и рассмотрено в предыдущем параграфе (см. уравнение (14.15)). Теперь запишем его в виде, удобном для решения. Для этой цели предположим, что «внутренняя» остаточная поляризация $P'_{\text{вн}}(t)$ уменьшается со временем по экспоненциальному закону, т. е. имеется только один молекулярный процесс, ведущий к разрушению $P'_{\text{вн}}(t)$:

$$P'_{\text{вн}}(t) = P'_{\text{вн}}(0) e^{-\frac{t}{\tau_f}},$$

где τ_f — время релаксации. Предположим также, что электрет находится в воздухе, электропроводностью которого по сравнению с электропроводностью материала электрета можно пренебречь, т. е. $\gamma_e = 0$. Введем обозначение $P'_{\text{вн}}(t) =$

$= \sigma_f(t)$. Тогда уравнение (14.15) примет вид

$$-\frac{d\sigma(t)}{dt} + 4\pi K_i \gamma_i \sigma(t) - \frac{\sigma_f(0)}{\tau_f} e^{-\frac{t}{\tau_f}} = 0. \quad (14.18)$$

Решая дифференциальное уравнение (14.18), найдем

$$\sigma(t) = \frac{\beta\sigma_f(0)}{\beta-1} e^{-\frac{t}{\tau_f}} - \left[\frac{\beta\sigma_f(0)}{\beta-1} + \sigma(0) \right] e^{-\frac{t}{\tau_r}}. \quad (14.19)$$

Получено основное исходное соотношение. Здесь введены следующие обозначения: $\beta = \tau_r/\tau_f$, где τ_f — время релаксации остаточной поляризации, $\tau_r = \frac{1}{4\pi K_i \gamma_i}$ — время релаксации свободного заряда; $\sigma_f(0)$ — начальная плотность гетерозаряда, а $\sigma(0) = \sigma_r(0) - \sigma_f(0)$ — начальная плотность суммарного заряда.

Формула (14.19) дает зависимость поверхностного заряда электрета от времени.

Анализ основного соотношения. Время жизни электретов. Из основного соотношения (14.19) можно получить ряд чрезвычайно важных следствий.

1. Пусть время релаксации свободного заряда намного больше времени релаксации остаточной поляризации.

Тогда $\beta = \frac{\tau_r}{\tau_f} \gg 1$. Этот случай осуществляется, например, у диэлектриков, в которых не может быть создана достаточно длительно сохраняющаяся остаточная поляризация, а сами диэлектрики имеют очень малую электропроводность. К таким диэлектрикам относятся органические неполярные вещества.

Согласно (14.19) имеем

$$\sigma(t) = \sigma_f(0) e^{-\frac{t}{\tau_f}} - \sigma_r(0) e^{-\frac{t}{\tau_r}}. \quad (14.20)$$

На графике выражение (14.20) изобразится в виде двух экспоненциальных кривых, соответствующих временам релаксации τ_f и τ_r . Результирующая кривая, являющаяся их разностью, будет характеризовать зависимость суммарного заряда электрета σ от времени (рис. 74, где $A = \sigma_f(0)$, $B = \sigma_r(0)$).

Спустя некоторое время ($t > \tau_f$), первая экспонента

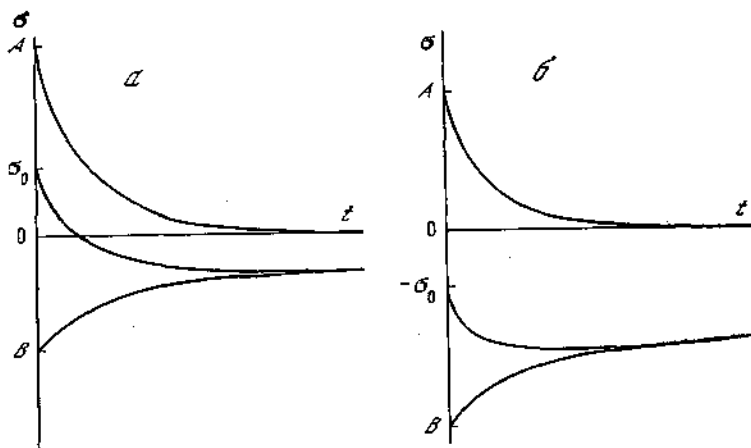


Рис. 74. Теоретическая зависимость заряда электрета от времени: а — $A > B$; б — $A < B$

исчезнет, и суммарный заряд электрета будет изменяться по закону

$$\sigma(t) = -\sigma_r(0) e^{-\frac{t}{\tau_r}}, \quad (14.21)$$

а его время жизни $\tau_r = \frac{1}{4\pi K_i \gamma_i}$ будет определяться электропроводностью материала электрета и условиями его закорачивания. Если электропроводность электрета γ_i мала или он хорошо закорочен, т. е. множитель K_i мал (см. (14.9)), то время жизни электрета τ_r может быть достаточно велико. Обращение знака заряда будет наблюдаться тогда, когда $|\sigma_f(0)| > |\sigma_r(0)|$ (см. рис. 74, а).

Если начальный свободный заряд электрета больше $\sigma_f(0)$, то обращение знака заряда наблюдаться не будет. В этом случае суммарный заряд, обратный по знаку заряду остаточной поляризации, достигнет максимума, а затем будет изменяться по формуле (14.20) (рис. 74, б).

2. Рассмотрим теперь второй, более сложный случай. Пусть время релаксации остаточной поляризации намного больше времени релаксации свободного заряда. Это условие выполняется, например, если электрет обладает сравнительно большой проводимостью и длительно сохраняющейся остаточной поляризацией. Тогда $\beta = \frac{\tau_r}{\tau_f} \ll 1$ и из

(14.19) получим

$$\sigma(t) = -\beta\sigma_f(0)e^{-\frac{t}{\tau_f}} + [\beta\sigma_f(0) - \sigma(0)]e^{-\frac{t}{\tau_r}}. \quad (14.22)$$

Так как $\tau_r \ll \tau_f$, функция $e^{-\frac{t}{\tau_r}}$ убывает быстрее, чем $e^{-\frac{t}{\tau_f}}$ (рис. 74, где $A = \beta\sigma_f(0) - \sigma(0)$, $B = \beta\sigma_f(0)$).

Поэтому по прошествии некоторого времени заряд электрета будет изменяться по закону

$$\sigma(t) = -\beta\sigma_f(0)e^{-\frac{t}{\tau_f}}, \quad (14.23)$$

а его время жизни будет равно τ_f , т. е. времени сохранения остаточной поляризации.

Если начальный свободный заряд электрета $\sigma_r(0)$ меньше $\sigma_f(0)$, то $\sigma(0) = \sigma_r(0) - \sigma_f(0) < 0$ и $|\beta\sigma_f(0) - \sigma(0)| > |\beta\sigma_f(0)|$, т. е. начальное значение первой экспоненты в (14.22) по абсолютной величине меньше, чем второй. А это, согласно рис. 74, а, даст обращение знака заряда.

Если же в начальный момент времени свободный заряд электрета превышает заряд поляризации, то обращения знака заряда наблюдаться не будет. Суммарный заряд электрета, который по знаку совпадает с гомозарядом, будет со временем увеличиваться, перейдет через некоторый максимум, а затем начнет медленно уменьшаться (рис. 74, б).

Рассмотренный случай $\beta = \frac{\tau_r}{\tau_f} \ll 1$ (его можно назвать случаем «остаточной поляризации») физически более интересен. Именно он характерен для собственно электретного эффекта. В начальный момент после поляризации электрет будет иметь «внутреннюю» остаточную поляризацию, а на его поверхности будут располагаться заряды, пришедшие с электродов. Для простоты допустим, что этих налипших зарядов очень мало ($\sigma_r(0) = 0$). Со временем величина остаточной поляризации уменьшается, но в отличие от первого случая очень медленно. Поэтому внутри электрета будет действовать сильное электрическое поле и «нагонять» свободные заряды к поверхности электрета (рис. 75, а). Так как время релаксации свободных зарядов гораздо меньше, чем время релаксации остаточной

поляризации, то они через некоторое время полностью заэкранируют остаточную поляризацию и заряд электрета упадет до нуля (рис. 75, б). Однако после этого остаточная поляризация будет продолжать уменьшаться вследствие дезориентирующего теплового движения частиц диэлектрика. Это приведет к тому, что количество свободных зарядов станет больше, чем связанных, и внутри электрета снова возникнет электрическое поле, но противоположного направления (рис. 75, в). Свободный заряд начнет также уменьшаться. А так как время релаксации свободного заряда не равно нулю, то всегда будет наблюдаться некоторое отставание релаксации экранирующего остаточную поляризацию свободного заряда от спада этой остаточной поляризации. Именно благодаря этому обстоятельству стабильный заряд электрета будет отличен от нуля.

Стабильный заряд электрета соответствует динамическому равновесию между числом связанных и свободных зарядов, релаксирующих в единицу времени. Величина этого установившегося заряда будет определяться произведением $\beta\sigma_f(0)$, а время спада — τ_f . Чем больше отношение $\frac{\tau_r}{\tau_f} = \beta$ и величина $\sigma_f(0)$, тем больше стабильный заряд электрета.

Численная проверка результатов теории. Оценим время жизни керамических электретов, имеющих сравнительно большую электропроводность.

Первый случай: $\tau_r/\tau_f \gg 1$. В согласии с формулой (14.21) время жизни $\tau_0 = \tau_r = \frac{1}{4\pi k_i \gamma_i} = \frac{1}{k k_i \gamma_i}$, где $k = 1,13 \cdot 10^{13}$ В·см/Кл. Пусть $\gamma_i \cong 10^{-14}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ $\epsilon \cong$

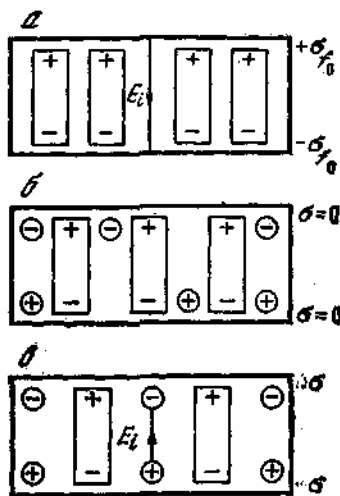


Рис. 75. Изменение остаточной поляризации и свободного заряда от времени для случая

$$\frac{\tau_r}{\tau_f} \ll 1$$

Диполи условно изображают «внутреннюю» остаточную поляризацию (гетерозаряд), а кружки — свободный заряд

$\cong 100$ и толщина электрета $L = 10^{-2}$ см. Тогда для незакороченного ($l = \infty$, $K_i = 1/\epsilon$) и закороченного ($l = 10^{-3}$ см, $K_i = 5 \cdot 10^{-3}$) электрета $\tau_0 \approx 10^3$ с (около 30 мин). Это значение τ_0 не соответствует опыту. Время жизни керамических электретов исчисляется годами.

Второй случай $\frac{\tau_r}{\tau_f} \ll 1$. В согласии с формулой (14.23)

$\tau_0 = \tau_f$, т. е. время жизни электретов определяется временем сохранения «внутренней» остаточной поляризации. Нам не известна точная величина τ_f . Известно только, что у керамических электретов она достаточно велика. Примем ее равной 10^8 с (10 лет). Тогда $\beta = \tau_r/\tau_f \approx 10^{-5}$. Если теперь принять, согласно опытным данным, что у керамических электретов $\sigma_f(0) = 10^{-4}$ Кл/см², то величина заряда $\beta\sigma_f(0)$, которая может характеризовать установившийся заряд электрета, будет равна 10^{-9} Кл/см².

Полученное значение находится в хорошем соответствии с экспериментом.

Мы исходили из опытных данных (см. гл. XIII, п. 3) о том, что керамические электреты имеют большую по величине и медленно спадающую со временем «внутреннюю» остаточную поляризацию и свободный гомозаряд, связанный в основном со сравнительно большой электропроводностью керамических диэлектриков. Вообще у диэлектриков с повышенной электропроводностью гомозаряд может быть образован путем миграции свободных зарядов во внутреннем поле уже готового электрета, т. е. гомоэлектрет можно получить и в том случае, если исключить всякую инжекцию зарядов извне (см. рис. 75).

6. Теория токов термодеполяризации

Общее выражение для плотности тока $j(t)$ термодеполяризации (ТДП) — тока, протекающего во внешней цепи при нагревании электрета, — следует из уравнения

$$-\frac{d\sigma_{\text{ind}}}{dt} = j(t) + j_e(t), \quad (14.24)$$

согласно которому изменение индуцированного на электродах заряда $\sigma_{\text{ind}}(t)$ происходит за счет тока $j(t)$ во внешней цепи и тока $j_e(t) = \gamma_e E_e(t)$ в зазорах электрет—электроды. Именно только этим путем индуцированный заряд может уйти с электродов или прийти на электроды (см. рис. 73).

Подставляя в (14.24) выражение (10.6) для σ_{ind} , а также учитывая соотношение $E_e = 4\pi K_e \sigma$ и формулу (14.10), получим общее уравнение для тока ТДП

$$j(t) = K_e \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{1}{\tau_e} \sigma(t), \quad (14.25)$$

где

$$\tau_e = \frac{1}{4\pi K_e \gamma_e} \quad (14.26)$$

— время релаксации заряда через промежутки электрет—электроды.

Для того чтобы получить явное выражение для тока ТДП, надо знать временную зависимость $\sigma(t)$, которая, в свою очередь, определяется из общего уравнения (14.13). Таким образом, в принципе задача нахождения функции $j(t)$ может быть решена. Однако, как мы указывали выше, в настоящее время общее уравнение (14.13) решено только для некоторых частных моделей электретного состояния.

Рассмотрим наиболее важный случай (а), который мы подробно обсудили в п. 5 этой главы. Для этой модели можно определить ток ТДП. Подставляя выражение (14.19) для $\sigma(t)$ в (14.25) и предполагая, что ТДП осуществляется путем равномерного нагревания электрета, т. е. $T = bt$, где b — постоянная, можно найти функцию $j(t)$. Она имеет достаточно сложный вид и мы не будем ее приводить. Укажем только, что эта функция в общем случае имеет два температурных максимума по знаку тока, соответствующих разрушению гетеро- и гомозаряда, т. е. правильно отвечает эксперименту (рис. 67).

При этом, согласно полученным нами формулам (1972), энергия активации гетерозаряда не меньше, а больше, чем гомозаряда. И это, несмотря на то, что максимум для гомозаряда следует за максимумом для гетерозаряда. Это обстоятельство отражает тот факт, что гомозаряд является свободным зарядом и существует лишь до тех пор, пока имеется «внутренняя» остаточная поляризация. Процессы релаксации «внутренней» остаточной поляризации и свободного гомозаряда не являются независимыми. Свободной гомозаряд релаксирует во внутреннем поле электрета, которое, в свою очередь, создается как свободными, так и связанными зарядами. Простой расчет энергии активации по начальному участку тока ТДП (см. гл. XII,

п. 3) здесь не пригоден, так как им можно пользоваться в случае независимых монорелаксационных процессов.

В электретах с повышенной диэлектрической проницаемостью проводимость воздушного промежутка электрет—электроды может быть достаточно велика (за счет коронирования). Тогда функция $j(t)$ будет иметь один максимум, соответствующий разрушению гетерозаряда. Это, по-видимому, имеет место у керамических электретов (см. рис. 40).

7. Общие замечания о физической природе электретного состояния

Рассмотренная выше феноменологическая теория позволяет сделать несколько общих замечаний о физической природе электретного эффекта.

Остановимся на трех экспериментальных фактах, наиболее полно характеризующих электретное состояние: длительность существования зарядов, обращение знака заряда, два максимума тока ТДП, соответствующих разрушению гетерозаряда и гомозаряда (первый максимум наблюдается при более низкой температуре, чем второй). Оценим с точки зрения этих опытных данных различные модели (а) — (ж) электретов.

Модель (а) соответствует этим данным. Согласно этой модели гомозаряд является свободным зарядом, т. е. обуславливает процесс электропроводности при комнатной температуре (температура хранения электрета). В пользу этого предположения говорит тот факт, что максимум тока ТДП для гомозаряда всегда следует за максимумом тока ТДП для гетерозаряда. В противном случае (связанный гомозаряд) трудно объяснить, почему энергия активации гомозаряда всегда больше, чем гетерозаряда. Модель (а), как и модель (г), отвечает термоэлектретам, т. е. электретам, у которых основную роль играет «внутренняя» остаточная поляризация (гетерозаряд).

Модель (б) должна дать противоположное обращение знака заряда: от гомо- к гетерозаряду. У термоэлектретов этого не наблюдается. Модель (б), как и модели (е), (д), (е), (ж), должна описывать свойства электретов, у которых главную роль играет инжектированный заряд (связанный или свободный), т. е. свойства радиоэлектретов, короноэлектретов, трибоэлектретов, анодоэлектретов.

Конечно, у термоэлектретов может наблюдаться и общий случай, когда электрет одновременно имеет и «внутреннюю», и «внешнюю» остаточные поляризации. В этом смысле термоэлектреты наиболее полно характеризуют электретный эффект. Однако в указанном общем случае ток ТДП (при учете свободного заряда) должен иметь по меньшей мере три максимума.

Магнетоэлектреты, как и фотоэлектреты, не имеют инжектированного заряда, т. е. описываются моделями (а) и (з).

Подбирая диэлектрики с малой удельной проводимостью и получая электреты путем коронирования или облучением электронами, можно осуществить модель (е) электрета.

Феноменологическая теория детально проверена применительно к электретам из монокристаллического LiF (А. Н. Губкин, В. А. Голова, 1974) и из полиметилметакрилата (А. Н. Губкин и В. А. Оглоблин, 1976). Показано, что электретный эффект в этих диэлектриках отвечает модели (з), причем «внутренняя» остаточная поляризация в LiF обусловлена одним релаксационным процессом, а в ПММА — двумя.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРЕТОВ

XV. ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ

1. Электрет — источник постоянного электрического поля

Основным свойством электретов является способность создавать практически постоянное электрическое поле в окружающем пространстве.

Иногда встречаются неправильные представления о том, что электреты являются источниками постоянного тока. Еще А. Гемант в 1935 г. указывал на то, что электрет — источник постоянного поля, но не тока (см. гл. V, п.5).

Электрет — электрический аналог постоянного магнита. Он может быть кратковременным источником емкостного тока только при деполяризации. В остальных случаях при присоединении электрета с установившимся зарядом к внешней цепи никакого тока не обнаруживается.

Иногда, правда, у некоторых керамических диэлектриков сразу же после поляризации наблюдаются кратковременные токи, обусловленные разрушением неустойчивых зарядов. Однако после установления стабильного, долго сохраняющегося заряда эти токи исчезают, но могут возникнуть снова при искусственной деполяризации, например при нагревании диэлектрика (термодеполяризация).

2. Как применяют электреты в технике

Электреты могут найти, и в ряде случаев уже нашли, широкое применение в различных областях техники в качестве источников постоянного электрического поля.

Действительно, электрет всегда окружен электрическим полем. У «свободного» электрета электрическое поле сложным образом распределено в пространстве (см. рис. 55); поле закороченного электрета сосредоточено в

воздушном зазоре между поверхностью электрета и металлическими электродами (см. рис. 57).

Постоянное поле электрета можно использовать либо непосредственно, либо косвенным образом, путем индукцирования переменного тока в поле электрета. Большинство известных применений электретов — это так называемые электретные датчики сигналов или электретные преобразователи различного рода. Их работа основана на индукцировании переменного тока в поле электрета. Ниже (см. гл. XVI) будут рассмотрены некоторые электретные датчики, такие, как электретные микрофоны, вибродатчики, тахометры и др.

Электростатическое поле электрета можно использовать также непосредственно. На основе этого работают такие приборы, как фильтры для газов, электретные электрометры и вольтметры, фокусирующие и сортирующие системы и другие приборы и устройства. О них будет рассказано в главе XVII.

Кроме этого, электреты в силу своих особенностей могут иметь и другие разнообразные применения, о которых мы также расскажем ниже (см. гл. XVIII).

XVI. ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МИКРОФОНЫ И ДРУГИЕ ДАТЧИКИ СИГНАЛОВ

При колебании металлических электродов в поле электрета в цепи, соединяющей эти электроды, потечет переменный ток. Большое количество приборов, работающих с применением электретов, основано именно на этом принципе, на индукцировании переменного тока в электрическом поле электрета.

Физическая сущность этого явления была разобрана в главе XI, п. 2. Теперь обратим внимание на приборы, действие которых основано на этом принципе. Существенная особенность всех этих приборов состоит в том, что они не нуждаются в источниках питания.

1. Электретные микрофоны

Схематическое изображение электретного микрофона было приведено на рис. 22.

Микрофон работает достаточно хорошо при присоединении к обычному высокоомному телефону. Такой микрофон может служить телефоном. В этом случае на мембрану подается переменное напряжение от микрофона, и она начинает колебаться в постоянном поле электрета.

Электретные микрофон-телефоны впервые были изготовлены в Японии еще до второй мировой войны. Электреты изготовлялись там из смеси восков, составной частью которых был карнаубский воск.

С применением электретных микрофонов и телефонов связан интересный эпизод. Во время второй мировой войны американцы захватили один из японских военных кораблей. Изучая оборудование этого корабля, они обнаружили, что телефонная связь на нем работает без источников питания. Причем они не нашли в японских микрофонах ни обмоток, ни постоянных магнитов. Это привело их в недоумение, и они никак не могли догадаться, как же работают японские микрофоны. Позднее было выяснено, что связь на захваченном корабле осуществля-

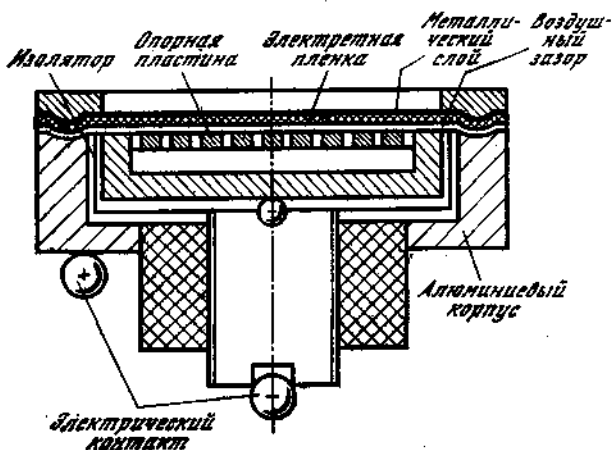


Рис. 76. Схематическое изображение пленочного электретного микрофона (по Сосолеру и Восту, 1966)

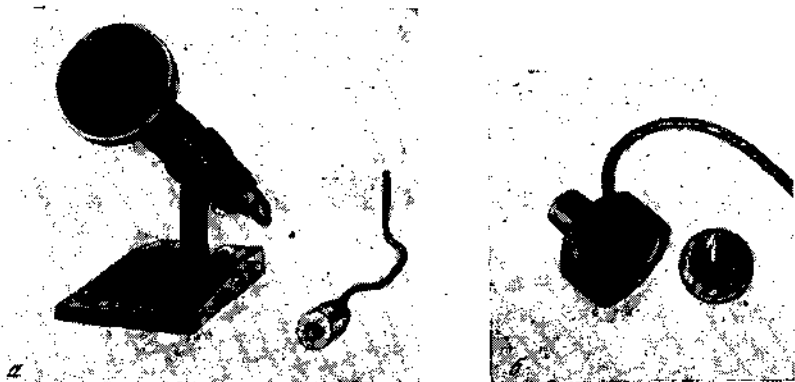


Рис. 77. Фотографии современных пленочных электретных микрофонов, выпускаемых фирмой «Сони» в Японии (а) и в СССР (б)

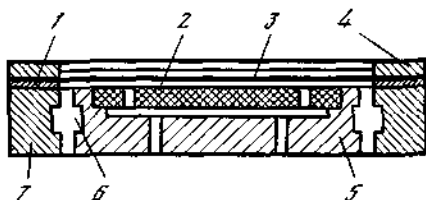


Рис. 78. Фронтальная часть капсулы с керамическим электретом (по Горелку, Губкину, Ефашкину, 1971):

1 — прокладка толщиной 40 мкм; 2 — электрет; 3 — мембрана; 4 — прижимное кольцо; 5 — вкладыши; 6 — изоляционное кольцо; 7 — корпус

лась с помощью микрофонов и телефонов, работающих с применением электретов.

Впервые в Советском Союзе электретные микрофоны были разработаны А. Н. Губкиным и В. Д. Копаневым (1959). В этих микрофонах использовались керамические электреты из титаната кальция. Электретные микрофоны устроены очень просто. По сути дела, микрофон имеет только две основные детали: электрет с металлическим основанием — электродом и мембрану, укрепленную в корпусе. Остальные детали играют вспомогательную роль. Никаких обмоток, являющихся необходимой принадлежностью электродинамического микрофона, здесь нет. Электрет имеет отверстия для того, чтобы воздух при колебании мембраны не препятствовал ее движению.

Подобный микрофон развивал от человеческого голоса средней громкости напряжение в несколько вольт на входном сопротивлении 1 *МОм*.

После того как были получены и исследованы электреты из тонких полимерных пленок, конструкция электретного микрофона еще более упростилась. На рис. 76 представлена схема микрофона с тонкой полимерной пленкой. Существенно, что здесь сам электрет одновременно является мембраной. Конструкция микрофона фактически свелась к двум деталям: тонкой подвижной полимерной пленке—электрету, имеющей с одной стороны напыленный слой металла, и металлическому основанию.

Микрофоны на керамических электретах также модернизированы. Керамический электрет стал более компактным, его диаметр уменьшился до 1—3 см.

В настоящее время в США, Японии и других странах большинство микрофонов работают с применением электретов (рис. 77). Наша промышленность также выпускает как пленочные электретные микрофоны, так и микрофон, использующий керамический электрет из титаната кальция. Последний был разработан в лабораториях Московского института электронного машиностроения и Научно-исследовательского кинофотоинститута (рис. 78). Из пленочных микрофонов можно отметить электретный микрофон для слухового аппарата, разработанный А. П. Лучниковым в МИЭМ совместно с Московским заводом слуховых аппаратов (1972), а также малогабаритный электретный микрофон, разработанный в Рязанском радиотехническом институте под руководством П. Т. Орешкина в 1972 г. (рис. 77, б).

2. Генераторы переменного тока

Аналогичный принцип может быть положен в основу работы маломощных генераторов переменного тока на электретах. Здесь колебания подвижного электрода происходят за счет какого-либо другого внешнего источника энергии (воды, ветра и т. п.).

Как показывает расчет, мощность такого генератора, работающего с одним электретом, невелика (не превышает 10^{-6} Вт). Однако, увеличивая число электретов, можно значительно повысить мощность электретного генератора.

3. Вибродатчики на электретах

Если во втором случае практического применения электретов колебания подвижного электрода возникали за счет энергии воды, ветра, то в случае, на котором мы сейчас остановимся, подвижный электрод совершает колебания относительно электрета за счет вибраций какого-либо объекта.

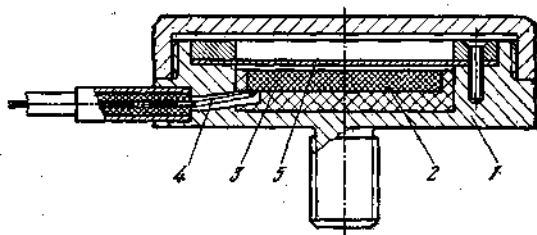


Рис. 79. Схема электретного вибродатчика (по Губяну, Сергиско, Трофименко, 1961):

1 — корпус вибродатчика, 2 — электрет, 3 — прокладка (изолятор)
4 — отвод к внешней цепи, 5 — металлическая мембрана

Вибродатчики на электретах устроены так (рис. 79). Электрет 2 жестко закрепляется в корпусе 1 с помощью прокладки из изолятора 3. Над электретом располагается металлическая мембрана 5, упруго связанная с корпусом вибродатчика. Вторая поверхность электрета посеребрена, к ней припаивается отвод к внешней цепи 4. Корпус датчика жестко соединяется с вибрирующим предметом (деталь машины, работающий мотор и др.) и колеблется вместе с ним. При этом мембрана совершает перемещения относительно корпуса датчика и жестко связанного с ним электрета.

При колебаниях мембраны во внешней цепи возникает ток, частота которого будет равна частоте вибраций детали. Чем интенсивнее вибрирует деталь, тем большая величина тока зафиксируется во внешней цепи. По измеренной величине тока можно определить силу вибраций системы.

4. Электретные тахометры

Как мы видели выше (п.1—3 этой главы), индуцирование переменного тока в электростатическом поле электрета может быть осуществлено различными способами. Пе-

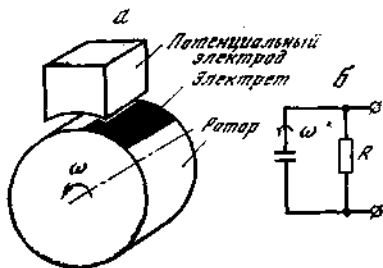


Рис. 80. Схематическое изображение электретного тахометра (а) и его эквивалентная схема (б) (по Губкину и Реминой, 1973)

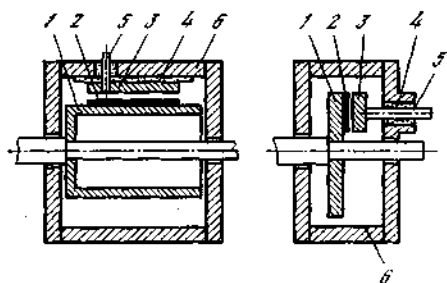


Рис. 81. Модели электретных тахометров (по Губкину и Реминой, 1973):

- 1 — ротор,
- 2 — электрет,
- 3 — потенциальный электрод,
- 4 — изоляционная прокладка,
- 5 — вывод,
- 6 — корпус

ременный ток индуцируется тогда, когда имеются перемещения электрода в поле электрета. Представим себе теперь, что периодически перемещается не электрод относительно электрета, а электрет относительно электрода. Этот принцип лежит в основе электретного тахометра — прибора для измерения скорости или частоты вращения.

В разработанной модели тахометра (1973) [34] электрет, наклеенный на вращающуюся деталь или ротор машины, проходя мимо неподвижного электрода, индуцирует на ней заряд (рис. 80). Этот заряд в виде импульса напряжения или тока снимается с выхода тахометра и подается на измерительное или регистрирующее устройство. Скорость вращения может определяться или по величине выходного напряжения, или по частоте индуцируемых импульсов.

У изготовленных макетов тахометров электрет прикреплялся на боковой (рис. 81, а) или на торцевой (рис. 81, б) поверхности ротора.

Электретный тахометр может быть выполнен в виде отдельного прибора или совмещен с механизмом, скорость которого необходимо измерить. Во втором случае ротором

служит любая вращающаяся деталь или вал механизма. В качестве электрета используется полимерная пленка толщиной в несколько десятков микрон, которая не может дать какой-либо заметной нагрузки.

Достоинством электретного тахометра является то, что он работает без внешних источников питания и весьма прост по своему устройству (не имеет обмоток), а также позволяет использовать в качестве ротора вал машины или любую вращающуюся деталь.

5. Электретные датчики давления

При изменении воздушного зазора электрет—электроды (см. рис. 57) во внешней цепи, соединяющей электроды, наблюдается импульс тока. На этой основе работают электретные датчики давления. Давление прикладывается к мембране, изготовленной в виде электретной пленки (обычно это фторопласт-4).

Американские ученые Сесслер и Вест (1971) описали два вида электретных датчиков давления. Первый выполнен в виде микрофона с полимерной пленкой и рассчитан на измерение инфразвуковых колебаний (10^{-3} — 10^2 Гц). Второй состоит из ряда клавишей, расположенных над электретной пленкой. При давлении на одну из клавишей воздушный зазор между кнопкой и электретной пленкой изменяется, и во внешней цепи появляется импульс тока.

В МИЭМ совместно с Институтом источников тока (1974) также разработан электретный датчик давления микрофонного типа для измерения инфразвуковых колебаний (инфрабарограф).

А. С. Стальцев в г. Таганроге (1976) разработал электретный приемник акустических волн в жидкости и применил его для разведки под водой земных недр.

Авторы [20] (1967—1968) разработали электретный датчик давления микрофонного типа для оптико-акустического газоанализатора (рис. 82). Работа оптико-акустического газоанализатора основана на измерении разности давлений в сравнительной камере и в рабочей камере, где находится исследуемый газ, при освещении последнего инфракрасным светом.

Электретные датчики этого вида имеют ряд преимуществ перед емкостными: не требуют внешнего стабили-

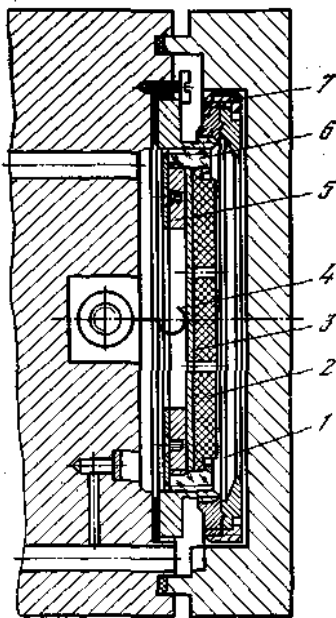
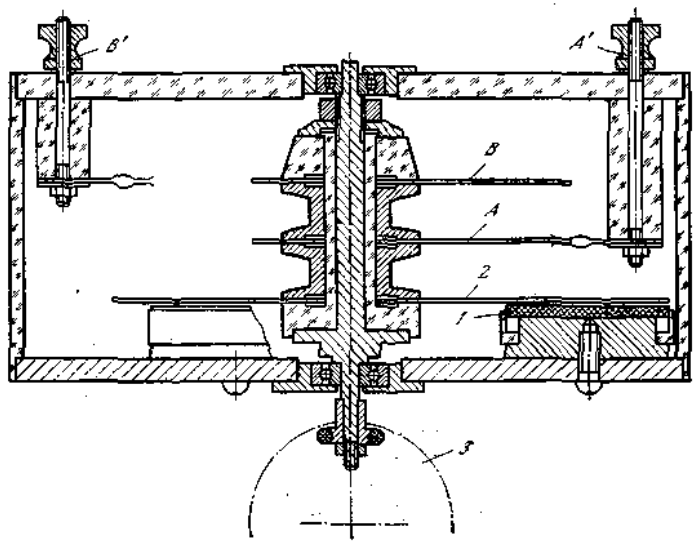


Рис. 82. Схема электретоного датчика для оптико-акустического газоанализатора (по Губкину и Цукареву, 1968):

- 1 — мембрана,
- 2 — электрет,
- 3 — неподвижный электрод,
- 4 — контакт,
- 5 — гайка,
- 6 — обложка,
- 7 — гайка

Рис. 83. Схема генератора высокого напряжения на электретах (по Губкину и Кошаневу, 1960):

- 1 — электрет,
- 2 — металлические лопастие-электроды,
- 3 — привод к двигателю,
- A и B — подвижные контакты переключателя,
- A' и B' — клеммы, соединяющие систему с конденсатором



лизированного напряжения, у них не наблюдается «защипания» мембраны, так как не происходит пробоев воздуха между металлической мембраной и поверхностью электрета, и т. д.

6. Генераторы высокого напряжения

С помощью электретов можно изготовить высоковольтный генератор постоянного напряжения. Принцип его действия заключается в следующем.

При измерении заряда электрета методом электростатической индукции (см. гл. XI, п. 1) один из электродов, между которыми находится электрет, делается подвижным. Измерение осуществляется отрывом подвижного электрода от электрета. При этом заряды, индуцированные на электродах, переходят на конденсатор. Необходимым условием для выполнения этого процесса является кратковременное заземление подвижного электрода (если второй электрод заземлен), когда он находится в контакте с электретом, и затем отключение его от земли перед отрывом от электрета.

Повторяя эту операцию много раз подряд, можно зарядить конденсатор, на который стекает заряд, до большого потенциала, равного разности потенциалов между поверхностями «свободного» электрета. При плотности заряда 10^{-8} Кл/см² эта разность потенциалов может достигать 10 кВ.

На рис. 83 дано схематическое изображение генератора высокого напряжения на электретах. Генератор работает следующим образом.

Над поверхностями трех электретов 1 вращаются три металлические лопасти 2. Электреты расположены таким образом, что между ними остается пустое пространство, равное по своей площади площади электретов. Когда лопасти при своем движении располагаются над электретами, подвижные контакты, например А, соединяют их с землей (нижние электроды, на которых лежат электреты, соединены с землей). В это время на лопастях-электродах индуцируются заряды, противоположные зарядам электрета. Как только лопасти начнут располагаться над пустым пространством, контакт А отсоединит их от земли, а другой контакт В присоединит к высоковольтному конденсатору. Когда лопасти целиком расположатся над пустым про-

странством, электрическое поле электрета перестанет удерживать индуцированный заряд, и он полностью стечет на конденсатор.

Таким способом можно зарядить конденсатор за короткое время до высокого потенциала. Действующая модель генератора (рис. 83) заряжала небольшую емкость до 5 кВ в течение 1 мин.

Электретные маломощные генераторы, работающие на полимерных пленках, удобны для применения в космических аппаратах. Они легки, просты по устройству и надежны при работе в вакууме. В США по заказу ВВС в 1962 г. был изготовлен электретный генератор, который давал ток силой в несколько микроампер и развивал мощность около 10^{-4} Вт.

В одной из работ (Мэттью, 1962) подробно описан электростатический генератор на электретах. Экспериментальная модель генератора давала ток в 1,5 мкА при мощности 200 мкВт (оптимальное входное сопротивление 100 МОм). Указано, что можно достигнуть лучших показателей: ток 1 мА, мощность 1 Вт.

Электретный генератор малой мощности может служить для возбуждения более мощных электростатических генераторов (Б. А. Пономарев, 1968).

XVII. ПРИМЕНЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА НЕПОСРЕДСТВЕННОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ ЭЛЕКТРЕТА

1. Фильтр для газов

Между поверхностью электрета и закорачивающими его электродами действует сильное электрическое поле. Максимальная величина этого поля может составлять 33 кВ/см, т. е. быть равной пробивной прочности окружающего электрет воздуха.

Если пропускать газ, содержащий заряженные частицы, через зазор электрет—электроды, то частицы, заряженные одним знаком, будут осаждаться на электроде, а противоположным — на поверхности электрета. После пропускания определенной порции газа поверхности электрета и электрода должны очищаться от прилипших к ним

частичек, так как в противном случае последние полностью заэкранируют поверхностный заряд электрета, и электростатическое поле в зазоре перестанет действовать.

На этом принципе электреты могут быть использованы в фильтрах для очистки газа. Следует напомнить, что этот прибор, как и другие электретные приборы, работает без внешних источников питания.

2. Дозиметр проникающей радиации на электретах

Мы уже знаем (см. гл. IX, п. 2), что облучение электретов α -, β - и γ -лучами снижает их заряд. Проникающее излучение ионизирует воздух вокруг электрета. Возникшие ионы движутся в электрическом поле электрета, осаждаются на его поверхностях и экранируют заряд. В этом случае происходит точно такой же процесс, как и в разобранный выше электретном фильтре для газа. Чем больше степень ионизации воздуха, тем больше заэкранирован заряд электрета, т. е. тем меньше измеряемый заряд электрета. На этом принципе можно использовать электреты в качестве дозиметров проникающей радиации, работающих без внешних источников питания.

Измеряя заряд электрета до внесения его в зону облучения, а затем в зоне облучения, можно по степени уменьшения заряда судить об интенсивности радиации.

Проникающая радиация способна не только ионизировать окружающий электрет воздух, но и вызывать необратимые изменения в материале электрета. Это также надо учитывать при использовании электретов в качестве чувствительных элементов дозиметров.

3. Управление электронным лучом с помощью электретов

Заряженные частицы способны смещаться в электрическом поле электрета (см. гл. XI, п. 3). Следовательно, электреты можно использовать для управления электронным лучом. На рис. 84 изображена такая фокусирующая система с четырьмя электретами.

Пучок электронов из электронной пушки Π попадает в первую отклоняющую систему электрод—поверхность электрета \mathcal{E}_1 , которая способна смещать электронный

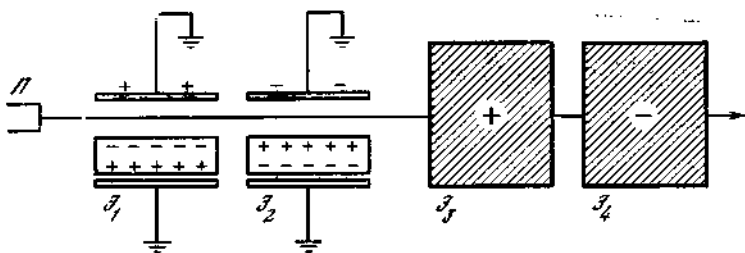


Рис. 84. Фокусировка электронного пучка с помощью электретов

луч вертикально вверх. Затем он попадает во вторую систему \mathcal{E}_2 , смещающую электронный пучок вертикально вниз. Третья и четвертая системы \mathcal{E}_3 и \mathcal{E}_4 смещают пучок соответственно вправо и влево в горизонтальном направлении.

Увеличивая или уменьшая величину зазоров между поверхностью электретов и электродами, можно регулировать величину смещения, т. е. управлять электронным лучом.

4. Измеритель атмосферного давления на электретах

Говоря о свойствах электретов, мы указали, что измеряемый заряд электрета зависит от давления окружающего его газа (см. гл. IX, п. 1). Поэтому по величине заряда электрета можно судить об атмосферном давлении окружающего электрет воздуха.

Следует учитывать «инерционность» электретных барометров. При резком изменении атмосферного давления заряд электрета не сразу приходит к определенному значению, а спустя некоторое время. Время установления заряда больше, если давление растет, и меньше, если оно понижается.

5. Гигрометр на электретах

Величина заряда электретов зависит от относительной влажности окружающего воздуха (см. гл. IX, п. 3).

Гигрометр на электретах по принципу своего устройства не отличается от измерителя атмосферного давления,

только здесь, во-первых, не нужна герметизация и, во-вторых, прибор должен быть устроен так, чтобы его показания не зависели от атмосферного давления. Последнее достигается подбором зазора электрет—электроды.

6. Электростатические электрометры и вольтметры на электретах

В главе VII подробно рассмотрены различные виды электретных гальванометров и электрометров, предложенных А. Гемантом в 1940 г. Не известно, были ли внедрены эти приборы в промышленность.

В 1959 г. в ВНИИЭП (Ленинград) Е. М. Иоффе и Г. Г. Цветковой была сделана попытка использовать электреты в электростатических вольтметрах для усиления постоянного поля. В присутствии электретов к электрическому полю, возникающему за счет внешнего источника, добавляется поле электрета, и поэтому чувствительность прибора возрастает.

Схематическое изображение прибора такого типа с горизонтально расположенными электретами показано на рис. 85. Здесь подвижный электрод — тонкий металлический диск B движется между поверхностями двух электретов A , обращенных друг к другу своими одноименно заряженными сторонами.

Испытания показали, что в приборах с керамическими электретами может быть получена сравнительно высокая чувствительность: 5—6В постоянного напряжения на 130 мм шкалы.

7. Фокусирующие и сортирующие системы на электретах

Электростатическое поле свободного электрета неоднородно и целиком определяется формой электрета. Электростатическое поле электрета в виде плоского диска сосредоточено в основном на краях диска, в остальной области оно имеет небольшую величину (см. рис. 55). Поэтому практический интерес имеют электреты более сложной формы (в виде кольца, ножа, конуса, трубки и т. д.), электростатические поля которых характеризуются большой величиной и значительным градиентом (большой неоднородностью).

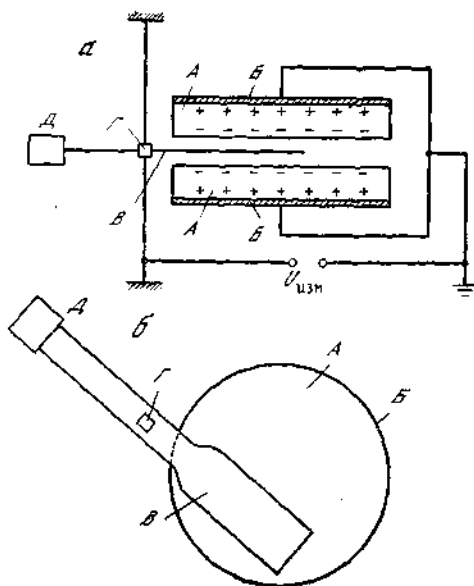


Рис. 85. Схематическое изображение электростатического вольтметра, работающего с применением электретов: вид спереди (а) и вид сверху (б) (по Иоффе и Цветковой 1959):

- А — электреты,
- Б — неподвижные электроды,
- В — подвижный электрод,
- Г — упругая металлическая нить,
- Д — противовес

Впервые В. Е. Манойлов и Д. А. Таирова (1962) показали, что электреты из титаната кальция в виде кольца могут служить в качестве электростатической линзы, т. е. способны фокусировать пучок электронов.

Исследования на эту тему продолжались. Было ясно, что замена обычных источников электростатического поля в действующих приборах и устройствах на электретные системы открывает большие перспективы. Действительно, электретные системы не требуют специальных источников питания, а это существенно уменьшает вес и габариты действующих приборов и устройств, что весьма важно в ряде областей техники (например, в космической технике, в микроэлектронике и т. д.). В 1961 г. А. М. Оравский в своей монографии «Молекулярные генераторы» писал: «Большие возможности упрощения конструкции генератора связаны с разработкой электретов, пригодных для создания сортирующих систем и не требующих внешнего источника напряжения».

На пути к осуществлению этой задачи встретился один интересный случай. В 1961 г. немецкий инженер Симон опубликовал статью, в которой описывалась кон-

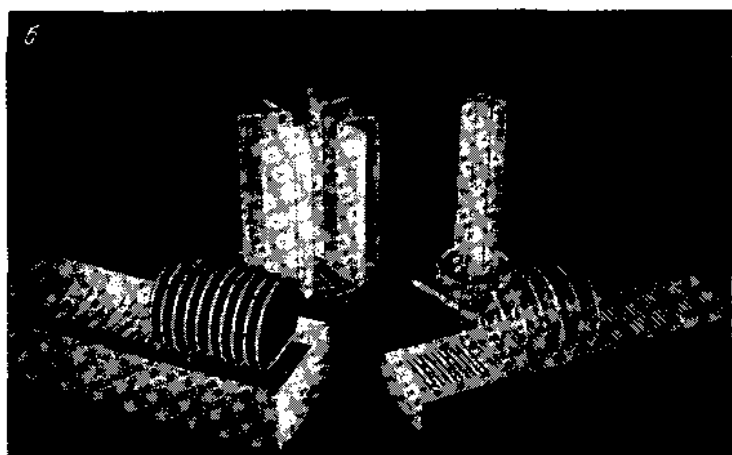
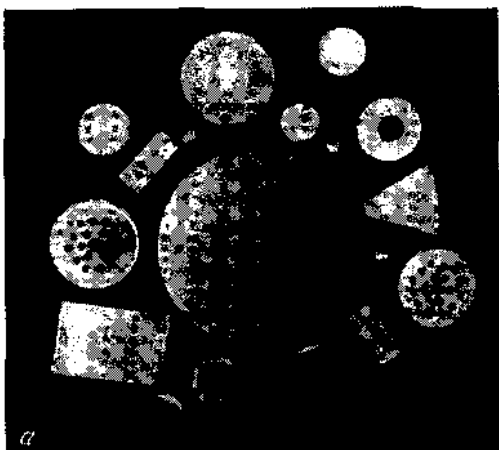


Рис. 86. Виды отдельных электретов (а) и электретных систем (б) (по Губкину и Новак, 1969)

струкция электронной линзы на электретах и был схематически изображен электронный микроскоп с электретными линзами. Однако больше публикаций на эту тему не было. Это связано с тем обстоятельством, что электретные приборы, предложенные Симоном, не работали.

Симон неправильно понял суть электретного эффекта. Он думал, что электреты являются источниками тока, т. е. могут служить в качестве обычной высоковольтной батареи. Поэтому, прикладывая к электрету металлические наконечники любой формы, можно с их помощью создавать электростатические поля любой конфигурации. В то же время мы знаем, что, напротив, металлические тела экранируют электрическое поле электрета.

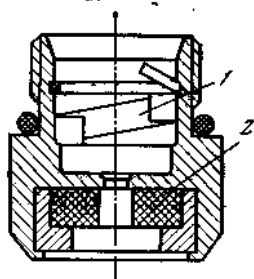
А. Н. Губкин и М. М. Новак (1969—1972) с целью разработки электретных систем для практического применения исследовали конфигурации электростатических полей электретов различной формы, изготовленных из разных диэлектриков (рис. 86). Для этой цели использовался метод зондирования поля электрета. Было показано, что, действительно, с помощью электретов сложной формы можно создавать неоднородные электростатические поля практически любой конфигурации и что электрические поля конусного и ножевого электретов обладают фокусирующими свойствами. Затем были исследованы системы электретов различной формы. В результате сделан вывод о том, что электретные системы из ножевых и кольцевых электретов могут заменить существующие системы для создания электростатического поля на металлических электродах в молекулярных генераторах.

8. Электретная форсунка

При добыче угля в шахтах с использованием угольных комбайнов образуется большое количество тонкодисперсной пыли. Эта пыль особенно вредна для здоровья человека. Проблема пылеочистки в угольных шахтах до настоящего времени полнотой не решена. Одним из распространенных методов пылеочистки является метод орошения пыли из водяных форсунок. Эффект пылеподавления существенно зависит от степени электрической заряженности водяных капель, которые приобретают электрический заряд за счет трения при прохождении воды через форсунку, а также вследствие соударений в момент распыления. Заряженность водяной пыли может быть увеличена искусственно, если заставить жидкость проходить через сильное электрическое поле. Обычно для этой цели используют плоский конденсатор, присоединенный к источнику высокого напряжения.

Рис. 87. Электретная форсунка (по Губкину, Степанову и др., 1970):

- 1 — спиральный канал форсунки,
- 2 — втулка из керамического диэлектрика — электрета



Однако этот способ имеет существенные недостатки. Главный недостаток — это возможность электрического пробоя воздушных промежутков. Это обстоятельство ограничивает применение указанного способа в шахтах, опасных по взрыву пыли или метана. Кроме того, этот способ требует громоздких источников высокого напряжения.

В МИЭМ совместно с Гипроуглемашем (1970) разработана и испытана в шахтах электретная форсунка для распыления воды, в которой используется эффект зарядки водяных капель при взаимодействии струи воды с заряженной поверхностью электрета (рис. 87). Применение электретной форсунки повышает эффективность пылеочистки и позволяет избавиться от указанных недостатков метода искусственной подзарядки водяных капель.

XVIII. ДРУГИЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРЕТОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

1. Запись информации на электретах

При поляризации электретов на их поверхностях образуются постоянные заряды. Обычно при поляризации используют электроды, покрывающие всю поверхность диска. Но что будет, если электроды определенной формы располагаются не по всей поверхности электрета, а только на ее части? Очевидно, в этом случае заряды образуются только в тех местах поверхности, которые находились под электродами, т. е. электрет как бы запоминает форму электродов. Вот это свойство электретов и лежит в основе их использования в электретапоминателях.

Как же «прочитать» записанный потенциальный рельеф? Это можно сделать с помощью одного из тех методов измерения заряда электретов, которые были описаны выше, например, можно применить вибрирующую металлическую головку (гл. XI, п. 2). Обходя поверхность диэлектрика такой головкой, мы «нащупаем» заряженные участки по величине тока индукции. Можно также посыпать поверхность диэлектрика заряженным порошком (гл. XI, п. 4).

В принципе электретные материалы могут «запоминать» любое сложное расположение электродов, а также знак потенциала электрода.

В МИЭМ совместно с НИКФИ в течение 1969—1975 гг. проводились специальные исследования, чтобы выяснить, можно ли использовать тонкие полимерные пленки для быстрой записи информации. Так, в частности, было установлено (гл. XIII, п. 2), что устойчивое электретное состояние у пленок из фторопласта-4 и лавсана возникает при кратковременной (микросекунды) поляризации в сильном электрическом поле (порядка сотен kB/cm). Следовательно, такие пленки пригодны для электретной записи, так как частота записи может достигать 10^5 — 10^6 Гц. Было установлено также, что при диаметре пишущих электродов 20—100 μm плотность записи составляет от 1 до 10^{-1} мм. Для проявления записи использовался отрицательно заряженный порошок.

2. Электрофотография на фотоэлектретах

До сих пор говорилось в основном о применении термоэлектретов, хотя многое из сказанного справедливо и для фотоэлектретов при условии, если они используются в темноте. Но, кроме этого, фотоэлектреты имеют одно специфическое применение, связанное с их принципиальным отличием от термоэлектретов, а именно чувствительность фотоэлектретов к свету может быть использована для электрофотографии.

Спроектируем на поверхность фотоэлектрета какое-либо световое позитивное изображение и выдержим его определенное время. Тогда на тех участках поверхности, которые освещены сильнее, зарядов исчезнет больше, чем на тех, которые освещены слабее. После снятия светового изображения его скрытая проекция сохранится.

Теперь требуется «проявить пластинку», т. е. сделать невидимое изображение видимым.

Для этого готовят смесь двух порошков. При трении друг о друга частички одного порошка заряжаются отрицательно, а второго — положительно. Посыпая такой смесью поверхность пластинки, мы проявляем ее. Поверхность пластинки окрасится, при этом интенсивность окраски будет ярче в тех местах, где зарядов больше. С помощью этого метода можно передать и полутона оригинала.

Методику электрофотографии на фотоэлектретах разработал В. М. Фридкин (50-е годы) [5]. На алюминиевые пластины напыляется в вакууме слой поликристаллической серы толщиной 50 мк (сера является фотоэлектретом). Этот слой поляризуется во внешнем электрическом поле при непрерывном освещении через полупрозрачный электрод. Затем на полученный таким образом фотоэлектрет проектируется позитивное изображение. Для проявления скрытого изображения используется смесь двух порошков: поваренной соли и асфальта.

3. Электродвигатели на электретах

Пластинка электрета вследствие взаимодействия ее поля с электрическим полем плоского конденсатора способна втягиваться в зазор между обкладками, если заряды на ее поверхностях противоположны зарядам на прилегающих к ним пластинках конденсатора, и выталкиваться в противоположном случае. На этом принципе основано устройство электродвигателей на электретах.

В ФИАНе (1960) было разработано несколько моделей электродвигателей на электретах. Схематическое изображение одного из таких электродвигателей с двумя электретами представлено на рис. 88.

Две электретные пластинки *B* скреплены друг с другом таким образом, что они могут совершать круговые движения в плоскости, совпадающей с их поверхностями. На пути этих пластинок помещены два плоских конденсатора *C*. Пластинки при своем вращении то входят в зазор между обкладками конденсатора, то выходят из него. К оси, которая вращается вместе с электретами, прикреплены скользящие контакты переключателя *D*, изменяющие заряды на пластинках конденсатора.

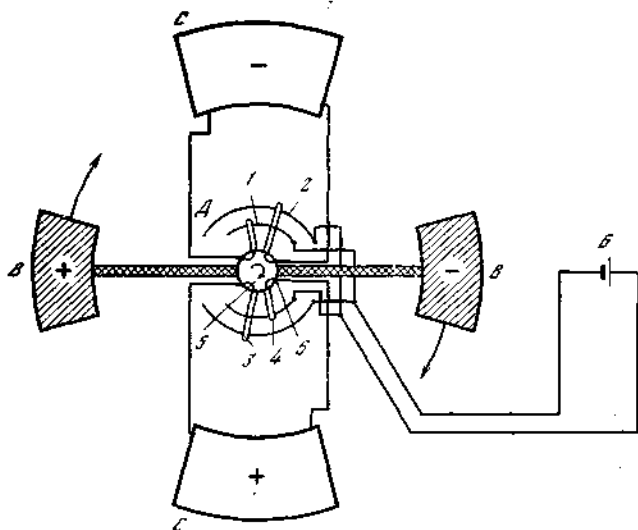


Рис. 88. Схематическое изображение электродвигателя на двух электретах (вид сверху) (по Губкину и Кошаневу, 1960):

B — электрет, *C* — плоский конденсатор, *Б* — батарея, *Д* — переключатель полярности;

1 и *2* — клеммы, *3* и *4* — скользящие контакты, *5* — ось, *6* — другие скользящие контакты

При приближении пластинок к конденсатору его обкладки принимают такой знак, при котором пластинка втягивается в зазор. В тот же момент, когда пластинка полностью втянулась в конденсатор, заряды на его обкладках меняются на обратные, и пластинка выталкивается из зазора. При приближении к следующему конденсатору все повторяется сначала. Таким образом достигается непрерывное вращение электретов и связанной с ними оси.

Для того чтобы электретный двигатель работал, на обкладки конденсаторов необходимо подавать высокое напряжение (1000 В) от малоомощного источника напряжения (например, можно пользоваться набором анодных батарей). При этом расход энергии чрезвычайно мал, скорость же вращения может быть большой.

В. Е. Манойлов и О. А. Мяздриков (1961) предложили конструкцию электретного синхронного двигателя, пи-

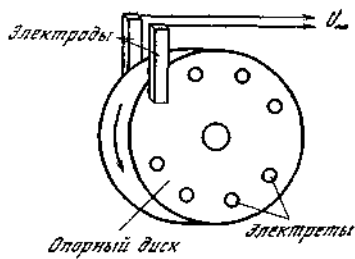
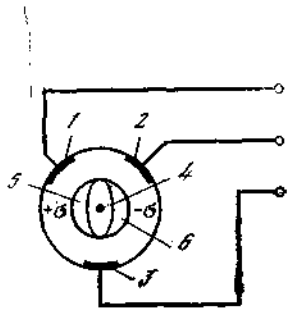


Рис. 89. Принципиальная схема электретного синхронного двигателя (по Манолюву и Мяздрипову, 1961)

1, 2, 3 — электроды, 4 — диск-ротор, 5, 6 — электреты

Рис. 90. Схема электретного генератора и электродвигателя (по Карбо, 1968)

таемого трехфазным переменным напряжением (рис. 89). Очевидно, что схема обратима, т. е. может рассматриваться как синхронный электретный генератор.

Изображенная на рис. 90 схема электретного генератора также обратима, т. е. может быть схемой электретного двигателя.

4. Применение электретов в качестве кратковременных источников тока в пьезоэлементах

Электреты — кратковременные источники постоянного тока. Уже говорилось, что электрет при своей деполяризации способен выделить во внешнюю цепь некоторое количество электричества, величина которого зависит от материала электрета и условий его изготовления. В отдельных случаях она может достигать 10^{-4} Кл/см², а ток во внешней цепи — 10^{-6} А. Составляя батарею из многих электретов, можно создать источники кратковременного тока достаточно большой мощности.

Представим себе, что парашютисту-геологу, выброшенному на изучаемую территорию, требуется передать кратковременную радиоинформацию. Он раскладывает костер, нагревает электретную батарею, которая питает его радиопередатчик, и передает нужные сведения. Затем оставляет разрядившуюся батарею и продолжает выполнять задание.

Применение электретов в качестве пьезоэлементов. При наложении механической нагрузки на систему электрет — электроды во внешней цепи зафиксирован некоторый импульс тока (см. гл. XII, п. 5). Это позволяет использовать электреты в качестве датчиков давления.

В ряде случаев электретные пьезодатчики могут иметь преимущество по сравнению с известными пьезоэлементами в связи с тем, что они термостойки, обладают большим удельным сопротивлением, механически прочны.

5. Применение электретов в медицине

Весьма важной задачей современной медицины является создание искусственных сосудов и искусственного сердца. В качестве искусственных сосудов используются трубки, изготовленные из различных полимерных диэлектриков. Отрезок такой трубки может заменить вышедший из строя по тем или иным причинам «живой сосуд». Однако на пути решения этой задачи встречается весьма принципиальная трудность. Дело в том, что в таком искусственном сосуде наблюдается повышенная свертываемость крови. По-видимому, стенки «живого сосуда» обладают особыми свойствами, предохраняющими от тромбоза крови.

Аналогичная трудность встречается при хранении крови — кровь быстро свертывается.

В 1968 г. в американской печати (А. Р. Гарднер) появилось сообщение, что отрицательные заряды электретов уменьшают вероятность тромбоза у собак, а положительные увеличивают. Таким образом, если сделать искусственный сосуд из трубчатого полимерного электрета, внутренняя поверхность которого заряжена отрицательно, то свертываемость крови уменьшится. Аналогичным образом можно увеличить срок хранения крови, если сосуд, где она хранится, будет электретом, внутренняя поверхность которого несет отрицательный заряд.

Исследования подобного рода ведутся в настоящее время в МИЭМ совместно с НИИ хирургии и трансплантации органов.

6. О некоторых специальных применениях электретов и перспективах их дальнейшего использования

Есть сведения, что, кроме указанных выше областей применения, электреты могут быть использованы для специальных целей. Так, имеется сообщение, что в Японии (1972) разработаны электретные звукосниматели для стереопроекторов.

В. А. Андрущенко (1960) предложил конструкцию электростатического реле на электретах (рис. 91), которое

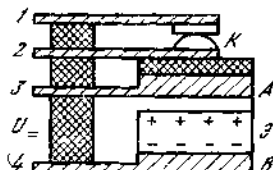


Рис. 91. Электростатическое реле на электретах (по Андрущенко, 1960)

работает следующим образом. При подаче некоторого постоянного напряжения на клеммы 3 и 4 верхний электрод *A* притянется к электрету *Э*, который находится на неподвижном электроде *B*. Это повлечет за собой размыкание контактов *K*; реле будет размыкать или замыкать (в зависимости от конструкции) вторичную цепь, присоединенную к клеммам 1 и 2. Имеются сведения (1977), что электретные реле с весьма хорошими характеристиками изготовлены за рубежом.

Перспективно использовать электреты в сепарирующих устройствах. Там они заменят внешние источники напряжения. Схема электретного сепаратора изображена на рис. 92. В неоднородном поле электрета происходит разделение частиц минерала.

В. А. Седин и Г. П. Яровой (1971) изготовили шариковые и линейные электреты с монополярным зарядом и применили их для целей моделирования. В одной из американских работ (1968) приведена схема электретного измерителя скорости пули (рис. 93). При пролете пули электрические поля между металлической пластиной и электретами изменяются. Моменты влета и вылета пули фиксируются прибором. Зная путь, который прошла пуля, и время пролета, определяют ее скорость.

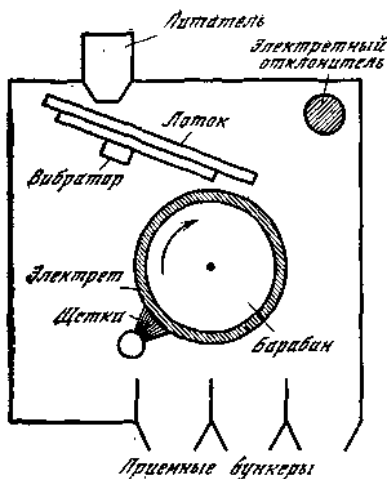


Рис. 92. Схема сепаратора на электретах (по Плаксину, Олафинскому и др., 1967)

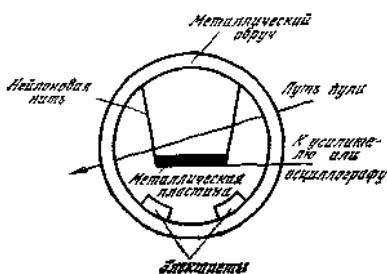


Рис. 93. Электретный измеритель скорости пули (по Карбо, 1968)

Высказывается предположение (В. В. Цетлин и др., 1976), что радиоэлектреты могут найти интересное применение для защиты космических аппаратов от радиоактивного облучения. Для этой цели следует нанести на поверхность космического корабля тонкую радиоэлектретную пленку. Электрическое поле и заряд этой пленки будут затруднять проникновение радиоактивных частиц внутрь космического корабля.

Как мы видели выше, электреты могут применяться в самых различных областях техники. Трудно назвать такую область техники, где бы электреты не нашли применения. Можно ли все-таки указать наиболее перспективные направления использования электретов? Ответить на этот вопрос непросто. Можно легко ошибиться и высказать субъективное мнение. Действительно, каждый специалист может считать, что именно в его области использование электретов наиболее перспективно.

Нам кажется, что электреты найдут широкое применение в тех областях техники, в тех приборах и устройствах, где главным требованием являются небольшой вес, надежность, простота конструкции, способность работать в вакууме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Остановимся на некоторых особенностях электретного эффекта и путях его практического использования.

Во-первых, подчеркнем еще раз (см. главу XIII, п. 7), что электретное состояние твердых диэлектриков представляет собой явление, присущее всем диэлектрикам. В этом смысле электретный эффект не отличается от таких хорошо известных явлений, как поляризация диэлектриков, электропроводность и диэлектрические потери. Все реальные диэлектрики имеют собственные и примесные дефекты структуры (см. главу I, п. 3). Поэтому в них есть ловушки для диполей и заряженных частиц. При помещении диэлектриков во внешнее электрическое поле у них возникает релаксационная поляризация. Слабо связанные диполи или дипольные комплексы в полярных диэлектриках, а также квазидиполи в неполярных кристаллах ориентируются под действием поля и закрепляются в потенциальных ямах. Свободные носители заряда смещаются к электродам и захватываются на ловушках в процессе миграции. Диэлектрик поляризуется. Если поляризация такого диэлектрика происходит при повышенной температуре, то время установления релаксационных процессов становится сравнительно небольшим, так что поляризация развивается полностью. При понижении температуры диэлектрика время релаксации резко увеличивается и, если электрическое поле не отключается до окончательного понижения температуры, захваченные диполи и заряженные частицы закрепляются на ловушках («вмерзают в диэлектрик»). Образовавшаяся остаточная поляризация обуславливает электретное состояние термоэлектретов (у электроэлектретов нагревание не играет такой большой роли).

Если в диэлектрике при некоторой, например повышенной, температуре время установления релаксационных

процессов составляет доли секунды (от 10^{-12} и меньше), то подобный диэлектрик будет *релаксатором*; входящие в его состав диполи (или квазидиполи) и свободные носители заряда успевают ориентироваться или смещаться под действием переменного электрического поля (частота которого 10 Гц и больше). Такой диэлектрик обладает дисперсией диэлектрической проницаемости ϵ ; у него наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ [2; 8]. Зависимости $\epsilon(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ (ω — угловая частота переменного поля) в простейшем случае (один релаксационный процесс) имеют вид дебаевских кривых [8]. В более сложных случаях формулы для $\epsilon(\omega)$ и $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ можно найти, зная функцию $P_s(t)$, которую мы ввели выше (см. главы II и XIV).

Если понизить температуру релаксатора, то время релаксации диполей (или квазидиполей) и мигрирующих частиц резко возрастет и он превратится в электрет.

Таким образом, диэлектрик, обладающий релаксационной поляризацией в переменном электрическом поле при повышенных температурах, т. е. являющийся релаксатором, превращается в электрет при более низких температурах. Нет принципиальной разницы между релаксаторами и электретами. Все диэлектрики, имеющие дефекты, являются либо релаксаторами, либо электретами в зависимости от того, при какой температуре их рассматривать.

Исходя из сказанного, можно предложить общую методику для изучения релаксационных процессов в диэлектриках.

Для выяснения физической природы релаксационной поляризации нужно провести два цикла исследований. Первый цикл — это измерение ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ при разных температурах и разной частоте электрического поля и измерение удельной проводимости γ при разных температурах в постоянном электрическом поле. Второй цикл — это определение «электретных» характеристик — таких как зависимость эффективного поверхностного заряда σ от времени t и тока термодеполяризации от температуры.

В результате проведенных исследований можно дать наиболее полную характеристику тем молекулярным процессам, которые обуславливают релаксационные и электретные свойства диэлектриков.

«Электретная» методика (например, измерение токов

ТДП) в ряде случаев более чувствительна, чем классическая диэлектрическая методика (например, измерение $\operatorname{tg} \delta$). Однако только комплексное использование этих двух методик позволит наиболее полно охарактеризовать релаксационные процессы в диэлектриках.

Для электретов других видов, отличных от термо- и электроэлектретов, рассмотренная методика может быть дополнена. Так, томские ученые (А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Ю. М. Анненков, С. Г. Боев, Г. И. Сигаев и др.) весьма успешно (методом зондирования) определяют распределение объемного заряда у радиоэлектретов, накопленного в результате электронного облучения.

До настоящего времени задача ученых, изучающих электреты, заключалась в основном в том, чтобы выяснить молекулярную природу электретного состояния (с помощью изложенной выше методики) и попытаться изготовить электреты, обладающие достаточно большим и стабильным зарядом. Чем дольше сохраняется заряд электрета, чем меньше он меняется со временем, тем лучше электрет; его удобнее использовать в приборах и устройствах. Эта основная проблема еще не решена полностью. Если даже в некоторых случаях на практике и получены достаточно стабильные электреты, то удовлетворительного объяснения этому явлению не имеется не только на молекулярном, но и на феноменологическом уровне. Здесь практика опережает теорию.

Однако в последнее время возникла весьма важная противоположная проблема — проблема защиты от статического электричества. Статическое электричество наводится на твердых диэлектриках в результате трения, радиоактивного облучения, абсорбции и десорбции ионов и электронов, при коронировании электродов и в других случаях. Хорошие диэлектрики (особенно органические полимеры) весьма долго сохраняют наэлектризованное состояние. Статическое электричество может привести к ряду нежелательных явлений: отказу в работе диэлектрических и полупроводниковых приборов и устройств, изменению параметров покрытий ракет в космосе, взрыву горючих материалов и т. д. Особое внимание приобретает здесь защита от статического электричества в случае радиоэлектретного эффекта.

Поэтому ученые, занятые созданием новых стабильных электретов, должны обратить внимание и на решение

противоположной задачи: как избавиться от стабильных статических электретных зарядов. Знание закономерностей электретного состояния поможет решить эту задачу. Если ученый овладел способами получения стабильных электретов, он может дать рекомендации и для избавления от статической электризации.

Большое значение при исследовании электретного эффекта и особенно для практического применения электретов имеет своевременный аналитический обзор теоретических работ и патентной литературы.

Так, аналитический обзор патентной ситуации по проблеме разработки электретных акустических преобразователей (С. С. Альмухаметов, А. Н. Губкин, Н. В. Петкин, А. П. Савельев; ВНИИТ, МИЭМ, 1978) показал, что во всех ведущих странах мира ведется активное исследование электретов. Наибольшее количество патентов приходится на долю США и Японии. По данным на 1973 г., около трети всех микрофонов стало выпускаться в электретном исполнении. Большое внимание при разработке электретных преобразователей уделяется их стабильности и миниатюризации. Кроме традиционных методов электретирования полимерных пленок, заключающихся в нагревании пленки и приложении поляризующего напряжения, применяется ряд других методов (коронирование, облучение электронами и др.) или совокупность различных методов.

Изучив патентную документацию, можно определить тенденцию и основные направления в развитии учения об электретном эффекте и его практическом применении.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Книги

1. *Сканави Г. И.* Физика диэлектриков. (Область слабых полей). М.—Л., ГИТТЛ., 1949.
2. *Губкин А. Н.* Физика диэлектриков. Т. 1. М., «Высшая школа», 1971.
3. *Губкин А. Н.* Электреты. М., Изд-во АН СССР, 1961.
4. *Фридкин В. М., Желудев И. С.* Фотоэлектреты и электрофотографический процесс. М., Изд-во АН СССР, 1960.
5. *Фридкин В. М.* Физические основы электрофотографического процесса. М.—Л., «Энергия», 1966.
6. *Ковальский П. Н., Шнейдер А. Д.* Фотоэлектретный эффект в полупроводниках. Львов, «Высшая школа», 1977.
7. *Луцкейкин Г. А.* Полимерные электреты. М., «Химия», 1976.
8. *Бовородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А. и Тареев Б. М.* Теория диэлектриков. М.—Л., «Энергия», 1965.
9. *Мядриков О. А., Манойлов В. Е.* Электреты. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962.

Статьи

10. *Губкин А. Н.* К вопросу о феноменологической теории электретов.— «Журнал технической физики», 1957, т. 27, вып. 9, с. 1954—1968.
11. *Губкин А. Н., Сканави Г. И.* Получение и свойства новых электретов из неорганических диэлектриков.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1958, т. 22, № 3, с. 330—342.
12. *Губкин А. Н., Митрошина В. С., Сергиенко В. Ф., Субботин М. И.* Методы измерения заряда электретов.— «Приборы и техника эксперимента», 1959, № 4, с. 113—118.
13. *Губкин А. Н., Сорокин В. С.* Пьезоэффект в электретах.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1960, т. 24, № 2, с. 246—252.
14. *Губкин А. Н., Мильшина Е. А.* О роли остаточной поляризации в электретном эффекте.— «Физика твердого тела», 1961, т. 3, вып. 11, с. 3376—3382.
15. *Губкин А. Н., Сканави Г. И.* К вопросу о неорганических электретах.— «Физика твердого тела», 1961, т. 3, вып. 1, с. 297—304.
16. *Губкин А. Н., Мационашвили Б. Н.* К вопросу о физической природе электретного эффекта в карнаубском воске.— «Физика твердого тела», 1962, т. 4, вып. 5, с. 1196—1205.
17. *Медникова Е. И., Шарнопольская Е. Т.* Электреты на основе стекол.— «Стекло и керамика», 1963, № 4, с. 11—13.

18. Богородицкий Н. П., Таирова Д. А., Сорокин В. С. Роль свободных носителей зарядов в образовании электретного состояния в поликристаллических диэлектриках.— «Физика твердого тела», 1964, т. 6, вып. 8, с. 2301—2306.
19. Губкин А. Н., Кожевников А. М. Электреты из легкоплавких органических поликристаллических диэлектриков.— «Журнал физической химии», 1968, т. 42, № 8, с. 2106—2108.
20. Губкин А. Н., Цукарев Е. Ф. Электретный датчик сигналов.— «Приборы и техника эксперимента», 1968, № 3, с. 124—127.
21. Губкин А. Н., Оглоблин В. А. Электреты из полиметилметакрилата.— «Высокомолекулярные соединения», 1969, т. 116, № 2, с. 154—157.
22. Губкин А. Н., Егорова Т. С., Кокорин Л. М., Зицер Н. Е. Электреты из полимерных пленок.— «Высокомолекулярные соединения», 1970, т. 12А, № 3, с. 602—609.
23. Некрасов М. М., Прядко Л. Ф., Храмов Ю. А. Электретные свойства диэлектриков.— «Полупроводниковая техника и микроэлектроника», 1970. Киев, Изд-во АН УССР, вып. 4, с. 169—180.
24. Губкин А. Н., Каштанова А. М., Варшал Б. Г., Машкович М. Д., Осанова Т. Н. Исследование заряда электретов из стекла и ситалла системы $MgO-CaO-SiO_2-Al_2O_3$.— «Стеклообразное состояние», Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1970, т. 5, вып. 1, с. 318—322.
25. Губкин А. Н., Новак М. М. Фокусирующее электростатическое поле системы ножевых электретов.— «Журнал технической физики», 1971, т. 41, вып. 8, с. 1697—1701.
26. Пасянков В. В., Сейсян Е. Л., Таирова Д. А., Таиров В. Н. Процесс образования электретного состояния в некоторых органических пленках.— «Электронная техника. Сер. 8. Радиодетали», 1971, вып. 1(22), с. 57—65.
27. Заев Н. Е., Кувьмина Р. П. Зависимость плотности поверхностного заряда гомоэлектретов от температуры.— «Труды Всесоюз. НИИ электромеханики», 1971, т. 35, с. 200—209.
28. Губкин А. Н., Попова О. С., Каштанова А. М., Новак М. М. Зависимость заряда электретов от температуры и влажности.— «Электронная техника. Сер. 6. Материалы», 1972, вып. 2, с. 113—116.
29. Борисова М. Э., Койков С. Н., Кириллова Е. В., Парибок В. А., Фомин В. А. Пленочные электреты из политетрафторэтилена, изготовленные электронной бомбардировкой и в коронном разряде.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1972, вып. 27, с. 92—101.
30. Губкин А. Н., Романовская Н. Н. Электретный эффект в монокристаллах рутила.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1972, вып. 27, с. 118—125.
31. Губкин А. Н., Новак М. М., Холодова Г. К. Свойства электростатического поля системы кольцевых электретов и возможности его использования для фокусировки в молекулярных генераторах.— «Журнал технической физики», 1972, т. 42, № 4, с. 866—870.
32. Губкин А. Н. О физической природе электретного эффекта.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1972, вып. 27, с. 6—28.

33. Губкин А. Н., Голова В. А. Электреты из щелочно-галогидных монокристаллов.— «Изв. вузов СССР. Физика», 1973, № 8, с. 132—134.
34. Губкин А. Н., Ремина Л. В. Электретный тахометр.— «Измерительная техника», 1973, № 2, с. 43—44.
35. Губкин А. Н. Современная модель электрета.— «Физика и химия твердого тела», 1973, вып. 3, с. 43—49.
36. Губкин А. Н. О роли релаксационной поляризации в электретном эффекте твердых диэлектриков.— «Материалы радиоэлектроники», 1975, вып. 73, с. 59—71.
37. Губкин А. Н., Новак М. М., Голова В. А., Пономарев В. А., Рожановская Н. Н., Тютнев А. П., Шарова Г. Г., Костюков Н. С. Радиоэлектретный эффект в стеатитовой керамике.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1976, вып. 34, с. 206—213.
38. Ежелин М. И., Орешкин П. Т., Перельзика Т. К., Старченков Б. К., Тимофеев Т. К. Исследование электретов из полимерных пленок и изготовление мембран для электретных микрофонов.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1976, вып. 34, с. 22—29.
39. Борисова М. Э., Койков С. Н., Парибок В. А., Фомин В. А. Основные параметры электрета, их экспериментальное определение и связь с распределением заряда по толщине.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1976, вып. 34, с. 11—17.
40. Губкин А. Н. Общая феноменологическая теория электретного эффекта.— «Труды Моск. ин-та электронного машиностроения», 1976, вып. 34, с. 193—205.
41. Eguchi M. On the Permanent Electret.— «Philosophical Magazine», 1925, v. 49, p. 178—192.
42. Adams E. On Elektrets.— «Journal Franklin Institut», 1927, v. 204, p. 469—486.
43. Gemant A. Recent Investigations on Electrets.— «Philosophical Magazine», 1935, v. 20, N 136, p. 929—952.
44. Gemant A. The Use of Electrets in Electrical Instruments.— «Review Sciens Instruments», 1940, v. 11, N 2, p. 65—71.
45. Gross B. Experiments on Electrets.— «Physical Review», 1944, v. 66, p. 26—28.
46. Gutmann F. The Electret.— «Reviews of Modern Physics», 1948, v. 20, N 3, p. 457—472.
47. Swann W. F. G. Certain Matters Pertaining to Electrets.— «Journal Franklin Institutes», 1950, v. 250, p. 219—248.
48. Wieder H. H., Kaufman Sol. Plastic electrets and their applications.— «Electrical Engineering», 1953, v. 72, N 6, p. 511—514.
49. Wiseman G. G., Feaster G. R. Experiments on the polarisation and decay of electrets.— «The Journal of Chemical Physics», 1957, v. 26, N 3, p. 521—527.
50. Sessler G. M., West J. E. Foil-Electret Microphone.— «The Journal of the Acoustical Society of America», 1966, v. 40, N 6, p. 1433—1440.
51. Vassilev T., Lyudskanov V., Kartalov P., Donchev D. Investigating the Role of Dipole Orientation the Forming of Electret State in Polymethyleacrylate.— «Ecole Normale Supérieure Plovdiv-Bulgarie, Natura», 1967, t. 1, fasc. 1, p. 15—18.

52. *Carbauch V. A. J.* Electrets-Applications. Unlimited? — «Electrochemical Technology», 1968, v. 6, N 1—2, p. 3—6.
53. *Perlman M. M.* Review of Phenomenological Theories of Electrets. — «Electrochemical Technology», 1968, v. 6, N 3—4, p. 95—97.
54. *Palais F. L., Catlin A.* Electret Behavior at Low Pressure. — «The Journal of Chemical Physics», 1970, v. 32, N 7, p. 3651—3654.
55. *Людсканов В. Г., Зеленов Ю. В.* Изследване остатъчната поляризация в електрети от полимери по метода на термодеполаризацията. — «Высш. педагогически институт — Пловдив. Научни трудове. Физика», 1970, т. 8, кн. 2, с. 67—76.
56. *Sessler G. M., West J. E.* Electret transducers: a review. — «The Journal of the Acoustical Society of America», 1973, v. 53, N 6, p. 1589—1600.
57. *Gross B., Sessler G. M., West J. E.* Charge dynamics for electron-irradiated polymer-foil electrets. — «Journal of Applied Physics», 1974, v. 45, N 7, p. 2841—2851.

Введение	3
Поляризация диэлектриков	
I. Поляризация и структура диэлектриков	5
II. Релаксационная поляризация	15
III. Другие виды поляризации диэлектриков	25
История открытия электретов. Первые представления об электретном эффекте и возможностях его практического использования	
IV. История открытия электретов	27
V. Первые исследования электретов	33
VI. Ранние теории электретного эффекта	43
VII. Первые попытки практического применения электретов.	50
Современные представления об электретном эффекте	
VIII. Общие свойства электретов	54
IX. Влияние внешних условий и геометрии образцов на свойства электретов	79
X. Электрические поля электретов	90
XI. Методы измерения заряда электретов	95
XII. Исследование молекулярной природы гетеро- и гомозаряда электретов	106
XIII. Электретное состояние у разных диэлектриков	120
XIV. Физическая природа электретного эффекта по феноменологической теории	140
Практическое применение электретов	
XV. Возможные области практического применения электретов	158
XVI. Электретные микрофоны и другие датчики сигналов	159
XVII. Применения, основанные на непосредственном использовании электростатического поля электрета	168
XVIII. Другие практические применения электретов и перспективы их дальнейшего использования	175
Заключение	183
Основная литература	187

Алексей Николаевич Губкин

ЭЛЕКТРЕТЫ

**Утверждено к печати редколлекцией
серии научно-популярных изданий
Академии наук СССР**

Редактор В. А. Никифоровский

Редактор издательства Е. М. Кляус

Художник А. В. Пушкарный

Художественный редактор И. В. Разина

Технический редактор Ф. М. Хехов

Корректоры А. А. Лебедева, Л. В. Лукичева

ИБ № 4218

Сдано в набор 17.1.78г.

Подписано к печати 17.05.78г.

Формат 84×108¹/₁₆. Бумага типографская № 1

Гарнитура обыкновенная

Печать высокая

Усл. печ. л. 10,08. Уч.-изд. л. 9,7

Тираж 25600. Т-09227. Тип. зак. 113

Цена 65 коп.

Издательство «Наука»

117425, Москва, В-425, Профсоюзная ул., 94-а

2-я типография издательства «Наука»

121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10