

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. А.В. Николаева
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

А. И. Романенко

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ-2

Часть 2

**Диэлектрики, сегнетоэлектрические материалы,
лазерные материалы, сцинтилляторы**

Курс лекций

Новосибирск
2013

Курс лекций читается студентам 4-го курса физического факультета НГУ в Научно-образовательном центре Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН. Он отражает основные аспекты проблемы физических основ материаловедения функциональных материалов на 2012 г. и состоит из предисловия, четырех глав и заключения. Во введении излагается история возникновения и развития физики функциональных материалов как самостоятельного направления в физике конденсированного состояния. Первая глава посвящена рассмотрению физических свойств диэлектриков с точки зрения их практического использования; во второй главе излагаются основные свойства сегнетоэлектриков с точки зрения их практического использования; в третьей главе рассматриваются различные виды лазерных материалов; в четвертой главе приводятся основные характеристики сцинтилляторов. В заключении подводится итог рассмотрения основных свойств функциональных материалов по состоянию на конец 2012 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ДИЭЛЕКТРИКИ	5
1.1. Общие характеристики твердых диэлектриков	6
1.1.1. Диэлектрическая проницаемость диэлектриков	6
1.1.2. Электропроводность диэлектриков	6
1.1.3. Виды диэлектриков	7
1.1.4. Применение твердых диэлектриков в энергетике	7
1.2. Свойства наиболее применяемых диэлектриков	8
1.3. Электростатика и электрическое поле диэлектриков	16
2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	19
2.1. Ионные сегнетоэлектрические кристаллы	20
2.2. Дипольные сегнетоэлектрические кристаллы	20
2.3. Другие типы сегнетоэлектрических материалов	21
2.4. Применение сегнетоэлектрических материалов	22
3. ЛАЗЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	23
3.1. Диэлектрические кристаллы и стекла	23
3.2. Полупроводниковые кристаллы	24
3.3. Газовые лазеры	25
4. СЦИНТИЛЛЯТОРЫ	27
4.1. Основные характеристики сцинтилляторов	27
4.2. Неорганические сцинтилляторы	28
4.3. Органические сцинтилляторы	29
4.4. Нанокристаллические сцинтилляторы	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	33
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	34

ВЕДЕНИЕ

Многие технические прорывы связаны с созданием новых функциональных материалов. Для создания таких материалов необходима научная база, что и является предметом изучения материаловедения. Для целенаправленного создания функциональных материалов необходимо знать физические основы материаловедения.

Современная физика имеет дело с ансамблями частиц, т. е. совокупностью большого числа частиц, взаимодействующих между собой. Сюда относятся все системы, которыми занимается физика конденсированного состояния вещества: твердые тела, жидкости, жидкие кристаллы, полимеры, биополимеры и т. д. По существу, все макроскопические объекты, которыми занимается современная физика, представляют собой ансамбли взаимодействующих частиц. Свойства этих систем определяются свойствами составляющих их частиц и силами взаимодействия между ними, которые определяют целый ряд кооперативных явлений, характерных для ансамбля частиц как целого. В результате физическое описание материалов по необходимости имеет дело с ансамблями многих частиц, взаимодействующих между собой. Описание физических свойств материалов, в том числе оптических и магнитных, по необходимости использует приближения, сводящие задачу многих частиц к задаче одной или нескольких частиц в эффективном потенциале, создаваемом остальными частицами. В этом методическом пособии приведено краткое описание основных свойств таких функциональных материалов, как диэлектрики, сегнетоэлектрические материалы, лазерные материалы, сцинтилляторы.

1. ДИЭЛЕКТРИКИ

1.1. Общие характеристики твердых диэлектриков

1.1.1. Диэлектрическая проницаемость диэлектриков

Твердые диэлектрики – это чрезвычайно широкий класс веществ, содержащий вещества с радикально различающимися электрическими, теплофизическими, механическими свойствами. Например, диэлектрическая проницаемость ϵ меняется от значения, незначительно превышающего 1, до более чем 50 000, в зависимости от типа диэлектриков: неполярный, полярный, сегнетоэлектрик.

Неполярный диэлектрик – вещество, содержащее молекулы с преимущественно ковалентной связью.

Полярный диэлектрик – вещество, содержащее дипольные молекулы или группы или имеющее ионы в составе структуры.

Сегнетоэлектрик – вещество, имеющее в составе области со спонтанной поляризацией.

Механизмы поляризации у них резко различаются:

– чисто электронная поляризация ϵ у неполярных диэлектриков типа полиэтилена, полистирола, при этом ϵ мала, не более 3, диэлектрические потери тоже малы;

– ионная поляризация у ионных кристаллов типа NaCl или дипольная у полярных диэлектриков типа льда, при этом ϵ может находиться в пределах от 3...4 до 100, диэлектрические потери могут быть весьма значительны, в особенности на частотах вращения диполей и других резонансных частотах;

– доменная поляризация у сегнетоэлектриков – при этом ϵ максимальна и может достигать 10 000...50 000, диэлектрические потери могут быть весьма значительны, в особенности на резонансных частотах и в области повышенных частот.

1.1.2. Электропроводность диэлектриков

Особенности механизмов проводимости в твердых диэлектриках заключаются в следующем: концентрация носителей очень мала, подвижность ионов в гомогенных материалах очень мала, подвижность электронов в чистых материалах велика, в технически чистых – мала.

Механизмы электропроводности различны в разных веществах. Ионная проводимость реализуется у полидисперсных диэлектриков (картон, бумага, гетинакс, дерево) и ионных кристаллов. В первом случае ионы передвигаются по границам раздела, образованным слипшимися дисперсными частицами. Появление носителей заряда сильно связано с влажностью этих материалов и определяется диссоциацией примесей и полярных групп основного вещества на поверхности раздела. В случае ионных кристаллов, в проводимости участвуют ионы основного вещества, примесей, дефекты структуры. Электронная проводимость реализуется у титанатов бария, стронция и т.д., электронная, дырочная и ионная проводимость – у полимеров.

1.1.3. Виды диэлектриков

Неорганические диэлектрики: стекла, слюда, керамика, неорганические пленки (окислы, нитриды, фториды), металлофосфаты, электроизоляционный бетон. Особенности неорганических диэлектриков – негорючи, как правило, свето-, озono-, термостойки, имеют сложную технологию изготовления. Старение на переменном напряжении практически отсутствует, склонны к старению на постоянном напряжении.

Органические диэлектрики: полимеры, воски, лаки, резины, бумаги, лакоткани. Особенности органических диэлектриков – горючи, малостойки к атмосферным и эксплуатационным воздействиям, в основном имеют простую технологию изготовления, как правило, более дешевы по сравнению с неорганическими диэлектриками. Старение на постоянном напряжении практически отсутствует, на переменном напряжении стареют за счет частичных разрядов, дендритов и водных триингов.

1.1.4. Применение твердых диэлектриков в энергетике

Твердые диэлектрики применяют в:

- 1) линейной и подстанционной изоляции – это фарфор, стекло и кремнийорганическая резина в подвесных изоляторах высоковольтных линий (ВЛ), фарфор в опорных и проходных изоляторах, стеклопластики в качестве несущих элементов, полиэтилен, бумага в высоковольтных вводах, бумага, полимеры в силовых кабелях;
- 2) изоляции электрических приборов – бумага, гетинакс, стеклотекстолит, полимеры, слюдяные материалы;

3) изоляции электрических машин, аппаратов – бумага, картон, лаки, компаунды, полимеры;

4) конденсаторах разных видов – полимерные пленки, бумага, оксиды, нитриды.

1.2. Свойства наиболее применяемых диэлектриков

1.2.1. Полимерные материалы

Полимеры, как правило, являются хорошими диэлектриками. Они обладают низкими диэлектрическими потерями, высоким удельным сопротивлением, высокой электрической прочностью, высокой технологичностью и, как правило, невысокой ценой. Кроме того, на основе полимеров с дисперсными добавками различной электропроводности, теплопроводности, магнитной проницаемости, диэлектрической проницаемости, твердости и т.п. можно получать разнообразные композиционные материалы с широким спектром свойств. По технологическим признакам полимерные материалы делятся на два класса: термопласты и реактопласты.

Термопласты

Термопласты размягчаются при нагревании, что позволяет использовать простую технологию термопрессования. При этом гранулы исходного полимера помещают в камеру термопласт-автомата, нагревают до температуры размягчения, прессуют и охлаждают. Так делают мелкие диэлектрические детали. Для крупногабаритных изделий типа кабелей полутвердый расплав выдавливают через фильеру вместе с внутренним электродом кабеля. Наиболее распространенным диэлектриком этого класса является *полиэтилен* $\text{H}-(\text{CH}_2)_n\text{H}$. Полиэтилен производят путем полимеризации газа этилена при повышенных давлениях и температурах. В основном используются две технологии. Исторически первой была технология получения полиэтилена при высоком давлении до 250 МПа и температуре до 300°C с помощью иницилирующих агентов-окислителей. При этом получается т.н. полиэтилен высокого давления ПЭВД, для которого используется и другое название – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). В настоящее время более распространена технология получения полиэтилена с помощью катализаторов при невысоком давлении до 1 МПа, невысокой температуре до 80°C. При этом

получается т.н. полиэтилен низкого давления ПЭНД, для которого используется и другое название – полиэтилен высокого плотности (ПЭВП). Главное отличие полученных продуктов с физико-химической точки зрения – повышенная водостойкость ПЭНД по сравнению с ПЭВД. Другие характеристики практически одинаковы: удельное сопротивление $10^{11} \dots 10^{12}$ Ом·см, удельное поверхностное сопротивление 10^{15} Ом, диэлектрическая проницаемость 2,2...2,4, тангенс угла диэлектрических потерь 10^{-4} , электрическая прочность 45...55 кВ/мм, теплопроводность 0,3...0,4 Вт/(м·К), теплоемкость 2 кДж/(кг·К), плотность 920...960 кг/м³. Класс нагревостойкости Y. Полиэтилен широко используют в качестве силовой электрической изоляции в кабелях, в особенности т.н. «сшитый» полиэтилен (в зарубежной литературе – cross-linked polyethylene). Его получают либо облучением высокоэнергетичными частицами (электронами, фотонами, тяжелыми частицами), либо вулканизацией. При этом образуется пространственная сетка, подобно тому как это реализуется в резине. Модифицированный материал может эксплуатироваться при температуре до 200°С, кроме того, он становится более стойким по отношению к агрессивным средам и растворителям, механически более прочным, его удельное электросопротивление повышается примерно на два порядка. Из других термопластичных полимеров, используемых в энергетике в виде электроизоляционных пленок отметим полипропилен, поливинилхлорид, лавсан.

Рядом уникальных свойств обладает *фторопласт* (политетрафторэтилен). Он химически инертен, не растворяется в растворителях, вплоть до температуры 260°С, абсолютно не смачивается водой, не гигроскопичен. Недостатки – не стоек под действием радиации, обладает хладотекучестью.

Реактопласты

Реактопласты при нагревании не размягчаются, после достижения некоторой температуры начинают разрушаться. Изделия из них обычно делают различными способами. Одна из распространенных дешевых технологий заключается в следующем. Сначала готовят пресс-порошки полимера. Затем пресс-порошок засыпают в пресс-форму и прессуют при определенном давлении и температуре. При этом возникает сцепление между деформированными частицами, и после охлаждения материал готов к использованию. Возможно проведение полимеризации из исходных компонентов в заранее подготовленных фор-

мах. Так делают изделия из эпоксидных полимеров, кремнийорганической резины. Достаточно дешевы и технологичны реактопласты на основе фенолформальдегидных полимеров (бакелит) и аминоформальдегидных полимеров. Их электрофизические характеристики невысоки. Из других полимеров-реактопластов отметим диэлектрический материал с высокой механической прочностью – *капролон*, с большим диапазоном рабочих температур (от -100°C до $+250^{\circ}\text{C}$) – *полиимиды* и композиты на их основе.

Эпоксидные полимеры

Эпоксидные полимеры обладают хорошей механической прочностью, удовлетворительными электрофизическими характеристиками. Они являются полярными диэлектриками, некоторые марки эпоксидных материалов имеют диэлектрическую проницаемость до 16. Высокая полярность приводит к слабой водостойкости. Главное преимущество эпоксидных компаундов – простота технологии приготовления. Компаунды холодного отверждения получают смешиванием эпоксидной смолы, отвердителя и пластификатора. В период времени до начала твердения (от минут до часов) жидкую композицию можно заливать в требуемую форму. Часто компаунд используют для ремонта диэлектрических деталей в качестве клея.

Бумага и картон

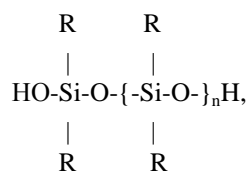
Важным преимуществом этих материалов является то, что они производятся из возобновляемого сырья, а именно из древесной массы. Технология приготовления состоит из варки щепы и опилок в щелочном растворе с добавками. Целлюлозные волокна разделяются, полученная пульпа загущается удалением некоторого количества воды, из нее удаляются металлические примеси. Затем следует прокатка между вальцами, при повышенных давлении и температуре. Чем выше плотность бумаги, тем выше как механическая, так и электрическая прочность бумаги. Самые тонкие и прочные бумаги используются для изготовления конденсаторов. Достаточно отметить, что плотность конденсаторных бумаг достигает $1,6 \text{ т/м}^3$, т. е. более чем в 1,5 раза превышает плотность воды. При этом электрическая прочность бумаги толщиной 10 мкм, пропитанной трансформаторным маслом, составляет до 10 МВ/см.

Электротехнический картон используется в качестве диэлектрических дистанцирующих прокладок, шайб, распорок, в качестве изоляции магнитопроводов, пазовой изоляции вращающихся машин и т.п. Картон, как правило, используется после пропитки трансформаторным маслом. Электрическая прочность пропитанного картона достигает 40...50 кВ/мм. Поскольку она выше прочности трансформаторного масла, для увеличения электрической прочности трансформаторов зачастую устраивают в среде масла специальные барьеры из картона. Маслобарьерная изоляция обычно имеет прочность $E = 300...400$ кВ/см. Недостатком картона является гигроскопичность, в результате попадания влаги уменьшается механическая прочность и резко уменьшается электрическая прочность (в четыре и более раз).

Материалы для изоляторов

В последнее время бурно развивается производство изоляторов для ВЛ на основе *кремнийорганической резины*. Этот материал относится к каучукам, основное свойство которых – эластичность. Это позволяет изготавливать из каучуков не только изоляторы, но и гибкие кабели. В энергетике используются разные типы каучуков: натуральные каучуки, бутадиеновые, бутадиен-стирольные, этиленпропиленовые и кремнийорганические.

Основу кремнийорганических резин составляют полиорганосилоксаны:



где R – одинаковые либо разные органические радикалы. В зависимости от типа этих радикалов меняются свойства кремнийорганической резины. Иногда в основной цепи чередуются не только кремний и кислород, но и бор (боросилоксановые каучуки), углерод (силкарбоновые каучуки), азот (силоксановые каучуки). Получают кремнийорганическую резину из исходного каучука с помощью вулканизации, т.е. сшивки исходных молекул в пространственные комплексы. При этом химическая связь возникает либо по концевым H- и OH- группам, либо по радикалам. Реакция протекает за счет радиационного облучения либо за счет

химических агентов при повышенной температуре. Как правило, с завода-изготовителя поступает готовая к вулканизации масса.

Свойства чистых кремнийорганических резин неудовлетворительны, в первую очередь ввиду низкой прочности и недостаточной светостойкости. В настоящее время изоляторы делают из композиционных материалов на основе кремнийорганических каучуков. В качестве усиливающих активных наполнителей используют нанопорошки двуокиси кремния (аэросил, белая сажа) и двуокиси титана. Электрофизические и теплофизические свойства композиционного материала:

диэлектрическая проницаемость	$\varepsilon = 2,9 \dots 3,6$
удельное объемное сопротивление	$10^9 \dots 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$
удельное поверхностное сопротивление	$10^{12} \dots 10^{14} \text{ Ом}$
тангенс угла диэлектрических потерь	$5 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3}$
электрическая прочность	$18 \dots 24 \text{ кВ/мм}$
теплоемкость	$1,2 \dots 1,5 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$
плотность	$1100 \dots 1600 \text{ кг/м}^3$
прочность на разрыв	$4 \dots 6 \text{ МПа}$

Резюмируя свойства кремнийорганических резин, отметим, что они имеют удовлетворительные электрофизические свойства, высокую теплоемкость, сравнительно невысокую механическую прочность. Из других свойств выделим то, что они стойки к действию озона, света и масла, морозостойки ($-50 \dots -90^\circ\text{C}$) и нагревостойки ($180 \dots 250^\circ\text{C}$), влагонепроницаемы, но газопроницаемы, маслобензонестойки.

Электротехнический фарфор является искусственным минералом, образованным из глинистых минералов, полевого шпата и кварца в результате термообработки по керамической технологии. К числу наиболее ценных его свойств относится высокая стойкость к атмосферным воздействиям, положительным и отрицательным температурам, к воздействию химических реагентов, высокая механическая и электрическая прочность, дешевизна исходных компонентов. Это определило широкое применение фарфора для производства изоляторов. Основные характеристики электротехнического фарфора:

диэлектрическая проницаемость	7
удельное объемное сопротивление	$10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{м}$
удельное поверхностное сопротивление	$10^9 \dots 10^{12} \text{ Ом}$
тангенс угла диэлектрических потерь	$2 \cdot 10^{-2}$

электрическая прочность	25...30 кВ/мм
теплопроводность	1,0...1,2 Вт/(м·К)
теплоемкость	1,2...1,5 кДж/(кг·К)
плотность	2300...2500 кг/м ³
прочность на разрыв	90 МПа.

Сравнивая данные по фарфору и кремнийорганическим резинам, отметим, что недостатками фарфора являются хрупкость, высокая плотность, низкая теплопроводность, высокие диэлектрические потери.

Электротехническое стекло в качестве материала для изоляторов имеет некоторые преимущества перед фарфором. В частности, у него более стабильная сырьевая база, проще технология, допускающая большую автоматизацию, возможность визуального контроля неисправных изоляторов.

По химическому составу стекло является набором окислов кремния, бора, алюминия, натрия, кальция и т.п. По термодинамическому состоянию оно представляет собой сильно загустевшую жидкость вследствие переохлаждения. Обычное щелочное стекло непригодно для изготовления изоляторов ввиду растрескивания, помутнения и т.п. в условиях эксплуатации. Для этой цели разработано специальное малощелочное стекло. Его характеристики:

диэлектрическая проницаемость	7
удельное объемное сопротивление	10 ¹² Ом·м
удельное поверхностное сопротивление	10 ¹⁴ Ом
тангенс угла диэлектрических потерь	2,4·10 ⁻²
электрическая прочность	48 кВ/мм
теплопроводность	0,92 Вт/(м·К)
теплоемкость	1 кДж/(кг·К)
плотность	2500 кг/м ³
прочность на разрыв	90 МПа

К недостаткам стекла, точнее способа его производства, относится большая энергоемкость получения материала, так как стекло длительно варят при высоких температурах.

Слюдяные материалы

Слюда является основой большой группы электроизоляционных изделий. Главное достоинство слюды – высокая термостойкость наряду с достаточно высокими электроизоляционными характеристиками. Слюда является природным минералом сложного состава. В электротехнике используют два вида слюд: мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ и флогопит $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Высокие электроизоляционные характеристики слюды обязаны ее необычному строению, а именно – слоистости. Слюдяные пластинки можно расщеплять на плоские пластинки вплоть до субмикронных размеров. Разрушающие напряжения при отрыве одного слоя от другого слоя составляют примерно 0,1 МПа, тогда как при растяжении вдоль слоя – 200...300 МПа. Из других свойств слюды отметим невысокий $tg\delta$, менее чем 10^{-2} ; высокое удельное электросопротивление, более 10^9 Ом·см; достаточно высокую электрическую прочность, более 100 кВ/мм; термостойкость, температуру плавления более 1 200°C.

Слюда используется в качестве электрической изоляции, как в виде шипаных тонких пластинок, в т. ч. склеенных между собой (миканиты), так и в виде слюдяных бумаг, в т. ч. пропитанных различными связующими веществами (слюдиниты, или слюдопласты). Слюдяная бумага производится по технологии, близкой к технологии обычной бумаги. Слуду размельчают, готовят пульпу, на бумагоделательных машинах раскатывают листы бумаги.

Миканиты обладают лучшими механическими характеристиками и влагостойкостью, но они более дороги и менее технологичны. Применение – пазовая и витковая изоляция электрических машин.

Слюдиниты – листовые материалы, изготовленные из слюдяной бумаги на основе мусковита. Иногда их комбинируют с подложкой из стеклоткани (стеклослюдинит) или полимерной пленки (пленкослюдинит). Бумаги, пропитанные лаком или другим связующим веществом обладают лучшими механическими и электрофизическими характеристиками, чем непропитанные бумаги, но их термостойкость обычно ниже, так как она определяется свойствами пропитывающего связующего вещества.

Слюдопласты – листовые материалы, изготовленные из слюдяной бумаги на основе флогопита и пропитанные связующими веществами. Как и слюдиниты, они комбинируются с другими материалами. По сравнению со слюдинитами они обладают несколько худшими электрофизическими характеристиками, но обладают меньшей стоимостью.

Применение слюдинитов и слюдопластов – изоляция электрических машин, нагревостойкая изоляция электрических приборов

В заключение приведем сравнительные данные по электрической прочности в нормальных условиях некоторых распространенных газообразных, жидких и твердых диэлектриков (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Название диэлектрика	Электрическая прочность, кВ/см (50 Гц)
Воздух	30
Элегаз	89
Водород	15
Гелий	6
$C_{14}F_{24}$	300
Трансформаторное масло	280
Конденсаторное масло	300
Кабельное масло	200
Касторовое масло	350
Полиметилметакрилат	150...250
Полиэтилен	450...550
Слюда	100...250 (70...160)
Поливинилхлорид	150...350
Фенопласт электроизоляц.	130...180
Фарфор (стеатит)	400
Электрокартон	400...500 (пропитанный)
Гетинакс	40...50
Стекло (кварц)	300...400

1.3. Электростатика и электрическое поле диэлектриков

Диэлектрики – это вещества, которые практически не проводят электрический ток. Поведение диэлектриков в электрическом поле определяется их внутренним строением. Для каждого рода зарядов – положительных (ядер) и отрицательных (электронов) – можно найти такую точку, которая будет являться их «электрическим центром тяжести». Эти точки называются полюсами молекулы. Если в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов совпадут, то молекула будет неполярной. Но если молекула построена несимметрично, например, состоит из двух разнородных атомов, то общая пара электронов может быть в большей или меньшей степени смещена в сторону одного из атомов. Очевидно, в этом случае вследствие неравномерного распределения положительных и отрицательных зарядов внутри молекулы их электрические центры тяжести не совпадут, и получится молекула, называемая полярной.

Для описания макроскопических электрических свойств диэлектриков достаточно ограничиться представлением о том, что в них отсутствуют свободные носители заряда, и при помещении диэлектрика в электрическое поле в материале возбуждается множество микроскопических диполей. В случае неполярных молекул это происходит путем смещения в пределах молекул их положительных зарядов в направлении внешнего поля и отрицательных в противоположном направлении (рис. 1.1).

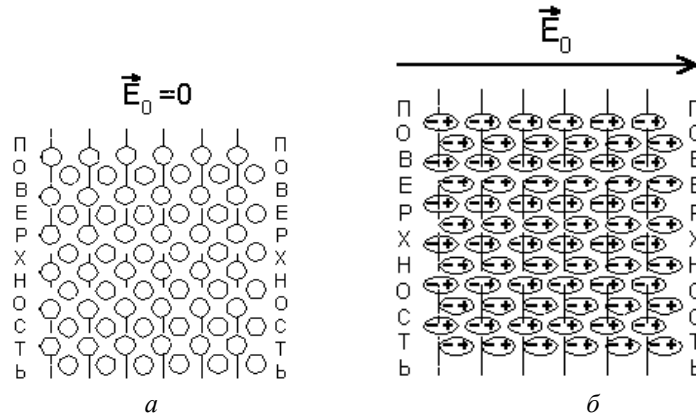


Рис. 1.1. Схематическое изображение поляризации молекул: *а* – неполярного диэлектрика; *б* – полярного

Приобретаемый молекулой дипольный момент пропорционален напряженности поля, в котором находится молекула. В системе СИ он записывается как

$$\bar{p} = \beta e \bar{E}, \quad (1.1)$$

где коэффициент пропорциональности β называется поляризуемостью молекулы. Для вещества, состоящего из полярных молекул, под действием момента сил (1.1) происходит преимущественное выстраивание молекул в направлении внешнего поля. В обоих случаях (неполярных и полярных молекул) в результате появляется дипольный момент и у всего объема диэлектрика. Средний дипольный момент, индуцированный полем в единице объема, называется поляризованностью диэлектрика:

$$\bar{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\Delta V} \bar{p}, \quad (1.2)$$

где суммирование производится по всем молекулам, находящимся в объеме ΔV , а дипольный момент p каждой молекулы определяется суммированием по всем заряженным частицам, входящим в молекулу:

$$\bar{P} = \sum_i e_i \bar{l}_i. \quad (1.3)$$

Здесь e_i – заряд каждой частицы, а l_i – ее смещение под действием электрического поля. Вообще говоря, P меняется в диэлектрике от точки к точке, но для широкого класса веществ в каждой точке $P \sim E$. Существуют вещества, обладающие поляризованностью и в отсутствие внешнего поля, однако здесь они не рассматриваются. Поскольку в целом молекулы нейтральны, то именно дипольный момент и определяет электрическое поле, создаваемое самим материалом, когда его помещают во внешнее поле. В силу принципа суперпозиции поле внутри диэлектрика есть сумма внешнего поля и поля от всех диполей, индуцированных в диэлектрике:

$$\bar{E} = \bar{E}_0 + \bar{E}', \quad (1.4)$$

где E_0 – напряженность поля сторонних зарядов, а E' – связанных зарядов. Связанными зарядами называются нескомпенсированные заряды, появляющиеся в результате поляризации молекул диэлектрика, тогда

как сторонними называют свободные заряды, находящиеся в диэлектрике или вне его. E_0 и E' представляют собой макрополя, т.е. усредненные по некоторому малому объему микрополя, создаваемые сторонними и связанными зарядами, соответственно.

Так как каждая молекула поляризуется под воздействием, как поля сторонних зарядов, так и поля, создаваемого всеми другими поляризованными молекулами, то поляризованность диэлектрика пропорциональна напряженности именно суммарного поля (1.4):

$$\vec{P} = \kappa \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (1.5)$$

где греческой буквой κ «каппа» обозначена так называемая диэлектрическая восприимчивость. Для изотропных диэлектриков κ – просто коэффициент, и векторы P и E в этом случае совпадают по направлению. В общем случае это не так. Заметим, что пропорциональность поляризованности напряженности поля имеет место для широкого класса диэлектриков, однако существуют вещества (сегнетоэлектрики), для которых зависимость P от E имеет гораздо более сложный характер, чем (1.5). Здесь они не рассматриваются.

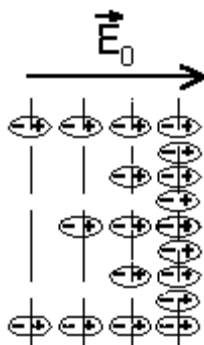


Рис. 1.2. Схематическое изображение поляризации однородного диэлектрика

При поляризации однородного диэлектрика (рис. 1.2) смещения зарядов внутри любого выбранного слоя внутри диэлектрика происходят таким образом, что количество связанного заряда, покидающего слой, равно заряду, входящему в него. Таким образом объемный заряд внутри ди-

электрика не образуется. В поверхностных же слоях образуется связанный поверхностный заряд. В случае же неоднородного диэлектрика в каждый слой, мысленно выделенный внутри материала, с одной стороны входит больше заряда, чем выходит с другой, и связанный заряд образуется не только на поверхности, но и в объеме диэлектрика, как это показано на рис. 1.2.

2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Сегнетоэлектрические материалы – это диэлектрики, в которых проявляется сегнетоэлектрический эффект, связанный с наличием в кристалле спонтанной поляризации, направление которой может быть изменено внешним электрическим полем, и обладающие рядом сопутствующих свойств (наличием фазового перехода, разбиением кристалла на области с различным направлением спонтанной поляризации — домены и т. д.). Сегнетоэлектрики благодаря структурным фазовым превращениям проявляют сегнетоэлектрические свойства лишь в определенном интервале температур и давлений.

Сегнетоэлектричество является достаточно широко распространенным явлением, и в настоящее время известно несколько сотен соединений, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Группу сегнетоэлектрических материалов существенно расширяют и дополняют твердые растворы на основе различных соединений. Подобные растворы часто отличаются по своим свойствам от их ингредиентов. Сегнетоэлектрическими свойствами обладают кристаллы некоторых фосфатов и арсенатов, нитратов и солей глицина и бетаина, пропионатов и нитритов, двойных и сложных окислов, других соединений, содержащих почти все элементы таблицы Менделеева. Сегнетоэлектрические кристаллы характеризуются многообразием структурных типов и химического состава, что свидетельствует о различии молекулярных механизмов возникновения спонтанной поляризации.

По типу химической связи и физическим свойствам все кристаллические сегнетоэлектрики принято подразделять на две большие группы: ионные сегнетоэлектрические кристаллы (сегнетоэлектрики типа смешения) и дипольные сегнетоэлектрические кристаллы (упорядочивающиеся сегнетоэлектрики). Свойства ионных и дипольных сегнетоэлектриков существенно различаются.

2.1. Ионные сегнетоэлектрические кристаллы

Для структуры ионных сегнетоэлектриков характерно наличие кислородного октаэдра, благодаря чему эти сегнетоэлектрики называют сегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа. Ионные сегнетоэлектрики имеют структуру элементарной ячейки типа перовскита CaTiO_3 . К ионным сегнетоэлектрикам относится титанат бария BaTiO_3 , титанат свинца PbTiO_3 , ниобат калия KNbO_3 , ниобат лития LiNbO_3 , танталат лития LiTaO_3 , йодат калия KIO_3 , ниобат лития LiNbO_3 , барий-натриевый ниобат (БАНАН) $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ и др.

Все соединения кислородно-октаэдрического типа нерастворимы в воде, обладают значительной механической прочностью, легко получаются в виде поликристаллов по керамической технологии. Они представляют собой в основном кристаллы с преимущественно ионной связью. Спонтанная поляризация и фазовый переход диэлектрика из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит в результате смещения иона Ti^{4+} (или замещающего его) в объеме элементарной ячейки из центрального положения и деформации ячейки. При получении твердых растворов на основе таких кристаллов можно получать материал с широким диапазоном свойств. Например, при изменении соотношения компонентов твердого раствора BaTiO_3 и SrTiO_3 диэлектрическая проницаемость изменяется от 2000 до 12 000, а точка Кюри от 120°C (BaTiO_3) до 250°C (SrTiO_3).

2.2. Дипольные сегнетоэлектрические кристаллы

У дипольных кристаллов сегнетоэлектриков имеются готовые полярные группы атомов, способные занимать различные положения равновесия. К дипольным сегнетоэлектрикам относятся сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, триглицинсульфат $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, дигидрофосфат калия KH_2PO_4 , нитрит натрия NaNO_2 и др. Именно в кристаллах сегнетовой соли впервые были обнаружены особенности в поведении диэлектриков, обусловленные спонтанной поляризацией. Отсюда произошло название всей группы материалов со специфическими свойствами – сегнетоэлектрики.

Дипольные сегнетоэлектрики обладают высокой растворимостью в воде и малой механической прочностью. Растворимость сегнетовой соли в воде так велика, что ее кристаллы можно распилить с помощью влажной нити. Благодаря высокой растворимости в воде можно легко

вырастить крупные монокристаллы этих соединений из водных растворов. Атомы в этих соединениях связаны между собой преимущественно ковалентной связью.

подавляющее большинство сегнетоэлектриков первой группы имеет значительно более высокую температуру Кюри и большее значение спонтанной поляризованности, чем сегнетоэлектрики второй группы. У значительной части дипольных сегнетоэлектриков точка Кюри лежит намного ниже комнатной температуры.

Кристаллы ряда сегнето- и антисегнетоэлектриков обладают сильно выраженным электрическим эффектом.

2.3. Другие типы сегнетоэлектрических материалов

Сегнетоэлектрическими свойствами обладают также некоторые полупроводники и магнитоупорядоченные вещества. Сочетание различных свойств приводит к новым эффектам, например магнитоэлектрическим. Сегнетоэлектрические свойства обнаруживают не только твердые кристаллические вещества. Некоторые жидкие кристаллы и полимерные материалы тоже являются сегнетоэлектриками.

Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы имеют сложную структуру молекул, обладающих спиральностью и поперечным дипольным моментом. В смектических жидких кристаллах молекулярная структура такова, что молекулярные диполи соседних молекул благодаря стерическим взаимодействиям между молекулами ориентированы почти параллельно. Внешнее электрическое поле изменяет направление этих диполей на обратное за счет молекулярных вращений. Реализованы фазы, в которых дипольные моменты молекул в слоях чередуются так, что формируется своеобразная антисегнетоэлектрическая конфигурация молекул с дипольными моментами в соседних слоях, ориентированными в противоположных направлениях.

В полимере поливинилиденфториде молекулярные диполи, присоединенные к полимерному скелету, могут быть ориентированы в электрическом поле с образованием устойчивой решетки, обнаруживающей макроскопическую поляризацию.

2.4. Применение сегнетоэлектрических материалов

Сегнетоэлектрические материалы (монокристаллы, керамика, пленки) находят широкое применение. Благодаря большим значениям диэлектрической проницаемости их используют в качестве материала для конденсаторов высокой удельной емкости, малогабаритных конденсаторов. Большая диэлектрическая проницаемость вблизи T_k (например, в BaTiO_3) представляет интерес с точки зрения применения в многослойных конденсаторах. Сегнетоэлектрики обладают пьезоэлектрическим эффектом и применяются для изготовления пьезоэлектрических преобразователей и излучателей ультразвука, в преобразователях звуковых сигналов в электрические и наоборот, в датчиках давления. Сильная температурная зависимость спонтанной поляризации (большая величина пьезоэлектрической константы) позволяет применять сегнетоэлектрики в приемниках электромагнитных излучений переменной интенсивности в широком диапазоне длин волн. Благодаря сильной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков от электрического поля их используют в нелинейных конденсаторах – варикондах. Сегнетоэлектрики применяются в качестве электрооптических материалов. Во внешнем электрическом поле изменяются преломляющие свойства сегнетоэлектрических кристаллов (компоненты тензора показателя преломления): это явление используется для управления световыми пучками, в оптических затворах, модуляторах и умножителях частоты лазерного излучения. Ниобат лития LiNbO_3 , обладающий большими электрооптическими коэффициентами, является одним из лучших материалов для интегральных оптических модуляторов. Кристалл KNbO_4 широко применяется для удвоения оптической частоты лазера. Из триглицинсульфата изготавливаются фотоприемники для инфракрасной области спектра.

Как правило, сегнетоэлектрики используются в виде сегнетокерамики, преимуществами которой являются легкость изготовления, прочность, стабильность, возможность получения сложных конфигураций. Сегнетокерамика и полимеры используются в качестве пьезоэлектрических преобразователей, гидрофонов и измерительных преобразователей давления.

3. ЛАЗЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лазерные материалы – это вещества, используемые в качестве активных сред лазеров. Основные лазерные материалы – диэлектрические кристаллы и стекла, полупроводниковые кристаллы, газы, неорганические жидкости и растворы красителей.

3.1. Диэлектрические кристаллы и стекла

Диэлектрические кристаллы и стекла – активные среды твердотельных лазеров. Излучение в них генерируется в результате переходов между энергетическими уровнями, как правило, примесных активных ионов (ионы РЗЭ и переходных металлов; чаще всего Nd^{3+}) и так называемых центров окраски (например, F – центры в кристаллах некоторых фторидов). Среди наиболее известных лазерных кристаллов $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Er}^{3+}$, $\text{YAlO}_3\text{-Nd}^{3+}$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2\text{-Nd}^{3+}$, $\text{LiYF}_4\text{-Nd}^{3+}$, $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Cd}_3\text{Se}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{-Cr}^{3+}\text{-Nd}^{3+}$. Кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$ по совокупности эксплуатационных свойств превосходят другие неодимовые лазерные материалы. Среди стекол широкое практическое применение нашли многокомпонентные стекла на силикатной и фосфатной основе, содержащие ионы Nd^{3+} . Концентрация активных ионов в кристаллах и стеклах обычно составляет 1...2% по массе, что соответствует наличию 10^{20} частиц в 1 см^3 ; в некоторых матрицах (например, кристаллы $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$, неодимовые фосфатные стекла) концентрация активных ионов может достигать 10...15% по массе, т. е. более 10^{21} частиц в 1 см^3 . Столь высокая плотность активных частиц позволяет получать значительную мощность генерации с единичного объема лазерного материала. Кристаллы для лазеров выращивают преимущественно путем направленной кристаллизации из расплавов (например, по методу Чохральского); стекла варят в керамических и платиновых сосудах. Количество посторонних примесей в исходных веществах не должно превышать $10^{-3}\dots 10^{-4}\%$ по массе. На диэлектрических кристаллах и стеклах созданы лазеры, работающие в различных режимах и излучающие преимущественно в диапазоне длин волн 1...3 мкм. Их мощности генерации достигают 1 кВт в непрерывном режиме (кристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Nd}^{3+}$), 10^{13} Вт в импульсном режиме при длительности импульса 1 нс (стекло с Nd^{3+}); кпд 1...5%. Основные недостатки этого типа лазерных материалов – сложность выращивания кристаллов больших размеров и высокого оптического качества, низкая теплопроводность и невысокие меха-

нические свойства стекол, что препятствует созданию лазеров на стекле, работающих в непрерывном или периодическом режиме при большой средней мощности накачки.

3.2. Полупроводниковые кристаллы

Полупроводниковые кристаллы – активные среды полупроводниковых лазеров. Излучение в них генерируется в результате переходов между энергетическими уровнями зоны проводимости и валентной зоны. Используют полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$, $A^{IV}B^{VI}$. Активные элементы изготавливают из монокристаллов (например, CdS, GaAs, InAs, PbS), содержащих в своем объеме области, для которых характерен электронно-дырочный переход ($p-n$ -переход), и из кристаллических гетероструктур, образованных чередованием кристаллических слоев, различающихся по химическому составу, но имеющих одинаковый период кристаллической решетки. Наиболее распространены гетероструктуры, образованные слоями полупроводников типа $A^{III}B^V$ на основе арсенидов, фосфидов, антимонидов Ga и Al и их твердых растворов. Гетероструктуры получают также на основе многокомпонентных (тройных и более) твердых растворов замещения (напр., $Al_xGa_{1-x}As$), в которых при изменении состава в широких пределах период решетки не меняется. Полупроводниковые монокристаллы получают из особо чистых исходных веществ кристаллизацией из расплавов (метод Чохральского, горизонтально направленная или зонная кристаллизация в контейнере, бестигельная зонная плавка) и эпитаксиальным выращиванием тонких кристаллических слоев при кристаллизации из газовой фазы или расплавов твердых растворов. Необходимые характеристики достигаются введением примесей в расплав или методом ионного внедрения примесных атомов. В качестве легирующих примесей используют, например, элементы II (Zn, Cd, Mg; акцепторы электронов), IV, VI (Sn, Te, Se, S; доноры) групп. Благодаря разнообразию полупроводниковых кристаллов созданы лазеры, излучающие в диапазоне длин волн 0,3...30 мкм, обладающие малой инерционностью ($\sim 10^{-9}$ с) и высоким к.п.д. (до 50%), работающие как в импульсном, так и в непрерывном режиме (мощности 10^5 Вт при длительности импульса 3 нс и 10 Вт соответственно). Лучевая прочность полупроводниковых лазерных материалов ограничивает выходную мощность лазеров.

3.3. Газовые лазеры

Газы используются как активные среды различных газовых лазеров. Активными частицами в них могут быть нейтральные атомы (He, Cu, I), устойчивые молекулы (CO₂, CO, N₂, HF), эксимерные молекулы (Ar₂, Kr₂, ArF, KrF), ионы инертных газов (Ar²⁺, Ar³⁺, Kr²⁺, Kr³⁺, Ne²⁺, Ne³⁺), пары металлов (Cu⁺, Cd²⁺). Малая плотность газов ограничивает плотность активных частиц величиной $10^{15} \dots 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в связи с чем энергосъем с единичного объема газовой активной среды невелик. В одних случаях активной средой являются исходные газы или газовые смеси (например, CO; смесь He-Ne, в которой активными частицами служат атомы Ne, смеси CO₂ с N₂ и парами H₂O или He, в которых активные частицы – молекулы CO₂), в других – приготовление активной среды происходит в процессе работы лазера, например при ионизации нейтральных атомов инертных газов (лазеры на ионизированных газах), образовании возбужденных атомов, радикалов и молекул в результате инициации различных химических реакций (лазеры химические), образовании эксимерных молекул (эксимерные лазеры), испарении металлов (лазеры на парах металлов). Вследствие разнообразия активных газовых сред созданы лазеры, перекрывающие диапазон длин волн от вакуумной УФ-области до субмиллиметровых. Мощности генерации составляют 10^5 Вт в непрерывном режиме (газодинамический CO₂-лазер) и 10^{11} Вт в импульсном режиме при длительности импульса 20 нс (химический HF-лазер). Лазеры на нейтральных атомах, ионизированных газах и парах металлов имеют к.п.д. ~0,1%, к.п.д. газодинамических лазеров ~1%, к.п.д. молекулярных лазеров может достигать 25 %. Благодаря большой однородности активных газовых сред расходимость лазерного излучения очень незначительна и близка к дифракционному пределу. Неорганические жидкости и растворы красителей – активные среды жидкостных лазеров. Наиболее часто применяют активные неорганические жидкости на основе POCl₃-SnCl₄, SeOCl₂ и SOCl₂ с примесью ионов Nd³⁺. Генерационными переходами в них являются переходы между уровнями энергии ионов Nd³⁺ (10^{20} частиц в 1 см³) и молекулами красителей. В лазерах на POQ₃-SnCl₄ (или ZrCl₄)-Nd³⁺ достигнута импульсная мощность генерации 10^{10} Вт при длительности импульса 20 нс, к.п.д. – несколько процентов. В лазерах на красителях применяют ксантеновые, метиновые, оксаиновые красители, производные оксазола и диазола, кумарины и фталимиды. Растворители – спирты, глицерин, H₂SO₄, вода и другие. В пределах широких полос излучения красителей возможна плавная перестройка частоты генерации. Лазеры на красителях излучают в диа-

пазоне длин волн 0,34...1,1 мкм; при лазерной накачке в непрерывном режиме генерации достигнута выходная мощность 20 Вт, в импульсном режиме – 10^8 Вт при длительности импульса 10 нс. Потенциальное преимущество жидкостей перед другими лазерными материалами – сочетание высокой плотности активных частиц и высокой оптической однородности в больших объемах.

4. СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

Сцинтилляторы – это вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т. д.). Как правило, излучаемое количество фотонов для данного типа излучения приблизительно пропорционально поглощенной энергии, что позволяет получать энергетические спектры излучения. Сцинтилляционные детекторы ядерных излучений — основное применение сцинтилляторов. В сцинтилляционном детекторе свет, излученный при сцинтилляции, собирается на фотоприемнике (как правило, это фотокатод фотоэлектронного умножителя ФЭУ, значительно реже используются фотодиоды и другие фотоприемники), преобразуется в импульс тока, усиливается и записывается той или иной регистрирующей системой.

4.1. Основные характеристики сцинтилляторов

Световой выход — количество фотонов, излучаемых сцинтиллятором при поглощении определенного количества энергии (обычно 1 МэВ). Большим световым выходом считается величина 50-70 тысяч фотонов на МэВ. Однако для детектирования высокоэнергичных частиц могут использоваться и сцинтилляторы со значительно меньшим световым выходом (например, вольфрамат свинца).

Спектр высвечивания. Спектр высвечивания должен быть оптимально согласован со светочувствительностью используемого фотоприемника, чтобы не терять лишний свет. Несогласованный с чувствительностью приёмника спектр высвечивания негативно сказывается на энергетическом разрешении.

Энергетическое разрешение. Даже при поглощении частиц с одинаковой энергией амплитуда импульса на выходе фотоприемника сцинтилляционного детектора меняется от события к событию. Это связано 1) со статистическим характером процессов сбора фотонов на фотоприемнике и последующего усиления, 2) с различной вероятностью доставки фотона к фотоприемнику из разных точек сцинтиллятора, 3) с разбросом высвечиваемого числа фотонов. В результате в набранном спектре линия (которая для идеального детектора представляла бы дельта-функцию) оказывается размытой, ее можно представить в виде гауссианы с дисперсией σ . В качестве характеристики энергетического разре-

шения детектора используется полная ширина линии на половине высоты (FWHM, от англ. Full Width on Half Maximum), отнесенная к медиане линии и выраженная в процентах. FWHM в 2,355 раза больше дисперсии гауссианы. Поскольку энергетическое разрешение зависит от энергии (как правило, оно пропорционально $E^{-1/2}$), его следует указывать для конкретной энергии. Чаще всего разрешение указывают для энергии гамма-линии цезия-137 (661 кэВ).

Время высвечивания. Время, в течение которого поглощенная в сцинтилляторе энергия конвертируется в свет, называется временем высвечивания. Зависимость высвечивания сцинтилляторов от времени с момента поглощения частицы (кривая высвечивания) обычно может быть представлена как убывающая экспонента или сумма нескольких экспонент: $I \sim \sum_i A_i \exp(-\frac{t}{\tau_i})$. Время τ_i компоненты с наибольшей ам-

плитудой A_i характеризует общее время высвечивания сцинтиллятора. Некоторые сцинтилляторы при быстром высвечивании могут иметь медленно спадающий «хвост» послесвечения, что является недостатком. Типичное время высвечивания неорганических сцинтилляторов – от десятков наносекунд до десятков микросекунд. Органические сцинтилляторы (пластиковые и жидкие) высвечиваются в течение наносекунд.

Радиационная прочность. Облучаемые сцинтилляторы постепенно деградируют. Доза облучения, которую может выдержать сцинтиллятор без существенного ухудшения свойств, называется радиационной прочностью.

Квенчинг-фактор, или альфа-бета-отношение. Частицы разной природы, но с одинаковой энергией при поглощении в сцинтилляторе дают, вообще говоря, различный световыход. Частицы с высокой плотностью ионизации (протоны, альфа-частицы, тяжелые ионы, осколки деления) дают в большинстве сцинтилляторов меньшее количество фотонов, чем гамма-кванты, бета-частицы, мюоны или рентген.

4.2. Неорганические сцинтилляторы

Чаще всего в качестве сцинтилляторов используются неорганические монокристаллы. Иногда для увеличения световыхода в кристалл вводят так называемый активатор (или допант). Так, в сцинтилляторе NaI(Tl) в кристаллической матрице иодита натрия содержатся активирующие центры таллия (примесь на уровне сотых долей процента).

Сцинтилляторы, которые светятся без активатора, называются *собственными*.

Таблица 4.1

Основные характеристики неорганических сцинтилляторов

	Время высвечивания, мкс	Максимум спектра высвечивания, нм	Коэффициент эффективности (по отношению к антрацену)	Примечание
NaI(Tl)	0,25	410	2,0	Гигроскопичен
CsI(Tl)	0,5	560	0,6	Фосфоресценция
LiI(Sn)	1,2	450	0,2	Очень гигроскопичен
LiI(Eu)				Очень гигроскопичен
ZnS(Ag)	1,0	450	2,0	Порошок
CdS(Ag)	1,0	760	2,0	Небольшие монокристаллы

Прозрачные керамические сцинтилляторы. Прозрачные керамические сцинтилляторы получают из прозрачных керамических материалов на базе оксидов Al_2O_3 (Лукалокс), Y_2O_3 (Иттралокс) и производных оксидов $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$, а также MgO, BeO.

4.3. Органические сцинтилляторы

Органические сцинтилляторы обычно представляют собой двух-трехкомпонентные смеси. Первичные центры флуоресценции возбуждаются за счет потери энергии налетающими частицами. При распаде этих возбужденных состояний излучается свет в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Длина поглощения этого ультрафиолета, однако, весьма мала: центры флуоресценции непрозрачны для их собственного излученного света. Вывод света осуществляется добавлением к сцинтиллятору второго компонента, поглощающего первично излученный свет и переизлучающего его изотропно с большими длинами волн (так называемого сместителя спектра, или шифтера). Две активных компоненты в органических сцинтилляторах или растворяются в органической жидкости, или смешиваются с органическим материалом так, чтобы образовать полимерную структуру. При такой технологии можно

производить жидкий или пластиковый сцинтиллятор любой геометрической формы. В большинстве случаев изготавливаются листы сцинтиллятора толщиной от 1 до 30 мм. Органические сцинтилляторы имеют гораздо меньшие времена высвечивания (порядка единиц – десятков наносекунд) по сравнению с неорганическими, но имеют меньший световыход (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Основные характеристики органических сцинтилляторов			
Название	λ_{max} эмиссии [нм]	Время высвечивания [нс]	Световыход (относительно NaI)
Нафталин	348	96	0,12
Антрацен	440	30	0,5
p-Терфенил	440	5	0,25

Также существуют другие органические сцинтилляторы, например американской компании BICRON. Сцинтилляторы Bicron BC 400...416 производятся на основе поливинилтолуола.

Газовые сцинтилляционные счетчики. Газовые сцинтилляционные счетчики используют свет, излученный атомами, которые возбуждаются в процессе взаимодействия с ними заряженных частиц и затем возвращаются в основное состояние. Времена жизни возбужденных уровней лежат в наносекундном диапазоне. Световыход в газовых сцинтилляторах в силу их низких плотностей сравнительно невысок. Однако в качестве газовых сцинтилляторов могут также применяться сжиженные инертные газы.

4.4. Нанокристаллические сцинтилляторы

Как уже говорилось выше, сцинтилляторы – это материалы, которые при поглощении ими ионизирующих квантов или частиц (рентгеновских и гамма-квантов, нейтронов, электронов и т. д.) излучают световые вспышки, называемые сцинтилляциями. Наряду с ядерной физикой это свойство сцинтилляторов широко используется для детектирования ионизирующих излучений в медицинской технике, антитеррористическом контроле, радиационном мониторинге, диагностике различных изделий. Интенсивное развитие этих

технических направлений требует значительного улучшения технико-экономических показателей сцинтилляционных детекторов – чувствительности, быстродействия, пространственного и энергетического разрешений, радиационной прочности, себестоимости производства. Многолетние исследования (в том числе и в ИФТТ РАН) по получению и изучению свойств разнообразных сцинтилляционных материалов показывают, что нанокристаллические сцинтилляторы способны по указанным параметрам существенно превзойти аналогичные им по химическому составу объемные кристаллы. Это обусловлено особенностями поведения электронных и атомарных возбуждений, создаваемыми ионизирующими излучениями, а также световых фотонов в наноразмерных твердых телах. Например, в ряде оксидных сцинтилляторов наблюдается немонотонная зависимость светоизлучательной способности от размеров наночастиц, причем в максимуме световых сцинтилляций может быть в несколько раз выше, чем у монокристаллических аналогов.

Яркое проявление влияния наноскопических размеров на оптические свойства сцинтилляторов – многократное ускорение кинетики их высвечивания. Так, в нанокристаллах боратов лютетия и гадолиния время нарастания сцинтилляций становится меньше 0,1 нс. Для объяснения этого явления можно привлечь две особенности электронных и фотонных процессов в наносцинтилляторах: высокие частоты столкновений электронных возбуждений с поверхностями частиц, вызывающих тормозное и переходное электромагнитное излучения, а также повышение плотности как неравновесных электронов, так и активаторов свечения в приповерхностном слое, приводящее к существенному ускорению заполнения активаторов.

Сопоставимость размеров наносцинтилляторов с длинами свободных пробегов электронных возбуждений и характерных масштабов диффузии структурных дефектов, создаваемых радиацией, обуславливает еще две весьма полезные для практики особенности их свойств – эффективную миграцию энергии возбуждений между соседними частицами и многократное возрастание радиационной прочности наночастиц. Межчастичная миграция энергии электронных возбуждений проявляется, например, в заметных отличиях спектров люминесценции смесей наносцинтилляторов с органическими люминофорами от суммы спектров исходных компонентов. Например, это отчетливо проявляется при исследованиях спектров люминесценции нанокристаллического фторида лютетия, твердого раствора дифенилоксазола ($C_{13}H_{11}NO$ – PPO) в полистироле и их

смеси. Длинноволновая компонента спектра органики (длины волн более 520 нм) в указанной смеси при возбуждении эксимерным лазером (308 нм) оказывается значительно выше, чем в сумме исходных спектров. Это можно объяснить миграцией возбуждений из фторида лютеция (максимум люминесценции в области 500 нм) в твердый раствор полистирола и РРО. Тем же переносом возбуждений можно объяснить и существенное ускорение люминесценции смеси, так как кинетика высвечивания органических люминофоров существенно быстрее, чем неорганических.

Благодаря малости размеров наносцинтилляторы сравнительно просто вводятся в микрокапиллярные матрицы, которые могут образовывать двумерные фотонные кристаллы для излучаемого света. Это позволяет существенно улучшить как пространственное разрешение радиационных детекторов, так и их энергетическую чувствительность.

При наноразмерах частиц создаваемые в них радиацией структурные дефекты должны диффундировать к внешней поверхности и аннигилировать там за времена от долей до десятков секунд (времена диффузии пропорциональны квадрату радиуса). С другой стороны, частота попадания в наночастицы ионизирующих частиц пропорциональна их объему. Поэтому интенсивность потока радиации, который данная наночастица способна выдерживать без деградации своих свойств, обратно пропорциональна пятой степени ее радиуса. Простые оценки показывают, что наносцинтилляторы размерами до 100 нм способны стабильно работать внутри активных зон ядерных реакторов, где потоки нейтронов и гамма квантов составляют $10^{12} \dots 10^{14}$ частиц в секунду на кв. см.

Достижимые с помощью наносцинтилляторов заметные улучшения чувствительности, быстродействия, пространственного разрешения, радиационной прочности детекторов ионизирующих излучений при одновременном снижении себестоимости производства по сравнению с монокристаллическими аналогами значительно расширяют сферу их практических применений. Пространственное разрешение медицинских рентгеновских детекторов на основе микрокапиллярных матриц с наносцинтилляторами может быть доведено до 10 микрон, т. е. до размера биологической клетки. При этом становятся возможными существенно более раннее обнаружение онкологических патологий, выявление начальных стадий гепатита, туберкулеза и других опасных заболеваний, экспрессное отслеживание микроизменений в сердечнососудистой системе. Улучшение

чувствительности и быстродействия детекторов значительно снижает дозы облучения пациентов. Более того, возможность создания трехмерных детекторных матриц из наносцинтилляторов и применение времяпролетной регистрации рентгеновских квантов с субнаносекундным разрешением позволяет получать объемные изображения внутренних органов пациентов при значительно меньших дозах и с лучшим разрешением, чем это достигается сейчас дорогостоящими томографическими методиками.

Возможность экспрессного получения с помощью наносцинтилляторов объемных изображений внутри закрытых объемов без применяемых в рентеновской томографии съемок под многими углами имеет большое значение и для антитеррористического контроля, так как сокращает время экспозиции при одновременном повышении информативности просвечивания. В данном случае особую важность приобретают возможность регистрировать не только времена прохождения потока зондирующего излучения от источника через инспектируемый объект до детектора, но и его спектральные и угловые распределения, так как два этих фактора позволяют как устанавливать местонахождение скрываемых подозрительных предметов, так и определять их химический состав, экспрессно выявляя взрывчатые, наркотические и другие опасные вещества.

Рекордное повышение радиационной устойчивости характеристик наносцинтилляторов создает возможность организации сверхскоростного контроля радиационных потоков внутри активных зон действующих ядерных реакторов. Быстродействие предлагаемых для этого наносцинтилляторов значительно лучше миллисекунды, что по сравнению с более чем секундными характерными временами применяемых сейчас ионизационных, зарядовых и термоэлектрических систем обещает заметный прогресс в обеспечении экспрессности, информативности и надежности автоматизированного контроля работы реакторов. В данном случае важно отметить, что для вывода сцинтилляционных сигналов из активной зоны к фотодетекторам (которые внутри активной зоны ставить нельзя из-за подверженности радиации) необходимо применять радиационно-прочные световоды большой длины. Для этой задачи хорошо подходят микроструктурированные световоды с полый сердцевинной, представляющие в поперечном сечении фотонный кристалл, минимизирующий потери света при его прохождении по сердцевине световода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В пособии рассмотрены основные физические свойства, востребованные в практических применениях неэлектропроводящих и плохо проводящих функциональных материалов. К ним относятся прежде всего диэлектрики. Диэлектрики характеризуются практически полным отсутствием электропроводности и часто используются в качестве изоляторов между электропроводящими материалами. В пособии рассмотрены различные виды диэлектриков – от полимеров до слюдяных материалов и картона. Рассмотрены электростатика и электрическое поле диэлектриков. Особый класс диэлектриков образуют сегнетоэлектрические функциональные материалы. В пособии рассмотрены основные виды сегнетоэлектриков и основные области их применения. Особое место среди функциональных материалов занимают лазерные материалы. В пособии рассмотрены основные типы лазерных материалов и сферы их применения. Пособие завершается рассмотрением сцинтилляторных материалов. Рассмотрены их основные характеристики и различные виды сцинтилляторных материалов, включая нанокристаллические сцинтилляторы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Китель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
2. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела: В 2 ч. М.: Мир, 1979.
3. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. М.: Наука, 1971.