

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. В. М. Фридкин¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹, Е. А. Евдищенко¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.02.2022 г.

После доработки 15.02.2022 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Приведены примеры электрических свойств различных кристаллических материалов, диэлектриков и полупроводников, жидких кристаллов, пленок и наноструктур. Среди кристаллов особое внимание уделено пьезоэлектрикам, пироэлектрикам и сегнетоэлектрикам, диэлектрические свойства которых сильно зависят от внешнего электрического поля и температуры. Рассмотрены электрооптические свойства этих материалов, а также фотовольтаический эффект и фоторефракция. Отдельно рассмотрены жидкие кристаллы, оптические свойства которых сильно зависят от приложенного электрического поля. Электрические свойства материалов широко применяются в самых разных областях науки и техники.

DOI: 10.31857/S0023476122040087

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
- 1. Диэлектрики и полупроводники в электрическом поле
- 2. Электрооптические эффекты
 - 2.1. Линейный электрооптический эффект (эффект Погеля)
 - 2.2. Квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра)
- 3. Особенности электрических свойств различных кристаллов
 - 3.1. Пьезоэлектрики
 - 3.2. Пироэлектрики
 - 3.3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики
 - 3.3.1. Примеры сегнетоэлектрических кристаллов
 - 3.3.2. Примеры сегнетоэлектрических пленок
- 4. Объемный фотовольтаический эффект
- 5. Эффект фоторефракции
- 6. Электрооптические эффекты в полупроводниках
 - 6.1. Эффект Франца–Келдыша
 - 6.2. Квантово-размерный эффект Штарка
- 7. Электрогирация
 - 7.1. Примеры проявления электрогирации в различных кристаллах
 - 7.2. Электрогирация в метаматериалах
- 8. Жидкие кристаллы

- 8.1. Нематические жидкие кристаллы в электрическом поле
- 8.2. Холестерические жидкие кристаллы в электрическом поле
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В рамках макроскопической теории металлы, полупроводники и диэлектрики рассматриваются как сплошная среда. Различие их свойств объясняется тем, что в металлах концентрация свободных электронов сопоставима с концентрацией атомов, а в диэлектриках и полупроводниках свободных электронов значительно меньше. С точки зрения микроскопической теории такое различие обусловлено разной природой химических связей.

Любая связь атомов, молекул или ионов представляет собой электрическое взаимодействие между ядрами атомов и электронами. В квантовом представлении движение электронов в твердом теле описывается зонной теорией [1]. Согласно постулатам Бора, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (т.е. электрон находится на одной из орбиталей). В макроскопическом кристалле число электронов очень велико, и энергетические уровни расщепляются до практически непрерывных дискретных наборов — энергетических зон. Существуют две группы энергетических

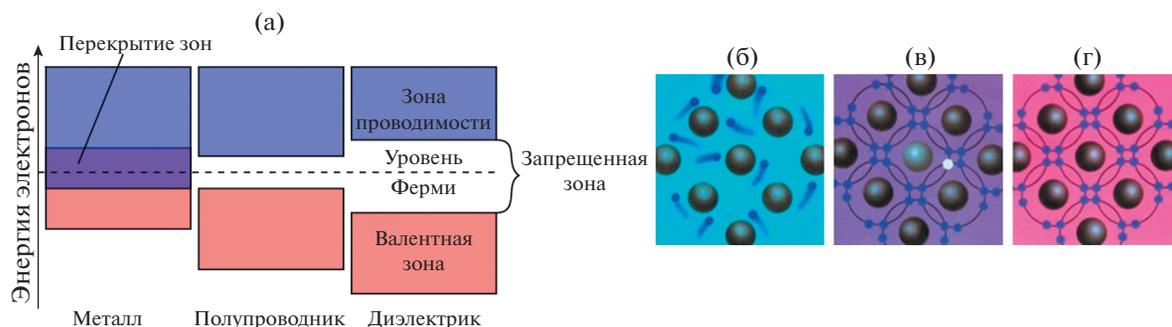


Рис. 1. Упрощенная зонная диаграмма (а) и схематическое изображение взаимного расположения ядер атомов и электронов для проводников (б), полупроводников (в) и диэлектриков (г) [2].

уровней — зона проводимости и валентная зона. В зависимости от симметрии кристаллической решетки и типа атомов, из которых состоит кристалл, эти зоны могут пересекаться или располагаться на расстоянии друг от друга. В последнем случае возникает энергетический разрыв — запрещенная зона [2] (рис. 1).

В отличие от проводников, имеющих много свободных электронов, и диэлектриков, практически их не имеющих, полупроводники содержат небольшое количество свободных электронов и дырки (белый кружок) — вакантные места, оставленные свободными электронами (рис. 1в).

С точки зрения зонной теории полупроводники принципиально отличаются от металлов наличием запрещенной зоны, в то время как между полупроводниками и диэлектриками есть только количественное различие в ширине этой зоны [3, 4].

Из 118 элементов таблицы Менделеева 93 являются металлами, 25 — неметаллами, из которых 13 химических элементов обладают полупроводниковыми свойствами и 12 — диэлектрическими.

Диэлектриками и полупроводниками могут быть многие оксиды, а также неорганические и органические, твердые, жидкие или аморфные вещества.

Отметим, что во многих случаях следует не разделять вещества на диэлектрики и полупроводники, а различать полупроводниковые и диэлектрические свойства кристаллов, обладающих различной зоной проводимости в спектре электронных состояний.

В настоящей работе приведены примеры влияния внешнего электрического поля или освещения на свойства различных диэлектриков и полупроводников: кристаллов, жидких кристаллов, пленок и наноструктур. Рассмотрены электрооптические эффекты, фотовольтаический эффект, фоторефракция. Особое внимание уделено свойствам пьезоэлектриков, пироэлектриков и сегне-

тоэлектриков, а также электрооптическим эффектам в жидких кристаллах.

1. ДИЭЛЕКТРИКИ И ПОЛУПРОВОДНИКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

При внесении диэлектрика во внешнее электрическое поле \mathbf{E} в нем возникает некоторое перераспределение зарядов, входящих в состав атомов или молекул. В результате такого перераспределения на поверхности диэлектрического образца появляются избыточные, нескомпенсированные связанные заряды. Все заряженные частицы, образующие макроскопические связанные заряды, по-прежнему входят в состав своих атомов. Связанные заряды создают электрическое поле \mathbf{E}' , которое внутри диэлектрика направлено противоположно вектору напряженности внешнего поля \mathbf{E} . Этот процесс называется поляризацией диэлектрика.

На рис. 2 [4, 5] приведена диаграмма, иллюстрирующая взаимодействие между внешними силами (электрическим полем \mathbf{E} , магнитным полем \mathbf{H} и внешним напряжением σ) и свойствами материала (электрической поляризацией \mathbf{P} , намагниченностью \mathbf{M} , деформацией ϵ). Также показаны соответствующие коэффициенты связи, например электрическая восприимчивость (χ_E), магнитная восприимчивость (χ_M) и тензор упругой податливости S .

Вследствие поляризации диэлектрик приобретает удельный электрический момент, называемый также поляризованностью. Напряженность электрического поля внутри диэлектрика определяется его поляризацией \mathbf{P} [3, 4]:

$$\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \epsilon = 1 + 4\pi \chi, \quad (1)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость (поляризуемость) диэлектрика, ϵ — его диэлектрическая проницаемость. В кристаллах величины χ и ϵ являются полярными тензорами второго ранга.

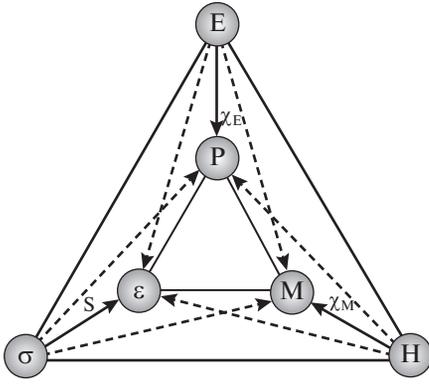


Рис. 2. Диаграмма, иллюстрирующая основные взаимодействия между внешними силами и свойствами материала [2].

В случае нелинейной зависимости от электрического поля поляризацию можно представить в виде [6, 7]:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots, \quad (2)$$

где $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость, $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ – нелинейные восприимчивости второго, третьего и т.д. порядков.

Явление поляризации относится к обратимым явлениям – после выключения поля в диэлектрике обычно восстанавливается неполяризованное состояние. В сильных электрических полях пропорциональность между **P** и **E** нарушается (рис. 3а) вследствие диэлектрической нелинейности, которая описывается выражением (2) [4].

В отсутствие электрического поля в полупроводнике и при одинаковой концентрации носителей заряда в его объеме электроны и дырки на-

ходятся в непрерывном тепловом движении. Ввиду хаотического характера движения носителей заряда ток в кристалле равен нулю, и носители заряда находятся в термодинамическом равновесии с решеткой. При приложении электрического поля **E** растет скорость передачи энергии всех свободных электронов решетке. Если разогрев электронов мал, электроны называются “теплыми”. Термином “горячие электроны” называют носители зарядов, у которых средняя энергия превышает равновесную [8, 9].

Основной эффект, в котором проявляется разогрев носителей заряда в полупроводниках в сильных электрических полях, – изменение электропроводности и отклонение вольт-амперной характеристики полупроводников от линейной (от закона Ома) (рис. 3б). Первые исследования свойств в области горячих электронов (1930-е гг.) были посвящены именно этому явлению. В последующем было обнаружено и исследовано множество других эффектов, в том числе приводящих к изменению оптических свойств кристаллов в сильном электрическом поле [9].

Если электрическое поле невелико, то плотность возникающего в диэлектрике или полупроводнике тока пропорциональна полю $j_n = \sigma_{nm}E_m$, где σ_{nm} – тензор удельной объемной проводимости (или просто проводимости). Электропроводность относится к явлениям переноса. В сильных электрических полях закон Ома нарушается (рис. 3б), так что $\sigma_{nm} = \sigma_{nm}(E_m)$.

На рис. 3д приведено сравнение температурного хода проводимости σ диэлектриков и металлов. Эти зависимости противоположны: в то время как в диэлектриках величина σ растет с температурой по экспоненциальному закону (поскольку тепловое движение генерирует но-

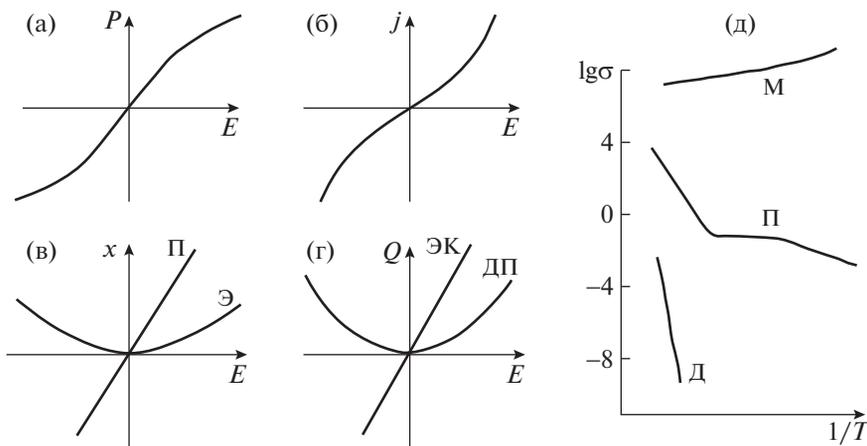


Рис. 3. Линейные и нелинейные отклики диэлектрика или полупроводника на электрическое воздействие: а – поляризация, б – электропроводность, в – пьезоэффект (Π) и электрострикция (Э), г – диэлектрические потери (ДП) и электрокалорический эффект (ЭК); д – температурный ход проводимости σ (См/м) диэлектриков (Д), металлов (М) и полупроводников (П) [4].

вые носители заряда), в металлах σ изменяется примерно как T^{-1} ввиду рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки. При низких температурах проводимость металлов резко возрастает, обращаясь в случае сверхпроводимости в бесконечность. В диэлектриках, напротив, при низких температурах проводимость стремится к нулю, так как в отсутствие теплового движения и радиационных воздействий свободные носители заряда не генерируются [4].

Совокупность явлений, так или иначе связанных с электрической поляризацией, называют электрическими свойствами кристаллов. В некоторых случаях эта поляризация является самопроизвольной (спонтанной), т.е. не обусловленной внешними воздействиями. В других случаях она может быть вызвана нагреванием кристалла, приложением электрического поля, механической нагрузкой и др.

2. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Под действием электрического поля кристаллы изменяют свои оптические свойства, в частности показатели преломления. Электрооптические эффекты, связанные с изменением показателей преломления, подразделяются на линейный (эффект Поккельса) и квадратичный (эффект Керра). Эффект, состоящий в изменении (или появлении) оптической активности в кристалле под действием электрического поля, называется электрогирацией.

2.1. Линейный электрооптический эффект (эффект Поккельса)

Электрооптический эффект Поккельса, также известный как линейный электрооптический эффект, открыт Поккельсом в 1893 г. Он состоит в том, что двойное лучепреломление в оптической среде изменяется (или появляется) под действием внешнего электрического поля. При этом индуцированное двулучепреломление пропорционально электрическому полю. Эффект Поккельса существует в тех же 20 классах симметрии, что и пьезоэлектрический эффект.

Оптические свойства анизотропных сред можно описать эллипсоидом показателей преломления (оптической индикатрисой), определяемым в главной системе координат уравнением [6, 10, 11]:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 = 1, \quad (3)$$

где n_1, n_2, n_3 – главные показатели преломления.

Коэффициенты a_{ii}^0 называются поляризационными константами.

После наложения электрического поля эллипсоид изменяется, в общем случае его новые главные оси не будут совпадать со старыми. Также изменяются поляризационные константы: $a_{ij} = a_{ij}^0 + \Delta a_{ij}$. В случае линейного электрооптического эффекта (эффекта Поккельса) величины Δa_{ij} рассчитываются по формулам

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k, \quad \Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k, \quad (4)$$

где r_{ijk} и m_{ijk} – коэффициенты линейного электрооптического эффекта (полярные тензоры третьего ранга), E_k и P_k – напряженность электрического поля и поляризация соответственно.

Матрицы r_{ijk} и m_{ijk} по виду аналогичны матрицам пьезоэлектрических коэффициентов [6, 11]. Отсюда следует, что все кристаллы пьезоэлектриков должны обладать линейным электрооптическим эффектом. Эффект Поккельса может быть продольным и поперечным в зависимости от симметрии кристалла и направления приложенного электрического поля.

Так же как и матрицы пьезокоэффициентов, матрицы r_{ijk} и m_{ijk} чаще записывают с двумя индексами [6, 11].

Электрооптические свойства сегнетоэлектриков существенно зависят от того, электрически закорочен ($E = \text{const}$) или разомкнут ($D = \text{const}$) кристалл в процессе измерения. Коэффициент r_{ij} определяется в условиях постоянства напряженности электрического поля, а коэффициент m_{ij} – в условиях постоянства электрической индукции.

Так как линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах пьезоэлектриков, этот эффект сосуществует с обратным пьезоэффектом. Поэтому при описании электрооптического эффекта необходимо учитывать пьезооптический эффект – изменение оптических констант за счет деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом.

Линейный электрооптический эффект позволяет осуществлять пространственную, поляризационную, фазовую и амплитудную модуляцию излучения. Этот эффект используется в различных электронных устройствах, в устройствах интегральной оптики, волноводах и др.

2.2. Квадратичный электрооптический эффект (эффект Керра)

Эффект Керра, или квадратичный электрооптический эффект, – явление изменения показателей преломления оптического материала, пропорционального квадрату напряженности приложенного электрического поля. Эффект Керра может наблюдаться во всех веществах, однако некоторые жидкости проявляют его сильнее других

веществ. Открыт в 1875 г. шотландским физиком Керром.

Для эффекта Керра изменения поляризационных констант записываются в виде [6, 11]:

$$\Delta a_{ij} = L_{ijkl} E_k E_l, \quad \Delta a_{ij} = M_{ijkl} P_k P_l, \quad (5)$$

где L_{ijkl} и M_{ijkl} — коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта. Они часто записываются с двумя индексами согласно [6, 11]. Матрицы L и M являются тензорами четвертого ранга и изменяются аналогично матрицам коэффициентов электрострикции.

Для изотропного (в отсутствие поля) вещества при направлении электрического поля, перпендикулярном направлению распространения света, связанное с эффектом Керра двупреломление равно [6]:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n^3 (L_{12} - L_{11}) E_3^2 = -n^3 L_{44} E_3^2. \quad (6)$$

Коэффициенты L_{ij} титаната бария и других сегнетоэлектрических твердых тел на несколько порядков больше, чем у жидкостей.

Основным недостатком квадратичного электрооптического эффекта является необходимость использования высокого управляющего напряжения — до 20 кВ. В настоящее время квадратичный электрооптический эффект Керра используется редко. Однако в сильном световом поле возникает оптический или электронный эффект Керра, обладающий быстродействием до 10^{-13} с. Данный эффект и его разновидности широко используются при создании быстродействующих оптических переключателей, но для его возникновения требуется высокая интенсивность излучения. Оптический эффект Керра относится к нелинейно-оптическим процессам [7].

3. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Пьезоэлектрики

Пьезоэлектрический эффект открыт братьями Кюри в 1880–1881 гг. Прямой пьезоэлектрический эффект состоит в том, что под действием механического напряжения (деформации) в кристалле возникает электрическая поляризация [3, 6]:

$$P_i = d_{ikl} \sigma_{kl}. \quad (7)$$

Здесь σ_{kl} — механическое напряжение, d_{ikl} — компоненты тензора пьезомодулей, $i, k, l = 1, 2, 3$. Величины d_{ikl} обычно принято записывать с двумя индексами в виде d_{ik} , тогда $i = 1, 2, 3, k = 1, 2, \dots, 6$. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в 20 классах симметрии.

Существует также обратный пьезоэлектрический эффект, когда при приложении к кристаллу электрического поля в нем появляется механическая деформация [3, 6]:

$$\varepsilon_{ik} = d_{ikl} E_l, \quad (8)$$

где ε_{ik} — компоненты тензора деформации.

Наиболее изученным и широко употребляемым кристаллом-пьезоэлектриком является кварц SiO_2 . Кварц — один из первых кристаллов, на котором был измерен линейный электрооптический эффект [11]. Несмотря на то что электрооптические коэффициенты кварца относительно невелики, его электрооптические свойства представляют интерес в связи с наличием в кварце естественной оптической активности.

В [12] исследовано электрооптическое изменение двупреломления в кристалле кварца при разных углах между волновой нормалью и оптической осью. Ось z параллельна направлению оптической оси, оси x и y — направлениям $\langle 1\bar{1}20 \rangle$ и $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ соответственно. Пучок света от He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8$ нм) пропускали через прямоугольную кварцевую призму в плоскости zy под разными углами к оптической оси. Электрическое поле было направлено вдоль оси x , $E_x = 11.25$ кВ/см. На рис. 4 представлена зависимость электрооптического приращения двупреломления от угла θ , отсчитываемого вправо (кривая 1) и влево (кривая 2) от оптической оси. Экспериментальные точки образуют своеобразный угловой гистерезис электрооптического эффекта, что свидетельствует об асимметрии изменения двупреломления. В направлениях, близких к оптической оси, наблюдается резкое уменьшение изменения двупреломления, обусловленное сильным влиянием оптической активности на электрооптический эффект.

В настоящее время активно исследуются кристаллы семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, являющиеся перспективными пьезоэлектриками, по ряду параметров превосходящими кварц [13].

Пьезоэлектрики широко используются в технике. Например, пьезоэлектрические преобразователи служат для генерации, трансформации и фильтрации электрических сигналов. Плоскопараллельную пластинку вырезают из кристалла кварца (или другого пьезоэлектрика), прикрепляют электроды — получают резонатор. Частота и добротность резонатора зависят от угла к кристаллографическим осям, под которым вырезали пластинку [14].

Традиционные методы исследования пьезоэффекта схожи в том, что в них кристалл рассматривается как сплошная среда и измеряется макроскопическая деформация всего образца как единого целого. Существенно иным подходом

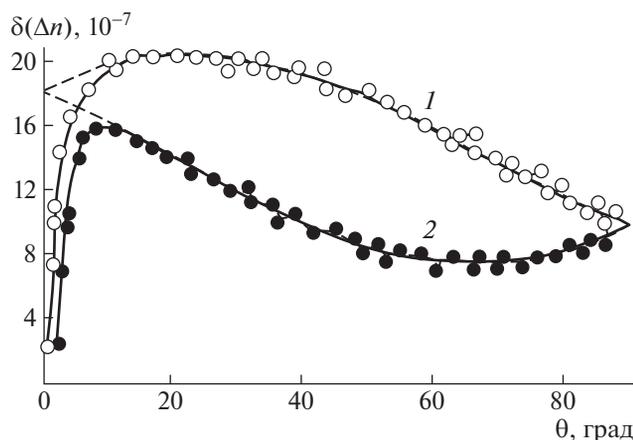


Рис. 4. Зависимость электрооптического приращения двупреломления в кристаллах кварца ($E_x = 11.25$ кВ/см) от направления волновой нормали: 1 — вправо от оптической оси, 2 — влево. Пунктирная линия — результаты расчета без учета оптической активности [12].

обладают рентгеновские методы исследования структуры кристалла. Благодаря соразмерности длины волны рентгеновского излучения и межатомного расстояния в кристалле они позволяют рассматривать деформацию на уровне элементарной ячейки. Одним из очевидных преимуществ рентгеновских методов является то, что их использование дает возможность локально определять деформации при воздействии электрического поля в различных точках исследуемых кристаллов. Следовательно, с их помощью можно с высокой точностью получить распределение пьезомодулей по объему пьезоэлектриков [15].

3.2. Пироэлектрики

Пироэлектриками называют кристаллические диэлектрики, обладающие спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, т.е. поляризацией в отсутствие внешних воздействий. Пироэлектрическими свойствами обладают кристаллы десяти полярных классов: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$ [3].

Пироэлектричество — явление возникновения электрического поля в кристаллах при изменении их температуры, например при нагревании, трении, облучении или даже примитивном натирании. Пироэлектричество известно с глубокой древности, но его связь с другими электрическими явлениями впервые показана в 1757 г.

Обычно спонтанная поляризация пироэлектриков незаметна, так как электрическое поле, создаваемое ею, компенсируется полем свободных электрических зарядов, которые «натекают» на поверхность из объема кристалла и окружающего воздуха. При изменении температуры вели-

чина спонтанной поляризации изменяется, что вызывает появление электрического поля, которое можно наблюдать, пока свободные заряды не успеют его скомпенсировать. Это явление называется пироэлектрическим эффектом.

Существует также эффект, обратный пироэлектрическому, который называется электрокалорическим и заключается в изменении температуры кристалла при приложении к нему электрического поля.

Одним из ярких представителей пироэлектриков является турмалин.

Пироэлектрики находят применение в тепловидении (инфракрасном или радиационном), имеющем большое значение в медицине и технике. Они используются в качестве сенсорных устройств различного назначения, детекторов и приемников излучений, датчиков теплотрических приборов. Используется главным образом их основное свойство — любой вид излучения, попадающий на пироэлектрический образец, вызывает изменение его температуры и соответствующее изменение поляризации.

3.3. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики

Сегнетоэлектрики. Пироэлектрики, у которых направление спонтанной поляризации можно изменить внешним электрическим полем, выделяют в особый класс — сегнетоэлектриков. Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ была первым кристаллом, в котором Валашек в 1920 г. открыл сегнетоэлектричество [16]. Русский физик И.В. Курчатов создал в 1930-х гг. первую теорию сегнетоэлектричества, а также ввел термины *сегнетоэлектрик* и *сегнетоэлектричество*. В 1945 г. Б.М. Вул и И.М. Гольдман открыли сегнетоэлектрические свойства титаната бария [17]. В том же 1945 г. В.Л. Гинзбург, а также несколько позже Девоншир развили на основе теории фазовых переходов второго рода Ландау [18] феноменологическую теорию сегнетоэлектричества (теорию среднего поля) [19]. Теория Ландау—Гинзбурга—Девоншира объяснила все основные свойства сегнетоэлектрических кристаллов и пленок с фазовыми переходами второго и первого рода (в области критической точки), включая петлю гистерезиса, т.е. процесс переключения. Однако механизм переключения оставался неясным, так как данная теория предсказывала коэрцитивные поля на 2—3 порядка больше, чем измеренные как в сегнетовой соли, так и в титанате бария.

Это противоречие оставалось невыясненным в течение нескольких лет и было снято открытием доменов сначала в сегнетовой соли в Институте кристаллографии РАН [20, 21], а позднее в титанате бария [22], триглицинсульфате [23, 24] и других сегнетоэлектриках. При этом теория Ландау—

Гинзбурга–Девоншира рассматривала бесконечную однородную среду, что и объясняет расхождение между теоретическим (собственным) и экспериментальным (несобственным) значениями коэрцитивного поля.

Доменами называются области, внутри которых векторы спонтанной поляризации отдельных частиц имеют одинаковое направление, так что домен в целом поляризован однородно. В отсутствие внешнего электрического поля домены взаимно ориентированы так, что в целом кристалл оказывается электрически нейтральным. Причиной образования доменов являются обменные силы, возникающие в результате обобществления электронов, принадлежащих соседним атомам. Эти силы действуют на межатомных расстояниях, т.е. являются силами ближнего действия [3].

Переключение поляризации сегнетоэлектрика во внешнем поле связано с движением доменов, а кинетика переключения определяется размерностью и формой доменов, их распределением по размеру и вероятностью зародышеобразования. Для описания этого процесса в настоящее время используется теория Колмогорова–Аврами–Исибаси [25–27].

Главной отличительной особенностью сегнетоэлектриков является наличие фазового перехода первого или второго рода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние. Температура, при которой происходит фазовый переход, называется температурой Кюри T_C . Благодаря спонтанной поляризации сегнетоэлектрики обладают более или менее выраженными аномалиями электрических и других свойств по сравнению с обычными ионными кристаллами. Изучение сегнетоэлектрических явлений дает непосредственные сведения о природе кристаллов [28–30].

Сегнетоэлектрики относятся к нелинейным диэлектрикам, для которых характерна нелинейная зависимость поляризации \mathbf{P} от напряженности электрического поля \mathbf{E} . Это приводит в переменных электрических полях к диэлектрическому гистерезису, т.е. несовпадению по фазе поляризации \mathbf{P} и электрического поля \mathbf{E} [3]. Для монокристаллического мономерного сегнетоэлектрика петля гистерезиса имеет прямоугольную форму.

Одна из характерных особенностей сегнетоэлектриков состоит в том, что значения диэлектрической проницаемости $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ в полярной фазе аномально велики. В слабых полях поляризация сегнетоэлектрика определяется выражением $\mathbf{P} = \mathbf{P}_s + \chi\mathbf{E}$, где \mathbf{P} – полная поляризация, \mathbf{P}_s – спонтанная поляризация, не зависящая от электрического поля. В сильных полях зависимость $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ нелинейна. Поляризуемость χ вблизи точки Кюри изменяется по закону Кюри–Вейса:

$\chi = \frac{C}{T - T_0}$, где C – константа, T_0 – температура Кюри–Вейса, которая обычно мало отличается от температуры Кюри T_C . Для сегнетовой соли в максимуме $\epsilon \approx 10000$, для титаната бария $\epsilon \approx 6000-7000$ [31].

Сегнетоэлектрики используются для изготовления конденсаторов большой емкости и малых размеров, которые имеют существенное значение для уменьшения веса и габаритов радиотехнических устройств. На основе сегнетоэлектриков создают пленочные конденсаторы, которые применяются в электронно-счетных машинах как “ячейки памяти”. Нелинейная зависимость $\epsilon = f(E)$ для сегнетоэлектриков позволяет использовать их в радиотехнике и автоматике для настройки колебательных контуров в качестве частотных модуляторов для автоматической перестройки частоты в генераторах. Титанат бария и сегнетова соль широко применяются в качестве генераторов и приемников ультразвуковых волн [32].

Антисегнетоэлектрики. В некоторых кристаллах в определенной области температур рядом стоящие ионы одинакового типа самопроизвольно ориентируются не параллельно друг другу, а антипараллельно. Такие кристаллы называют антисегнетоэлектрическими [33]. Антисегнетоэлектрик можно представить себе в виде вставленных друг в друга подрешеток. В одной подрешетке все дипольные моменты ионов параллельно ориентированы в одном, а в другой – в противоположном направлении, так что дипольный момент всего кристалла равен нулю. Переход от упорядоченного расположения ионов к неупорядоченному происходит в антисегнетоэлектрической точке Кюри. Поскольку в отсутствие электрического поля спонтанная поляризация отсутствует, в слабых полях зависимость $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ практически линейна. Однако, если поле достаточно сильное, антисегнетоэлектрик может перейти в сегнетоэлектрическое состояние. При таких “вынужденных” фазовых переходах в сильных полях наблюдаются двойные петли гистерезиса [11, 31, 34]. Сегнето- и антисегнетоэлектрики являются электрическими аналогами ферро- и антиферромагнетиков соответственно (рис. 5).

Наиболее известными и часто используемыми антисегнетоэлектриками являются цирконат свинца PbZrO_3 и гафнат свинца PbHfO_3 . Эти соединения используются при производстве электрических конденсаторов в качестве диэлектриков.

3.3.1. Примеры сегнетоэлектрических кристаллов

Сегнетова соль. Рассмотрим кристалл сегнетовой соли – первый кристалл, в котором открыли

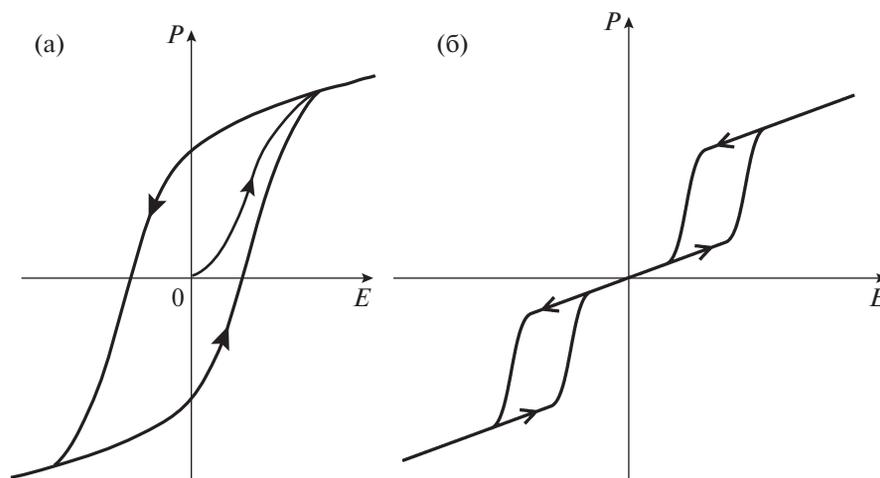


Рис. 5. Типичная петля гистерезиса в сегнетоэлектрике (а) [3], двойная петля гистерезиса в антисегнетоэлектрике (б) [31].

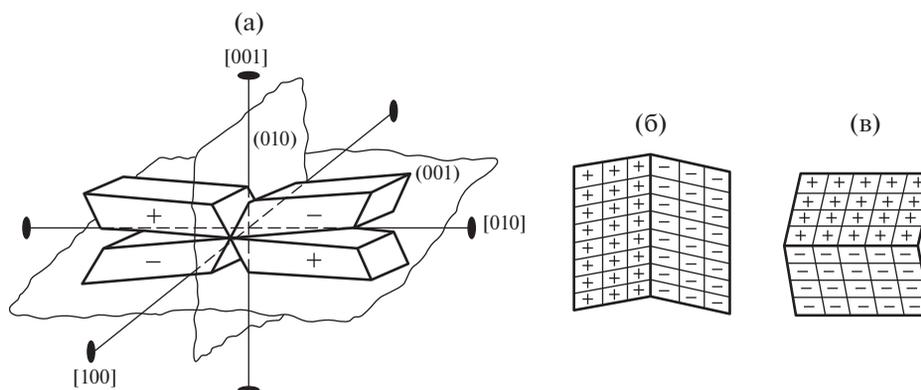


Рис. 6. Домены в сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: а – доменный двойник симметрии 222, симметрия каждого домена 2; б, в – дипольные узоры на плоскости (100) с границами между доменами по плоскости (010) и (001) соответственно [3].

сегнетоэлектричество и сегнетоэлектрические домены [20, 21]. На рис. 6 показано доменное строение сегнетовой соли. Кристаллы имеют две точки Кюри при температурах приблизительно $+24$ и -18°C , в интервале между которыми они обладают спонтанной поляризацией. В сегнетоэлектрической фазе кристаллы сегнетовой соли принадлежат классу симметрии 2, в параэлектрических фазах – классу 222. Исходная ромбическая ячейка после фазового перехода в результате возникновения спонтанной поляризации вдоль оси a становится моноклинной. Домены с противоположной ориентацией \mathbf{P}_s имеют один и тот же знак энантиоморфизма. Исходная точечная симметрия кристалла (класс 222) может быть получена в результате сочетания моноклинных доменов класса 2 (рис. 6а). Их попарные сочетания могут привести к двум ориентациям границ между доменами: по плоскости (001) или (010). На рис. 6б,

6в приведены два типа сочетаний из четырех возможных.

На рис. 7 приведено приращение относительного изменения разности показателей n_x и n_y в сегнетовой соли под действием электрического поля E_x в сегнетоэлектрической области, ниже верхней точки Кюри ($+24^\circ\text{C}$) [10]. Из рисунка видно, что указанная разность квадратично зависит от поля. Эта “квадратичность” может быть объяснена следующим образом. В сегнетовой соли ниже точки Кюри имеет место и линейный электрооптический эффект (домены с симметрией C_2 имеют отличные от нуля электрооптические коэффициенты r_{11} и r_{21}), и квадратичный. Именно благодаря наличию квадратичного эффекта связь между величиной $\delta(n_x - n_y)/\lambda$ и полем отклоняется от линейной зависимости. Вклад квадратичного эффекта, как и следует из его определения, не должен меняться с изменением

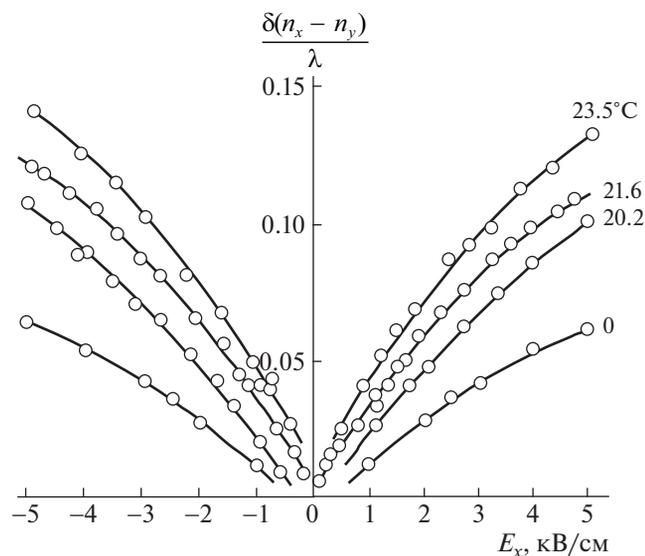
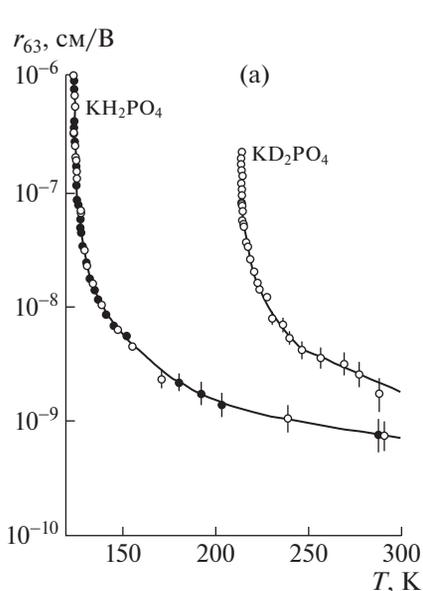


Рис. 7. Относительное изменение дупреломления сегнетовой соли в зависимости от напряженности электрического поля E_x при разных температурах в сегнетоэлектрической модификации [10].

направления поля на противоположное. Вклад линейного эффекта выглядит как вклад квадратичного эффекта за счет того, что при изменении направления внешнего поля домены переориентируются и характер искажения оптической индикатрисы под действием поля остается тем же самым. Это особенность линейного эффекта, связанная с переориентацией доменов.



Кристаллы группы KH_2PO_4 . Кристаллы KH_2PO_4 (KDP) и $NH_4H_2PO_4$ (ADP) представляют собой хорошие примеры сегнетоэлектрика и антисегнетоэлектрика с водородными связями. Такие кристаллы могут быть выращены из водного раствора. ADP почти изоморфен KDP, но имеет другой порядок протонов. Симметрия KDP изменяется при фазовом переходе с $\bar{4}2m$ на $mm2$, ADP – с $\bar{4}2m$ на 222 .

На рис. 8а показаны зависимости электрооптического коэффициента r_{63} от температуры для сегнетоэлектриков KDP и KD_2PO_4 (DKDP). Видно, что величина r_{63} выше точки Кюри подчиняется закону Кюри–Вейса и имеет аномально большое значение в точке фазового перехода [10]. На рис. 8б показано изменение дупреломления кристалла KDP, вызванное продольным электрооптическим эффектом (электрическое поле и свет направлены параллельно оптической оси), при разных температурах. Выражение для дупреломления при этом записывается в виде [10]:

$$n_x - n_y \approx n_1^3 r_{63} E_3.$$

Из рис. 8б видно, что дупреломление, связанное с электрооптическим эффектом, резко уменьшается при удалении от точки фазового перехода.

При наложении статического электрического поля по сегнетоэлектрической оси (ось, параллельная направлению спонтанной поляризации, для KDP и DKDP это ось c) и распространении света по $[110]$ измеренное индуцированное дупреломление в кристаллах KDP, DKDP описыва-

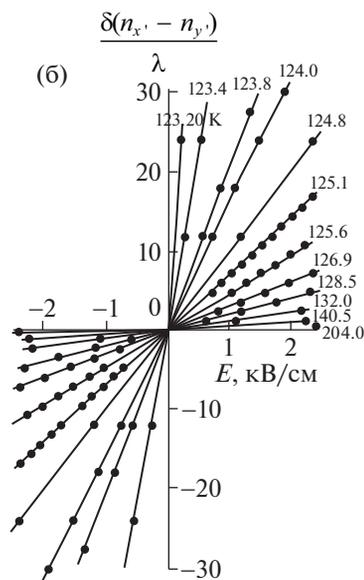


Рис. 8. Зависимости электрооптического коэффициента r_{63} от температуры для сегнетоэлектрических кристаллов KDP, DKDP (а). Зависимость относительного изменения дупреломления кристалла KDP от напряженности электрического поля E_z при разных температурах выше точки Кюри (б) [10].

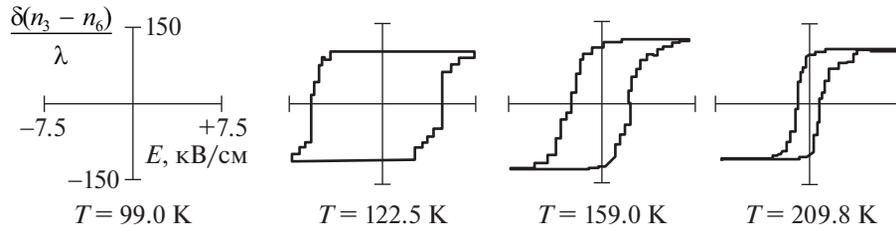


Рис. 9. Петли электрооптического гистерезиса кристаллов DKDP при разных температурах. Индуцированное двупреломление измерено на длине волны 0.54 мкм при распространении света вдоль направления [110] [11, 35].

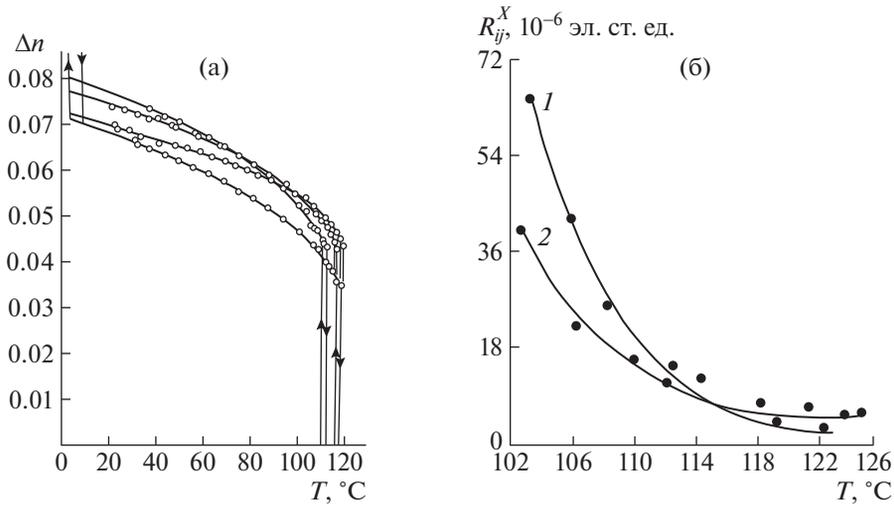


Рис. 10. Двупреломление четырех различных кристаллов тетрагонального BaTiO_3 в зависимости от температуры (а) [10]. Зависимость коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта свободного кристалла BaTiO_3 от температуры на длине волны 0.5 мкм: 1 – $n_0^3(R_{11}^X - R_{12}^X)$, 2 – $n_0^3 R_{44}^X$ (б) [11].

ется петлей электрооптического гистерезиса. На рис. 9 приведены примеры таких петель для кристалла DKDP при разных температурах [11, 35]. Ступенчатый ход изменения двупреломления обусловлен, согласно [35], скачками Баркгаузена при переполаризации [36].

Кристалл BaTiO_3 . Титанат бария является первым открытым сегнетоэлектриком-полупроводником с не очень широкой запрещенной зоной ($E_g \approx 3$ эВ), в котором оказалось возможным исследовать электронную проводимость и другие явления переноса, механизм рассеяния носителей, неравновесную проводимость и люминесценцию, собственное и примесное оптическое поглощение, зонную структуру и другие полупроводниковые свойства [37].

При охлаждении от высокой температуры кристаллическая структура BaTiO_3 подвергается трем сегнетоэлектрическим фазовым переходам первого рода. В точке Кюри, равной 130°C , симметрия изменяется от кубической точечной группы $m\bar{3}m$ до тетрагональной $4mm$. Тетрагональное

состояние, характеризующееся самопроизвольной поляризацией вдоль направления [001], сохраняется до 0°C . Далее оно преобразуется в ромбическое (класс симметрии $mm2$), вектор P_s при этом смещается к направлению [110]. При дальнейшем охлаждении (около -90°C) ромбическое состояние преобразуется в ромбоэдрическое (точечная группа $3m$).

Спонтанный электрооптический эффект в BaTiO_3 можно оценить, используя зависимость спонтанной поляризации и показателей преломления (рис. 10а) от температуры [10].

В тетрагональной модификации, которая обладает линейным электрооптическим эффектом, приращению поляризации в 8×10^{-6} Кл/см² соответствует появление двупреломления, равного 0.03.

В [11] исследован квадратичный электрооптический эффект в свободных кристаллах BaTiO_3 . Было выявлено, что электрооптические коэффициенты $n_0^3(R_{11}^X - R_{12}^X)$ и $n_0^3 R_{44}^X$ возрастают с понижением температуры (рис. 10б).

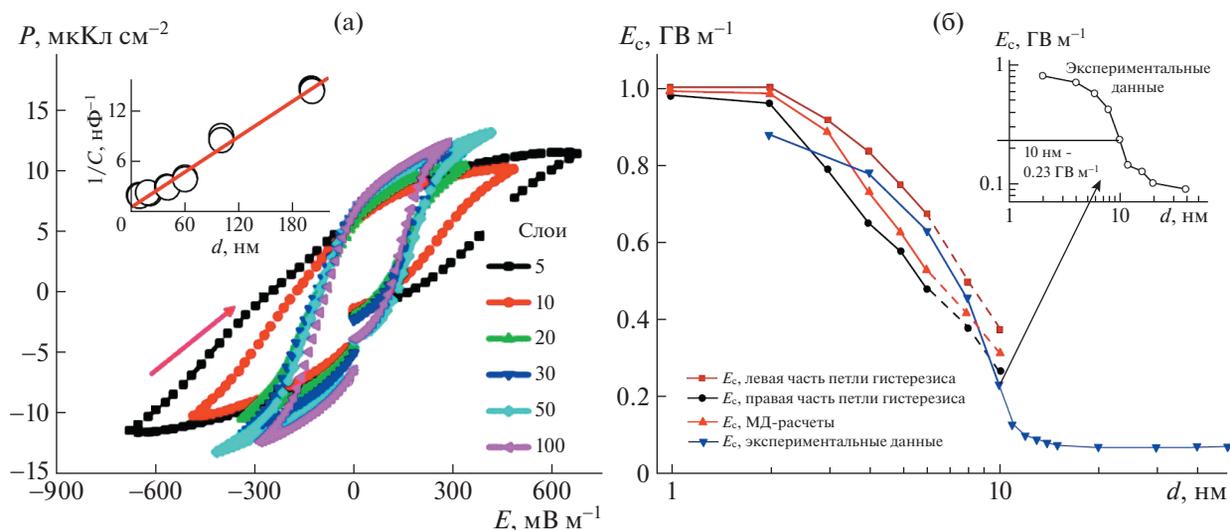


Рис. 11. Петли гистерезиса пленок P(VDF-TrFE), выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт, с различным числом монослоев (один монослой ~ 0.5 нм); вставка показывает линейность величины $1/C$, обратной емкости C , в зависимости от толщины пленки (а). Экспериментальные и теоретические зависимости величины коэрцитивного поля E_c от толщины пленки (б) [44].

3.3.2. Примеры сегнетоэлектрических пленок

До начала 1990-х гг. было доступно исследование кристаллов и сегнетоэлектрических пленок толщиной ~ 1 мкм, которые могли рассматриваться как объемные среды, толщина которых на много порядков превосходила размер критического зародыша домена (~ 10 нм). Между тем еще в 1940-х гг. теоретически предсказано существование двумерного сегнетоэлектрика [38]. Экспериментальное наблюдение таких сегнетоэлектриков было осуществлено более чем через 50 лет для пленок сегнетоэлектрического полимера поливинилиденфторида-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) толщиной один–два монослоя (0.5–1.0 нм), выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт [39]. Первый этап этой работы выполнялся В.М. Фридкиным, С. Дюшармом и С.П. Палто и соавт. [40–42]. Двумерные сегнетоэлектрики обнаруживали петли гистерезиса и собственное коэрцитивное поле, на несколько порядков превышающее несобственное коэрцитивное поле в кристаллах.

Кинетика переключения поляризации двумерных сегнетоэлектриков принципиально отличается от кинетики доменного переключения в объемных кристаллах и описана, например, в [43].

На рис. 11а приведены петли гистерезиса для пленок P(VDF-TrFE) разной толщины [44], выращенных методом Ленгмюра–Блоджетт, на рис. 11б – зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки. Показано, что при малых толщинах (2–6 нм) коэрцитивное поле E_c является собственным и практически не изменяется, в области толщин более 8 нм наблюдается переходная зона, а при толщинах более 10–12 нм коэрцитив-

ное поле E_c становится несобственным и определяется доменным механизмом.

В последние годы однородное переключение поляризации в тонких сегнетоэлектрических пленках исследуется с помощью расчетов из первых принципов [44]. Для расчета коэрцитивных полей применяются два основных подхода: расчеты по петлям гистерезиса и расчеты методами молекулярной динамики (МД). На рис. 11б приведены расчетные зависимости величины коэрцитивного поля от толщины пленки P(VDF-TrFE), полученные разными методами. Данные результаты хорошо согласуются с экспериментально установленной зависимостью в пределах толщин пленок до 10–12 нм.

На рис. 12 показаны петли гистерезиса, полученные для пленок BaTiO₃ толщиной 3, 8 и 40 нм, выращенных методом лазерной эпитаксии в наноразмерной области, а также зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки [41]. В диапазоне от 3 до 10 нм коэрцитивное поле слабо зависит от толщины, и его величина $E_c \approx 10^8$ В/м хорошо совпадает со значением, определяемым теорией Ландау–Гинзбурга–Девоншира. При большей толщине наблюдается уменьшение коэрцитивного поля (рис. 12г).

4. ОБЪЕМНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Фотовольтаический (или фотогальванический) эффект характеризуется возникновением напряжения или электрического тока в веществе

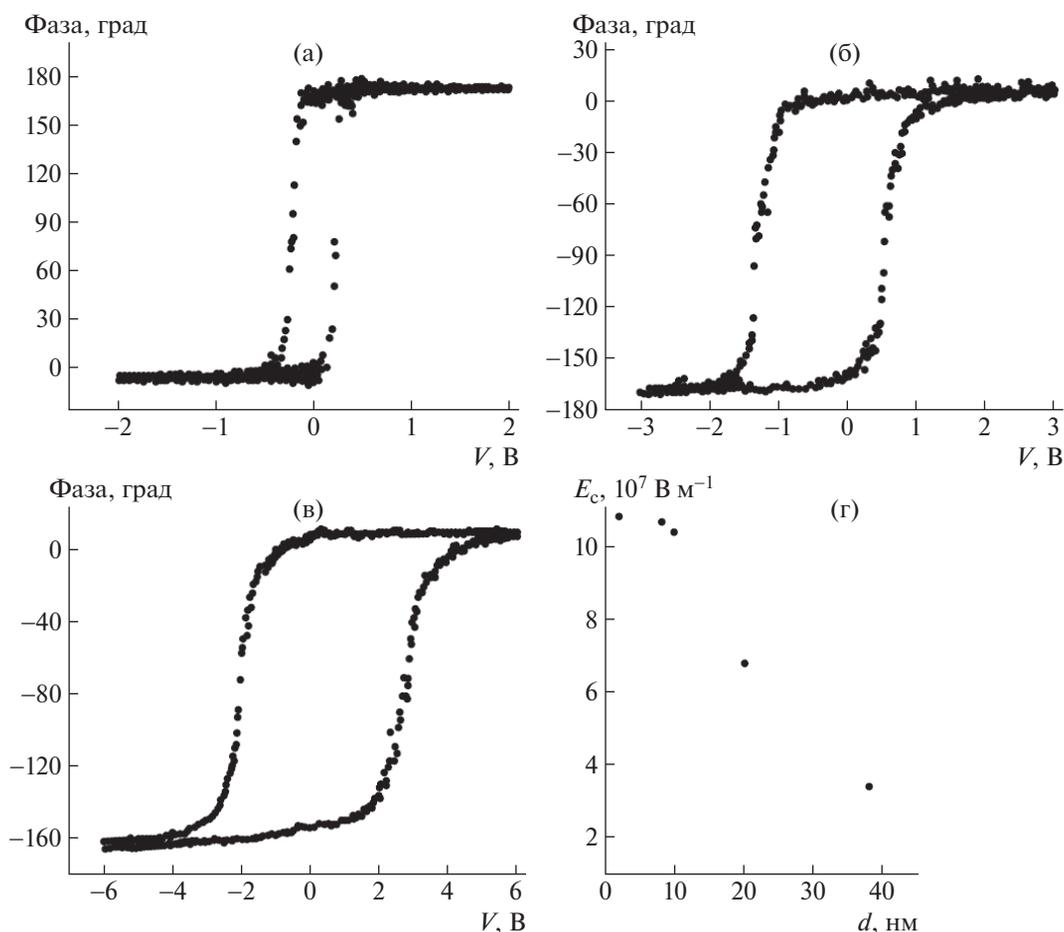


Рис. 12. Петли гистерезиса в пленках BaTiO_3 толщиной 3 (а), 8 (б), 40 нм (в) и зависимость коэрцитивного поля от толщины пленки (г) [41].

под воздействием света. Впервые его наблюдал французский физик Беккерель в 1839 г.

До 1970-х гг. были известны два типа фотовольтаического эффекта. Первый, эффект Дембера, вызван неоднородным освещением кристалла и сильным поглощением света [45]. Этот эффект связан с диффузией неравновесных носителей и разницей в подвижности дырок и электронов. Второй тип фотовольтаического эффекта связан с разделением неравновесных носителей на неоднородностях кристалла. Примером подобного эффекта является фотовольтаический эффект на $p-n$ -переходах [46], который используется в солнечных батареях. Оба явления имеют общее свойство: фотонапряжение, генерируемое в кристалле (или на отдельном $p-n$ -переходе), не превышает ширины запрещенной зоны кристалла.

В начале 1970-х гг. В.М. Фридкин открыл новый фотовольтаический эффект, названный объемным [47, 48]. Этот эффект возникает при однородном освещении однородного кристалла без центра симметрии. Объемный фотовольтаический эффект имеет две характерные черты:

объемный фотовольтаический ток зависит от поляризации света, а фотонапряжение в кристалле с разомкнутыми контактами может превышать ширину запрещенной зоны на несколько порядков.

Объемный фотовольтаический эффект связан с возбуждением в кристалле нетермализованных электронов (дырок). Рисунок 13а иллюстрирует собственное возбуждение центросимметричного кристалла. Видно, что распределение электронов в зоне симметрично и ток отсутствует. Возбуждение нецентросимметричного кристалла (рис. 13б) приводит к асимметричному распределению импульса нетермализованных носителей (показано стрелкой). Фотовозбужденные нетермализованные носители теряют свою энергию, опускаясь на дно зоны проводимости, что приводит к их сдвигу l_0 и создает объемный фотовольтаический ток [41, 49].

В случае однородного освещения однородного кристалла без центра симметрии выраже-

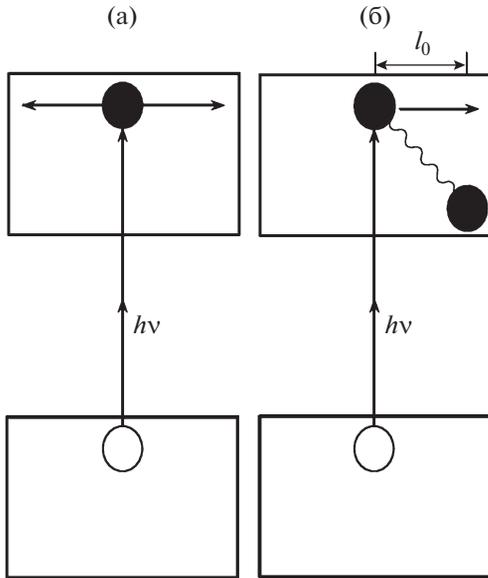


Рис. 13. Симметричное распределение неравновесных носителей в центросимметричном кристалле (а), несимметричное распределение неравновесных носителей в кристалле без центра симметрии (б) [41, 49].

ние для объемного фотовольтаического тока J_i имеет вид [47]:

$$J_i = G_{ijk} E_j E_k^* + i\gamma_{ij}(EE^*)_j, \quad (9)$$

где E_j и E_k – компоненты вектора электрического поля падающего света, $i(EE^*)_j$ определяет степень циркулярной поляризации света, тензор третьего ранга G_{ijk} описывает линейный фотовольтаический эффект, а гиротропный тензор второго ранга γ_{ij} – циркулярный. Тензор G_{ijk} отличен от нуля для 20 точечных групп симметрии (пьезоэлектриков), тензор γ_{ij} – для 18 точечных групп оптически активных (гиротропных) кристаллов.

На рис. 14 представлена схема объемного фотовольтаического эффекта в гиротропных кристаллах [47, 49]. Спин-орбитальное расщепление валентной зоны приводит к возбуждению электронов с импульсом $k_z < 0$ для света с круговой поляризацией по часовой стрелке ($l_z = -1$), тогда как свет с круговой поляризацией против часовой стрелки ($l_z = 1$) возбуждает электроны с импульсом $k_z > 0$. Таким образом, изменяя знак круговой поляризации света, можно изменить направление объемного фотовольтаического тока. Это было впервые экспериментально продемонстрировано для кристаллов теллура [47] и справедливо для всех гиротропных кристаллов.

Приведем несколько примеров проявления объемного фотовольтаического эффекта. На рис. 15а приведены вольт-амперные характеристики для KNbO_3 при разных интенсивностях освеще-

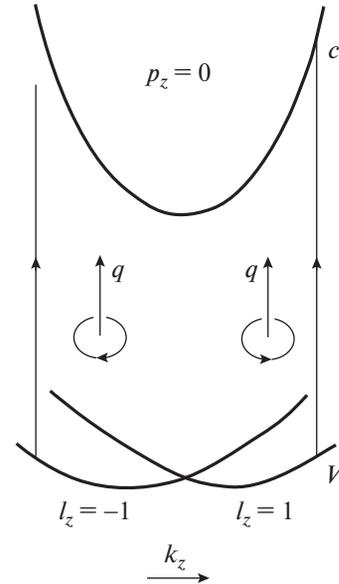


Рис. 14. Формирование объемного фотовольтаического эффекта в гиротропных кристаллах [49].

щения [50]. На рис. 15б показаны зависимости фотовольтаического тока в направлении оси x от поляризации света, падающего параллельно оси y , для трех различных образцов природного кварца – обычного, отожденного и облученного электронами [47, 49]. На рис. 15в [51] показаны дисперсионные зависимости фотовольтаического тока в кристалле BaTiO_3 , протекающего в направлении оси c . Обычно при данном направлении протекания тока не наблюдается заметной зависимости от поляризации падающего света, но BaTiO_3 является исключением, для которого при поляризациях $\mathbf{e} \parallel c$ и $\mathbf{e} \perp c$ ток имеет разные знаки (протекает в противоположных направлениях).

В [52] исследован объемный фотовольтаический эффект в кристалле $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ класса симметрии 222. Измерения проводились на пластинке, вырезанной перпендикулярно одной из оптических осей. Линейный фотовольтаический ток J измеряли в направлении оптической оси z' и в двух перпендикулярных направлениях x и y' (рис. 16). Кристалл освещали линейно поляризованным светом, падающим параллельно z' . На рис. 16 показаны зависимости фотовольтаического тока J_z и J_x , измеренного в направлениях z' и x , от поляризации падающего излучения β . Для тока в направлении y' получаемая зависимость аналогична наблюдаемой в направлении z' .

5. ЭФФЕКТ ФОТОРЕФРАКЦИИ

В 1966 г. Ашкин и соавт. [53] открыли эффект, при котором наблюдалось искажение волнового фронта светового пучка, проходяще-

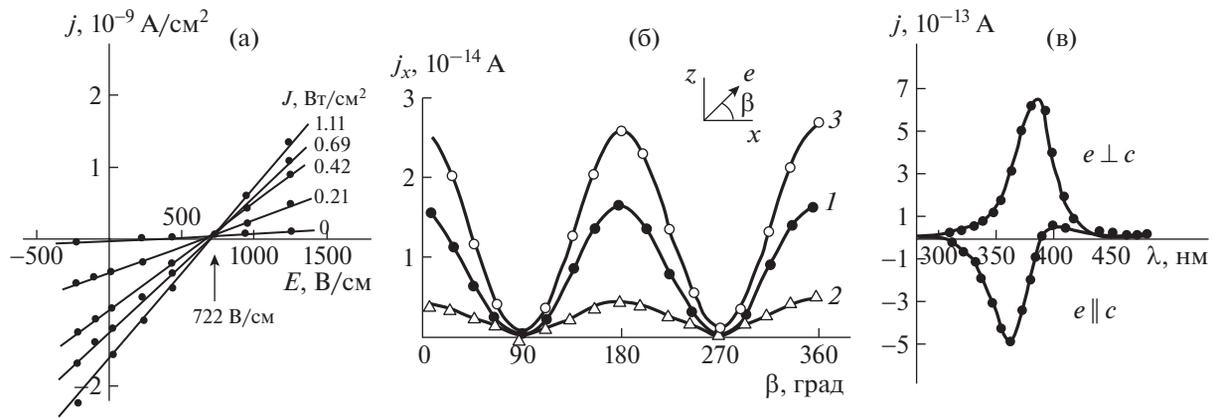


Рис. 15. Вольт-амперные характеристики для KNbO_3 при различных интенсивностях освещения [50] (а). Зависимость фотовольтаического тока j_x в кварце от поляризации падающего света при освещении вдоль оси y (x, y, z – кристаллографические направления): 1 – обычный образец, 2 – отожженный, 3 – облученный электронами [47, 49] (б). Дисперсионная зависимость фотовольтаического тока в кристалле BaTiO_3 при разных поляризациях падающего света [51] (в).

го через электрооптические кристаллы ниобата лития (LiNbO_3) и танталата лития (LiTaO_3). Искажение было обусловлено изменением показателей преломления кристалла под воздействием света. Это изменение является обратимым; наиболее заметно изменяется показатель преломления необыкновенного луча. Первоначально эффект рассматривался как нежелательный и вредный, поскольку приводил к ограничению мощности света, пропускаемого электрооптическими модуляторами, построенными на основе этих кристаллов, и получил название

optical damage – “оптическое повреждение”. Впоследствии, когда была продемонстрирована возможность использования данного эффекта для записи фазовых голографических решеток [54], более распространенным стал термин “эффект фоторефракции”.

Научная интерпретация эффекта фоторефракции была дана только после открытия объемного фотовольтаического эффекта [48, 54]. Освещение пьезоэлектрического или сегнетоэлектрического кристалла с отключенными электродами генерирует объемный фотовольтаический ток и электрическое поле. Из-за линейного электрооптического эффекта это поле изменяет двупреломление. Фоторефрактивный эффект стабилен, поскольку поле индуцируется зарядом носителей, захваченных глубокими ловушками.

Эффект фоторефракции заложил основу для фоторефрактивной оптики и трехмерной голографии. В настоящее время фоторефрактивная оптика является самостоятельной научной дисциплиной [54]. Однако не следует забывать, что объемный фотовольтаический эффект является лишь одним из возможных механизмов фоторефракции. В некоторых фоторефрактивных кристаллах возможны другие механизмы переноса заряда, такие как фотопроводимость во внешних полях и диффузия.

Наиболее распространенными фоторефрактивными материалами являются кислородно-октаэдрические сегнетоэлектрики, обладающие высокими значениями электрооптических коэффициентов. Величина изменения двупреломления достигает 10^{-4} – 10^{-3} (LiNbO_3 , LiTaO_3), время памяти эффекта колеблется в широких пределах от миллисекунд для BaTiO_3 до месяцев для LiNbO_3 .

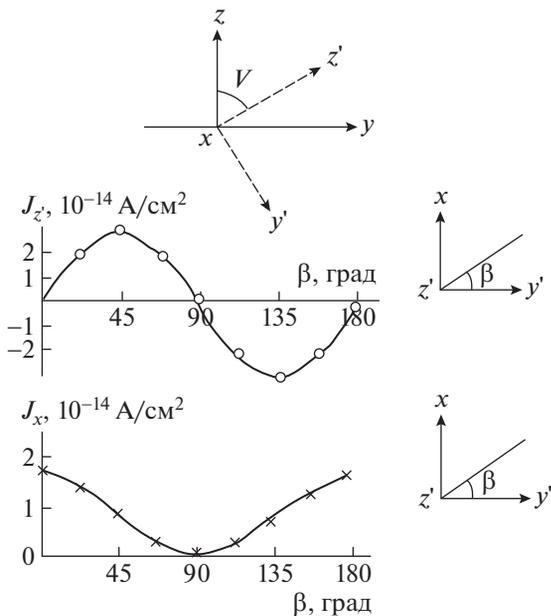


Рис. 16. Угловые зависимости линейного фотовольтаического тока $J_z(\beta)$, $J_x(\beta)$ в $\text{Er}(\text{HCOO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T = 300$ К, длина волны излучения $\lambda = 313$ нм) [52].

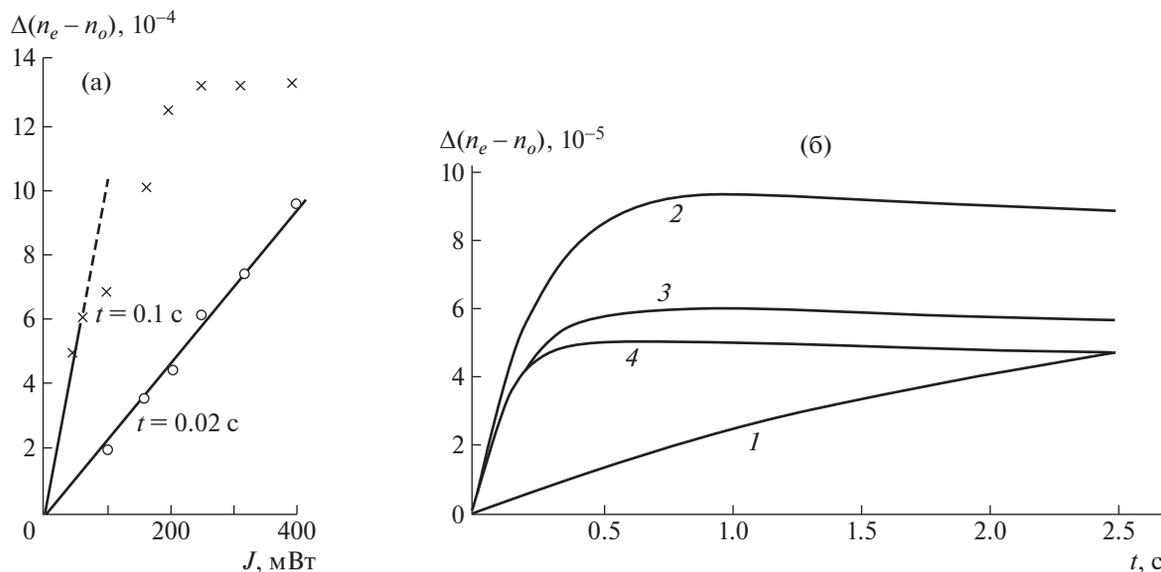


Рис. 17. Зависимость изменения дупреломления в LiNbO_3 от интенсивности освещения для экспозиций 0.02 и 0.1 с, диаметр луча лазера 10^{-2} см [37] (а). Кинетика записи фоторефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Zn}$: 1 – чистый LiNbO_3 , 2 – 2% Zn, 3 – 4% Zn, 4 – 5% Zn. Интенсивность освещения $I = 30 \text{ Вт/см}^2$ [57] (б).

Ниобат лития LiNbO_3 является одним из наиболее востребованных оксидных сегнетоэлектрических материалов, нашедших широкое практическое применение [55, 56]. Низкотемпературная сегнетоэлектрическая фаза $R3c$ получается из параэлектрической фазы $R\bar{3}c$ путем смещения катионов вдоль оси [111]; это нарушает зеркальную симметрию и приводит к ненулевой спонтанной поляризации. Для LiNbO_3 переход между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами происходит при 1483 К, а спонтанная поляризация при комнатной температуре равна 71 мкКл/см^2 . Аналогичные по структуре кристаллы LiTaO_3 имеют более низкие температуры Кюри (838 К) и спонтанную поляризацию (50 мкКл/см^2) [29].

Благодаря высоким электрооптическим свойствам и фоточувствительности, а также низкой темновой проводимости LiNbO_3 является одним из самых эффективных фоторефрактивных кристаллов. Для увеличения фоторефракции используются примеси. Например, примесь железа повышает фоторефракцию ниобата лития более чем на порядок.

На рис. 17а показана зависимость изменения дупреломления в LiNbO_3 от интенсивности освещения [37]. При малых экспозициях ~ 0.01 с данная зависимость является линейной. При длительных экспозициях ~ 1 мин зависимость имеет вид $\Delta(n_e - n_o) \sim \sqrt{I}$, насыщение достигается при интенсивностях $\sim 20 \text{ мВт}$.

На рис. 17б [57] показана зависимость фотоиндуцированного изменения дупреломления от времени экспозиции в чистом LiNbO_3 и в LiNbO_3 с примесью Zn. Наибольшее изменение дупреломления наблюдалось в $\text{LiNbO}_3 : 2\% \text{ Zn}$.

На рис. 18 представлена схема эффекта фоторефракции в кристалле LiTaO_3 в зависимости от времени экспозиции и диаметра лазерного пучка. Эффект значителен только тогда, когда освещение проводится перпендикулярно сегнетоэлектрической оси кристалла c . Величина локального изменения дупреломления в освещенной области определяется формулой [37]:

$$\Delta(n_e - n_o) = \frac{1}{2}(n_o^3 r_{13} - n_e^3 r_{33}) \mathcal{E}_s, \quad (10)$$

где \mathcal{E}_s – поле пространственного заряда, r_{13} , r_{33} – электрооптические коэффициенты.

6. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Как упоминалось выше, полупроводники отличаются от диэлектриков в первую очередь шириной запрещенной зоны ΔW . У кристаллических полупроводников величина ΔW может варьироваться в пределах $\Delta W = 0.1\text{--}4 \text{ эВ}$. При $\Delta W > 4 \text{ эВ}$ кристалл относят к диэлектрикам. Обычно в оптическом диапазоне волн диэлектрики прозрачны, а область прозрачности полупроводников зависит от ширины их запрещенной зоны. Узкозонные полупроводники (InSb , HgCdTe) прозрачны в среднем ИК-диапазоне. Полупроводники со

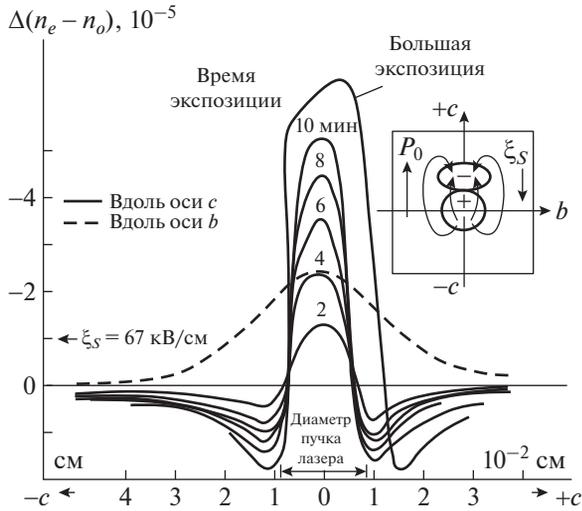


Рис. 18. Эффект фоторефракции в LiTaO_3 , на вставке – распределение поля пространственного заряда ξ_s , вызывающего этот эффект [37].

средней шириной запрещенной зоны (Si, Ge, GaAs) прозрачны в ближнем и среднем ИК-диапазонах. Широкозонные полупроводники (ZnO, TiO_2 , GaP, CuCl) прозрачны в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне.

Полупроводники, в которых свободные электроны и дырки появляются в процессе ионизации атомов, из которых построен весь кристалл, называют полупроводниками с собственной проводимостью. Для получения кристалла с определенным удельным сопротивлением в него вводят примеси, содержащие атомы пятивалентного или трехвалентного химического элемента. В результате получают электронные (n -тип) или дырочные полупроводники (p -тип). Полупроводники p - и n -типа называются примесными. Подробно физические свойства полупроводников рассмотрены, например, в [3, 8, 9, 37, 58].

Полупроводники широко применяются в технике для создания различных приборов – полупроводниковых диодов, транзисторов, лазеров, а также датчиков давлений, температур, излучений. Использование полупроводников вызвало коренные преобразования в радиотехнике, кибернетике, автоматике, электронике, в авиа- и космической технике. Полупроводники необходимы для работы холодильников, телевизоров, компьютеров, мобильных телефонов.

Приведем несколько примеров проявления электрооптических эффектов в полупроводниках, в том числе в сильных электрических полях.

Кристалл AgGaS_2 . Полупроводниковые кристаллы со структурой халькопирита, в частности AgGaS_2 (класс $\bar{4}2m$) и CdGa_2S_4 (класс $\bar{4}$), обладают рядом свойств, важных для оптоэлектроники.

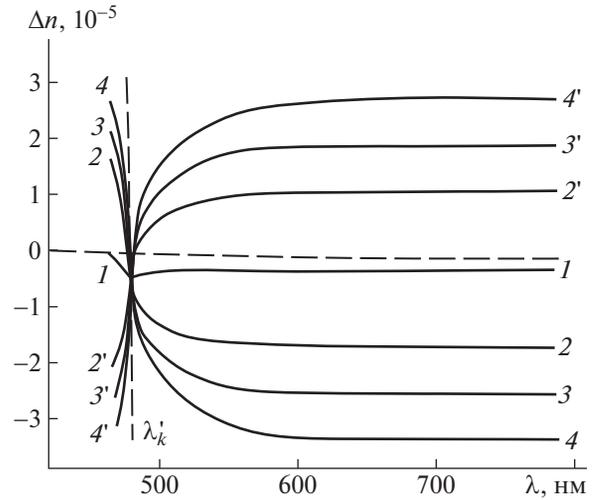


Рис. 19. Дисперсия индуцированного электрическим полем двупреломления в кристалле AgGaS_2 : 1, 2, 3, 4 и 2', 3', 4' – для напряжений $U_z = 0, \pm 3, \pm 5, \pm 7$ кВ. Толщина кристалла 9.77 мм [12].

Одним из таких свойств является наличие оптической активности и изотропной точки по двупреломлению, когда при некоторой длине волны света показатели преломления кристалла совпадают. Это позволяет использовать данные кристаллы для создания различных узкополосных светофильтров, пропускающих излучение в узкой спектральной области в окрестности изотропной точки [59].

В изотропной точке электрооптический эффект имеет ряд особенностей. На рис. 19 показаны дисперсионные зависимости электрооптического изменения двупреломления вдоль оптической оси в кристалле AgGaS_2 [12]. Из рисунка видно, что индуцированное электрическим полем двупреломление меняет знак в окрестности изотропной точки. Также отметим, что при действии электрического поля E_x поворот оптической индикатрисы θ , описываемый соотношением $\text{tg } 2\theta = r_{41} E_x n^3 / (n_e - n_o)$, стремится к 45° при $n_e \rightarrow n_o$. Этот поворот наблюдается даже при отсутствии внешнего поля, что, по-видимому, связано с существованием внутренних полей, создающих некоторое “остаточное” двупреломление, в частности вдоль оптической оси (рис. 19, кривая 1).

Кристаллы n -Ge и p -Ge. При включении постоянного электрического поля $\mathbf{E} \parallel \langle 111 \rangle$ кубический кристалл становится оптически одноосным с оптической осью вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Результаты экспериментального исследования индуцированного двупреломления в n -Ge показаны на рис. 20а [9]. В случае n -Ge микроскопический механизм этого эффекта связан с неравномерным разогревом электронов в разных на-

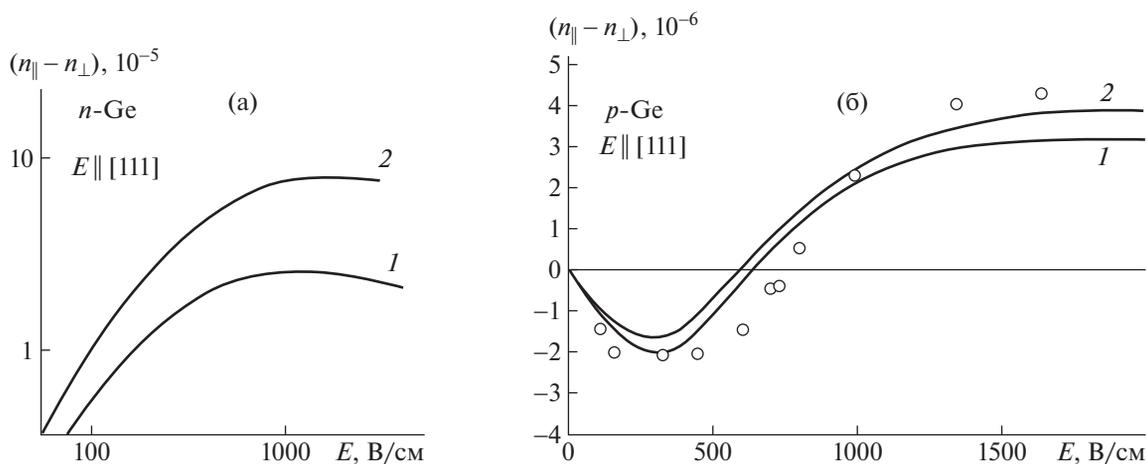


Рис. 20. Зависимости линейного дупреломления в n -Ge и p -Ge: а – n -Ge, кривые 1 и 2 соответствуют концентрациям свободных электронов 5×10^{14} и $1.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\lambda = 10.6 \text{ мкм}$, $T = 85 \text{ К}$; б – p -Ge, точки – эксперимент, кривая 1 – расчет с учетом вклада в показатель преломления только прямых межподзонных переходов горячих дырок, кривая 2 учитывает дополнительно не прямые внутриподзонные переходы [9].

правлениях. В определенном диапазоне величин электрического поля зависимость дупреломления от поля является квадратичной, поэтому этот эффект называют эффектом Керра на горячих электронах.

В p -Ge оптические свойства при $\hbar\omega < \Delta W$ определяются переходами дырок между ветвями валентной зоны. На рис. 20б показаны экспериментальная и расчетная зависимости дупреломления p -Ge от приложенного электрического поля на длине волны излучения CO_2 -лазера. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволяет сделать вывод о преобладающей роли прямых межподзонных переходов по сравнению с непрямыми внутриподзонными [9].

Кристалл n -InSb. В [60] методом интерференционной модуляции излучения CO_2 -лазера исследовано изменение показателя преломления на свободных электронах в электрическом поле $\Delta n(E)$ в n -InSb с концентрацией электронов $7.4 \times 10^{14} - 1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 100 \text{ К}$. В отсутствие поля этот кристалл является кубическим. Изучено влияние на показатель преломления разогрева и дрейфа электронов с учетом межзонных переходов. Экспериментальное исследование показателя преломления полупроводника в сильных электрических полях позволяет определить такую важную характеристику электронного газа, как средняя энергия носителей заряда в зависимости от различных параметров полупроводника и внешних условий.

На рис. 21 представлены экспериментальные зависимости изменения показателя преломления кристалла n -InSb в электрическом поле для двух поляризаций света $\mathbf{e}_\omega \parallel \mathbf{E}$, $\mathbf{e}_\omega \perp \mathbf{E}$ [60]. Данные для продольной поляризации приведены только для

образца 1. Из рисунка видно, что чем больше концентрация свободных электронов в образце, тем больше изменение показателя преломления в электрическом поле.

6.1. Эффект Франца–Келдыша

Оптический отклик среды на электрическое поле может проявляться в изменении коэффициента поглощения. Примером такого электрооп-

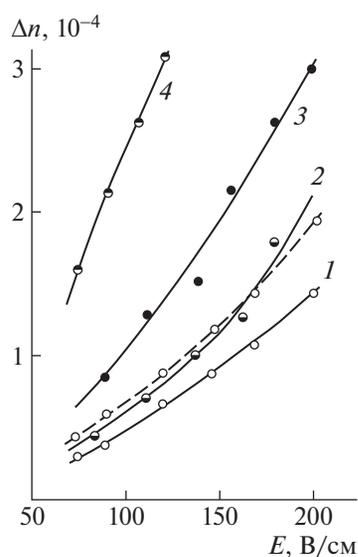


Рис. 21. Зависимость изменения показателя преломления n -InSb от электрического поля: пунктир – $\mathbf{e}_\omega \perp \mathbf{E}$, сплошные линии – $\mathbf{e}_\omega \parallel \mathbf{E}$, образцы с разной концентрацией электронов: 1 – 7.4×10^{14} , 2 – 2.0×10^{15} , 3 – 5.4×10^{15} , 4 – $1.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [60].

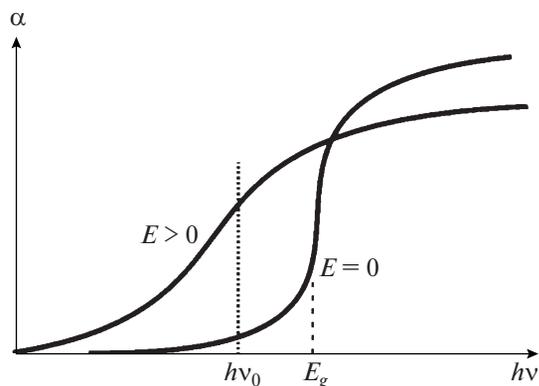


Рис. 22. Сдвиг фундаментальной полосы поглощения в результате эффекта Франца–Келдыша в полупроводнике [7].

тического эффекта является эффект Франца–Келдыша (электро-абсорбционный эффект) в полупроводниках [7, 61].

Данный эффект обусловлен искривлением энергетических зон монокристаллического полупроводника в присутствии внешнего электрического поля. При отсутствии внешнего электрического поля фотон с энергией $h\nu > E_g$ (E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника) может поглотиться электроном валентной зоны, что приведет к переходу этого электрона в зону проводимости и образованию электронно-дырочной пары. Такой процесс приводит к появлению фундаментальной полосы поглощения на спектре поглощения полупроводника. Искривление энергетических зон полупроводника в присутствии электрического поля приводит к тому, что возникает возможность межзонных переходов при поглощении фотонов с энергией $h\nu < E_g$.

На рис. 22 показан спектр поглощения полупроводника вблизи края фундаментальной полосы поглощения в отсутствие и при наличии электрического поля [7]. Из рисунка видно, что для фиксированной энергии фотона $h\nu_0$ ($h\nu_0 < E_g$) увеличение электрического поля приводит к увеличению поглощения.

Таким образом, электрооптический эффект Франца–Келдыша приводит к амплитудной модуляции излучения. Данный эффект является практически безынерционным, что позволяет использовать его в быстродействующих оптических переключателях. Времена переключения оптического сигнала в таких устройствах определяются быстродействием управляющей электроники и могут составлять 10^{-10} с. Для обеспечения сильной модуляции оптического сигнала напряженность электрического поля в полупроводнике должна достигать 10^5 В/см. Однако в планарных волноводах благодаря их малой толщине управля-

ющее напряжение может составлять всего 5–10 В. Основным недостатком оптических переключателей на основе эффекта Франца–Келдыша является узкая спектральная область их функционирования – вблизи края фундаментальной полосы поглощения полупроводникового материала.

6.2. Квантово-размерный эффект Штарка

В полупроводниковых наноструктурах наблюдается еще один электрооптический эффект, сопровождающийся увеличением коэффициента поглощения – квантово-размерный эффект Штарка [61]. Квантово-размерные эффекты возникают при размерах кристалла полупроводника, не превышающих боровского радиуса экситона, который для большинства полупроводников лежит в интервале 1–10 нм. При таких размерах полупроводниковых кристаллов в них возникают дополнительные расщепление энергетических уровней, увеличение ширины запрещенной зоны, а также “голубой” спектральный сдвиг экситонных полос поглощения.

Эффект Штарка широко используется в оптических устройствах на основе полупроводниковых наноструктур с квантовыми ямами. Данный эффект, как и эффект Франца–Келдыша, является безынерционным, поэтому он может использоваться в быстродействующих оптических переключателях с временами переключения до 10^{-10} с. Преимуществом эффекта Штарка в квантовых ямах по сравнению с эффектом Франца–Келдыша является возможность варьирования рабочей спектральной области в широких пределах путем изменения ширины квантовой ямы [7].

7. ЭЛЕКТРОГИРАЦИЯ

Электрогирация – эффект пространственной дисперсии, состоящий в возникновении или изменении оптической активности (гирации) в кристаллах под действием постоянного или переменного электрического поля. Этот эффект предсказан одновременно К. Айзу и И.С. Желудевым в 1963–1964 гг. [62, 63] и обнаружен экспериментально в кристаллах кварца О.Г. Влохом в 1969 г. [64].

Электрогирация отличается от эффекта Фарадея поведением приращения оптической активности при изменении знака волнового вектора, т.е. при электрогирационном эффекте приращение оптической активности изменяет знак при изменении знака волнового вектора, а при эффекте Фарадея – нет.

Аналитически явление электрогирации записывается в виде разложения тензора гирации по степеням электрического поля [12]:

$$g_{ij} = g_{ij}^0 + \gamma_{ijk} E_k + \beta_{ijkl} E_k E_l, \quad (11)$$

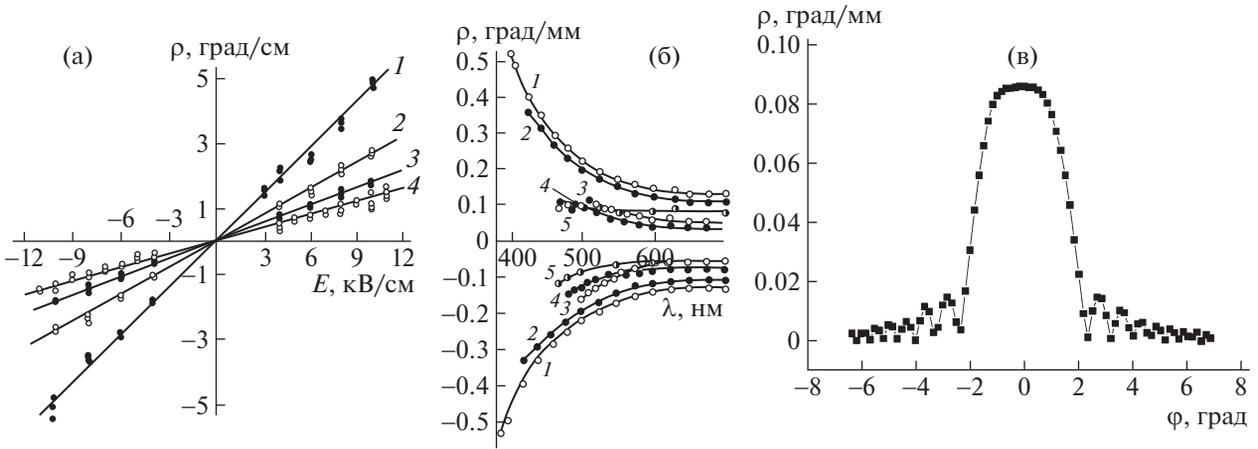


Рис. 23. Зависимости удельного вращения плоскости поляризации света ρ , связанного с электрогирацией, для кристалла PbMoO_4 от величины статического электрического поля E_z при разных длинах волн: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 632.8 нм (а) [12, 67]. Дисперсионные зависимости электрогирации при $E_z = \pm 10$ кВ/см и $\lambda = 632.8$ нм для различных центросимметричных кристаллов: 1 – PbMoO_4 (класс симметрии $4/m$), 2 – $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ ($4/m$), 3 – $\text{Pb}_5\text{SiO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$), 4 – $\text{Pb}_5\text{SeO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$), 5 – $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$ ($6/m$) (б) [12]. Изменение электрогирации в кристалле PbWO_4 при отклонении направления распространения света от оптической оси ($E_z = 10$ кВ/см) (в). Электрическое поле везде направлено вдоль оптической оси кристалла.

где g_{ij}^0 – тензор гирации в отсутствие поля, γ_{ijk} и β_{ijkl} – соответственно аксиальные тензоры третьего и четвертого рангов, описывающие линейный и квадратичный эффекты электрогирации. Линейный электрогирационный эффект имеет место во всех классах симметрии кристаллов, кроме $m\bar{3}m$, $\bar{4}3m$ и 432 . Квадратичная электрогирация возможна только в кристаллах без центра симметрии.

Удельное вращение плоскости поляризации света ρ записывается в виде (при отсутствии дву-преломления) [65, 66]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n} g_{ij} l_i l_j = \frac{\pi}{\lambda n} G, \quad (12)$$

где n – средний показатель преломления, λ – длина волны, l_i, l_j – направляющие косинусы волнового вектора падающего света, G – скалярный параметр гирации.

Электрогирационный эффект также может индуцироваться спонтанной поляризацией при сегнетоэлектрических фазовых переходах. Тогда

$$\Delta g_{ij} = \tilde{\gamma}_{ijk} P_k^s + \tilde{\beta}_{ijkl} P_k^s P_l^s. \quad (13)$$

Энантиоморфизм сегнетоэлектрических доменов проявляется именно благодаря электрогирационному эффекту, индуцированному спонтанной поляризацией [12].

7.1. Примеры проявления электрогирации в различных кристаллах

Центросимметричные кристаллы. Наибольшее внимания заслуживают опыты по изучению

вынужденной электрогирации в кристаллах, не обладающих естественной оптической активностью.

В [67] рассмотрена электрогирация в кристалле PbMoO_4 . Симметрия этого кристалла (класс $4/m$) дает возможность наблюдать эффект линейной электрогирации без влияния сопутствующих явлений (пьезоэффекта и эффекта Поккельса). Удельное вращение в практически легко достижимых полях (~ 10 кВ/см) в PbMoO_4 имеет значительную величину. Величина поворота плоскости поляризации ρ увеличивается линейно с ростом поля (рис. 23а). При этом изменение направления поля приводит к изменению направления поворота плоскости поляризации на противоположное (рис. 23б, кривые 1), а изменение направления распространения света при неизменном направлении поля не изменяет направления указанного поворота.

Эффект электрогирации в кристалле PbMoO_4 описывается соотношением [67]:

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n_o} \gamma_{33} E_z. \quad (14)$$

Из измеренных результатов для длины волны $\lambda = 517$ нм получено значение $\gamma_{33} = (1.23 \pm 0.12) \times 10^{-12}$ м/В.

Также была обнаружена и исследована электрогирация в других кристаллах типа шеелита [67, 69] (класс $4/m$) и апатита (класс $6/m$) [12]. Среди рассмотренных кристаллов наибольший эффект наблюдается в PbMoO_4 .

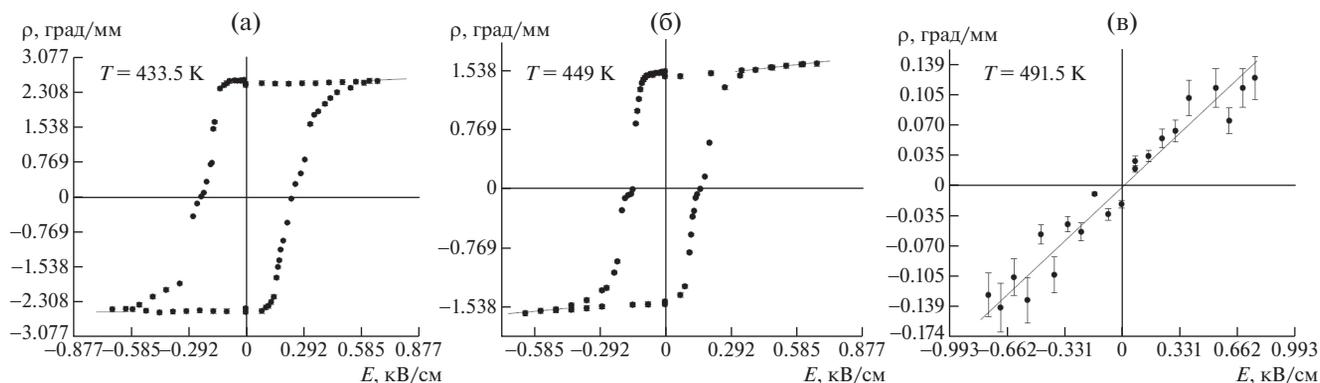


Рис. 24. Зависимости вращения плоскости поляризации света для кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} : \text{Cr}$ от величины электрического поля E_z при разных температурах, $\lambda = 632.8$ нм. Электрическое поле прикладывали вдоль оптической оси [71].

В [70] проведено исследование электрогирации в кристалле PbWO_4 (класс симметрии $4/m$). На рис. 23в показана угловая зависимость эффекта электрогирации при отклонении направления распространения света от оптической оси. В [70] рассматривается возможность создания на основе кристалла PbWO_4 электрогирационных дистанционных оптоволоконных приборов для высоковольтных электросетей. Отсутствие обратного пьезоэффекта позволяет использовать такие приборы для диагностики быстропротекающих процессов в электросетях при ударах молнии и оперативных переключениях, что очень трудно сделать с помощью электросенсоров на основе эффекта Поккельса из-за акустических резонансов, связанных с обратным пьезоэффектом.

Германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Достаточно большая величина поворота плоскости поляризации света вследствие электрогирации наблюдалась в кристаллах германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ вблизи температуры Кюри. Эффект настолько велик, что его можно наблюдать по изменению коноскопической картины [12]. Аналогичное поведение электрогирации наблюдали в твердых растворах $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{Si}_{3(1-x)}\text{O}_{11}$, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [12, 71].

Чистые кристаллы германата свинца претерпевают фазовый переход второго рода с изменением точечной группы симметрии $\bar{6} \leftrightarrow 3$. В [71] исследована электрогирация в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, допированных 0.8 мас. % Cr. В случае $\mathbf{k} \parallel \mathbf{E} \parallel z$ величина оптического вращения за счет электрогирации определяется выражением (14).

Поскольку при фазовом переходе с изменением симметрии $\bar{6} \rightarrow 3$ теряются операции симметрии второго порядка, домены в сегнетоэлектрической фазе должны быть энантиоморфными. Это должно приводить к обращению естественной оптической активности всякий раз, когда доменная структура переключается с помощью

электрического поля E_z . В то же время кристаллы $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ не должны обладать естественной оптической активностью в параэлектрической фазе из-за общих ограничений симметрии.

Петли гистерезиса вращения плоскости поляризации света, полученные при различных температурах, близких к точке Кюри, показаны на рис. 24а, 24б [71]. Видно, что петли гистерезиса сужаются при приближении к T_C из-за уменьшения коэрцитивного поля. На рис. 24в показана линейная зависимость электрогирации от приложенного электрического поля в параэлектрической фазе.

7.2. Электрогирация в метаматериалах

Эффект электрогирации, наблюдаемый в кристаллах, невелик. Но в искусственных хиральных метаматериалах можно добиться значительного увеличения эффекта. В [72] демонстрируется наноструктурированный фотонный метаматериал, который проявляет квадратичную электрогирацию, пропорциональную квадрату приложенного электрического поля, на шесть порядков более сильную, чем в любой естественной среде.

Метаматериал содержит периодический массив узорчатых нанопроволок, изготовленных на отдельно стоящей мембране из нитрида кремния толщиной 100 нм, покрытой золотом толщиной 50 нм. Мембрана подвешена над стеклянной платой с покрытием ИТО (рис. 25а). Происхождение перестраиваемой хиральности метаматериала показано на рис. 25б, 25в [72].

Структура ахиральна, когда все ее элементы лежат в одной плоскости. При взаимном смещении элементов возникает либо правосторонняя, либо левосторонняя хиральность в зависимости от направления указанного смещения, так как расположение полукруглых выемок в структуре образует упрощенную спиралевидную геометрию.

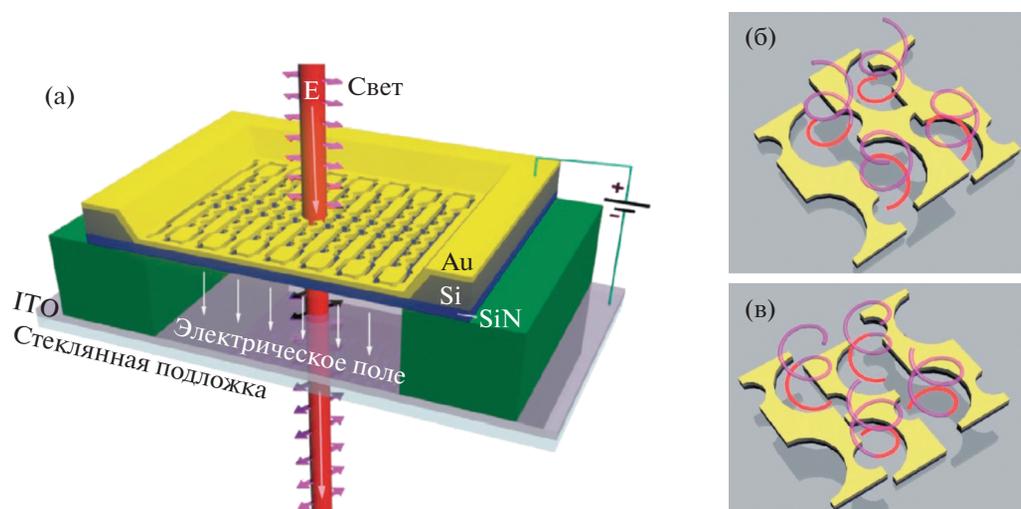


Рис. 25. Схематическое изображение метаматериала на подложке (а) и его хиральных элементов с правосторонней (б) и левосторонней (в) хиральностью [72].

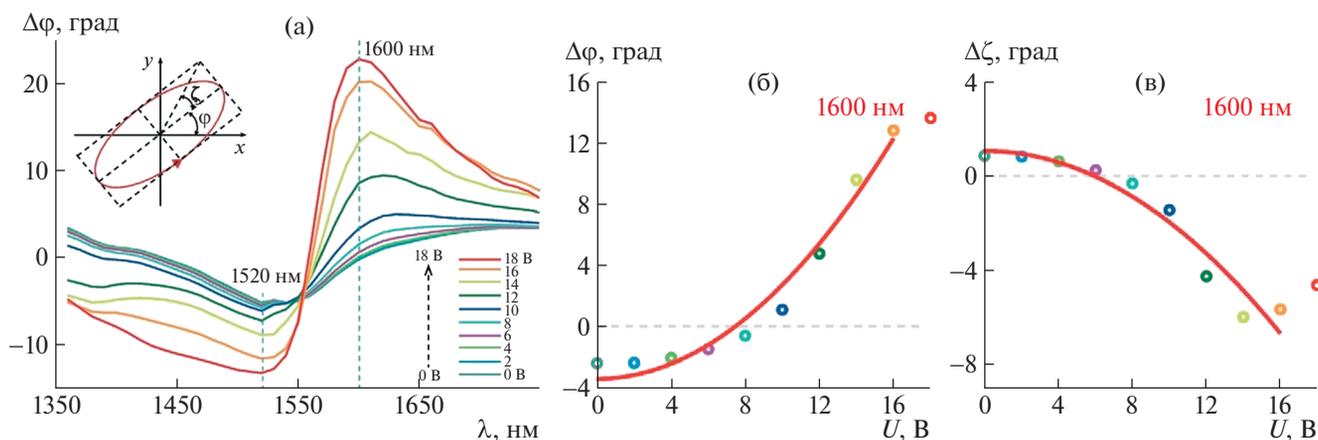


Рис. 26. Зависимости изменения азимута поляризации света, прошедшего через метаматериал, от длины волны при разных значениях приложенного напряжения (а); зависимости изменения азимута поляризации (б) и эллиптичности (в) прошедшего света от приложенного напряжения [72].

При распространении через хиральную среду волна с первоначально линейной поляризацией становится эллиптически поляризованной, а азимут ее поляризации поворачивается. На рис. 26а показаны экспериментальные дисперсионные зависимости азимута поляризации прошедшего света при разных величинах напряжения, а на рис. 26б, 26в – зависимости азимута поляризации и эллиптичности прошедшего света от напряжения при длине волны 1600 нм.

В отсутствие приложенного поля метаматериал демонстрирует умеренное вращение азимута поляризации света, так как не является идеально плоским и, следовательно, ахиральным. При $U = 18$ В поворот азимута поляризации достигает максимальных значений -13.3° и $+22.7^\circ$ при длинах волн 1520 и 1600 нм соответственно. Зависи-

мости изменения азимута поляризации и эллиптичности прошедшего света от напряжения нелинейны и близки к квадратичным при низком напряжении (рис. 26б, 26в), но стремятся к насыщению по мере приближения приложенного напряжения 18 В. При $U = 8$ В изменения азимута и эллиптичности стремятся к нулю – при этом значении напряжения компенсируется изначальная хиральность метаматериала.

Подобный метаматериал позволяет контролировать оптическую активность электрическим полем. Большая величина эффекта открывает возможности для его практического применения. Наномеханические модуляторы хиральности из метаматериалов могут использоваться в интегрированных фотонных чипах, компактных дихро-

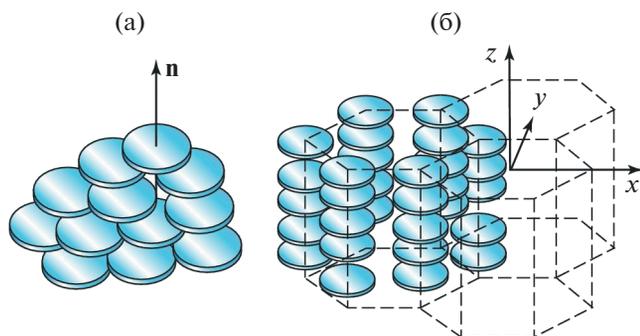


Рис. 27. Нематическая (а) и колончатая (б) фазы ЖК с дискообразными молекулами [81].

ичных спектрометрах и других нанофотонных устройствах.

8. ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Жидкокристаллическим (или мезоморфным) называют состояние вещества, промежуточное между твердым кристаллом и изотропной жидкостью. Жидкие кристаллы (ЖК) открыл в 1888 г. австрийский ботаник Рейнитцер [73]. Название “жидкие кристаллы” придумал немецкий ученый Леманн в 1904 г. Фундаментальный вклад в физику ЖК внес советский ученый В.К. Фредерикс в 1920–1930 гг. [74]. Исследованию ЖК посвящено большое количество работ, в том числе много книг, например [75–81].

Жидкие кристаллы разделяют на термотропные и лиотропные. В прикладной оптике используются преимущественно термотропные ЖК. Их разделяют на нематические, смектические и холестерические. Для характеристики упорядоченности молекул ЖК вводят понятие директора \mathbf{n} — единичного вектора, характеризующего ориентацию длинных осей молекул.

Смектические ЖК образуют наиболее упорядоченные мезофазы: длинные оси молекул ориентированы приблизительно параллельно друг другу, и их центры масс располагаются в пределах одного слоя. Слои могут перемещаться друг относительно друга.

В нематических ЖК длинные оси молекул также приблизительно параллельны друг другу, но их центры масс расположены хаотично. Нематические фазы встречаются только в таких веществах, у молекул которых нет различия между правой и левой формами.

В холестерических ЖК (ХЖК) длинные оси молекул в каждом слое ориентированы параллельно, но слои повернуты друг относительно друга. Как следствие, ХЖК имеют спиральную структуру. Холестерическая фаза существует только у веществ, молекулы которых не обладают

зеркальной симметрией. Холестерики ярко окрашены, и малейшее изменение температуры (до тысячных долей градуса) приводит к изменению шага спирали и, соответственно, изменению окраски ЖК.

Помимо ЖК с вытянутыми молекулами, существуют другие, например с дискообразными молекулами. Они имеют нематические и колончатые фазы (рис. 27) [81]. В колончатой фазе дискообразные молекулы расположены слоями друг на друге в виде многослойных колонн с параллельными оптическими осями (рис. 27б). Часто их называют “жидкими нитями”, вдоль которых молекулы обладают трансляционными степенями свободы. Этот класс соединений был предсказан академиком Л.Д. Ландау, а открыт лишь в 1977 г. Чандрасекаром.

Наиболее характерным свойством ЖК является их способность изменять ориентацию молекул (направление директора \mathbf{n}) под воздействием электрических или магнитных полей, что открывает широкие возможности для применения ЖК в промышленности. Переход из конфигурации с однородным директором в конфигурацию с деформированным директором при приложении достаточно сильного электрического или магнитного поля называется переходом Фредерикса (открыт В.К. Фредериксом в 1927 г.) [74].

Из-за ориентационного упорядочения палочкообразных молекул нематические и смектические ЖК одноосно симметричны с осью симметрии, направленной параллельно директору \mathbf{n} . Как результат симметрии, главные значения тензора диэлектрической проницаемости различаются для направлений вдоль выделенной оси (ϵ_{\parallel}) и перпендикулярно к ней (ϵ_{\perp}). Диэлектрическая анизотропия ЖК определяется как $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$.

8.1. Нематические жидкие кристаллы в электрическом поле

При приложении электрического поля к слою ЖК директор ЖК стремится переориентироваться вдоль (если $\Delta\epsilon > 0$) или поперек (если $\Delta\epsilon < 0$) направления поля. Амплитуда диэлектрической проницаемости определяет скорость переориентации директора [81].

На рис. 28 показано изменение ориентации молекул ЖК в случае простейшего электрооптического эффекта в планарной ЖК-ячейке, которая состоит из двух стекол с прозрачными электродами и слоя ЖК с отрицательной диэлектрической анизотропией между ними [82].

Время, за которое происходит переориентация локальной оптической оси или директора \mathbf{n} в слое ЖК, называют временем переключения. При этом полное время переключения есть сумма вре-

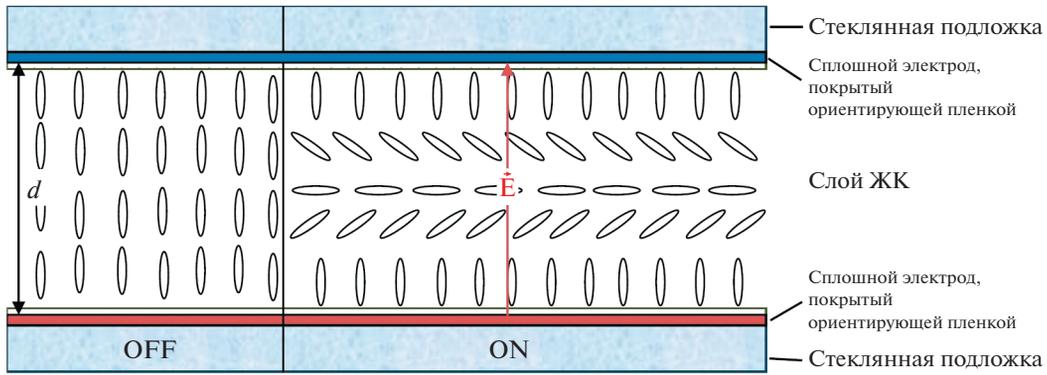


Рис. 28. ЖК-ячейка с плоскопараллельными электродами: OFF – исходная однородная гомеотропная структура в отсутствие электрического поля, ON – деформированная электрическим полем структура ЖК ($\Delta\epsilon < 0$) при приложении к электродам внешнего напряжения [82].

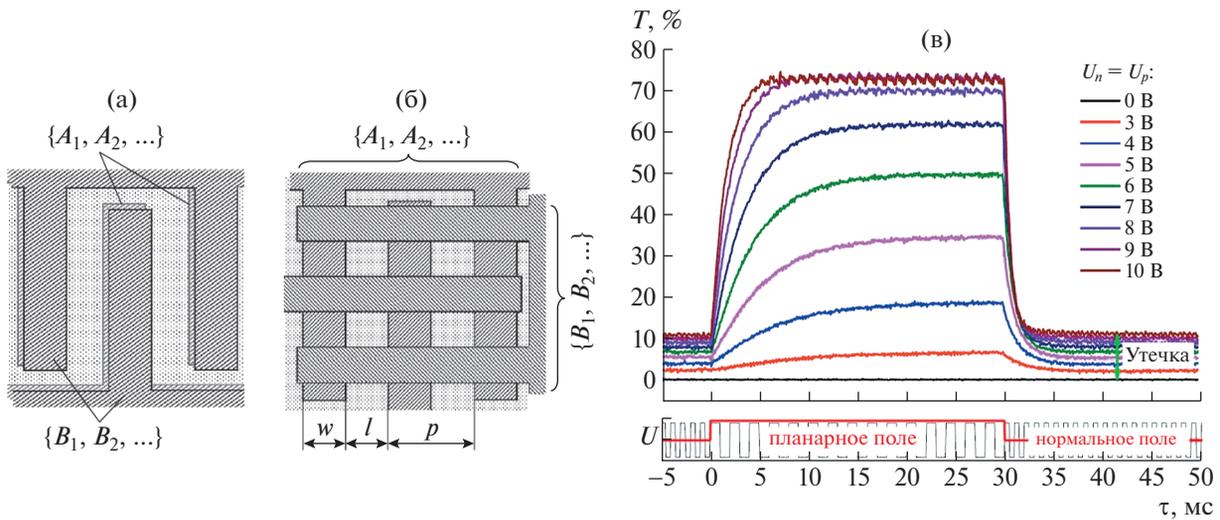


Рис. 29. Схема ячейки ЖК с параллельными (а) и скрещенными (б) встречно-штыревыми электродами с периодом p (вид сверху) [83]. Электрооптический отклик ЖК-ячейки с параллельными электродами ($w = 5$ мкм, $l = 10$ мкм, $d = 8.8$ мкм): пропускание ячейки в скрещенных поляризаторах при $U_n = U_p = 0, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ и 10 В (снизу вверх). На нижнем графике приведены осциллограммы управляющего напряжения (в) [82].

мени включения $\tau_{вкл}$, необходимого для переориентации директора ЖК после приложения электрического поля, и времени выключения $\tau_{выкл}$, требуемого для релаксации директора ЖК после выключения внешнего поля.

Приведем пример изменения пропускания света ячейкой ЖК под действием электрического поля [82, 83].

Схема экспериментальной ЖК-ячейки показана на рис. 29 [83]. Слой нематического ЖК помещен между двумя стеклянными подложками с непрозрачными встречно-штыревыми электродами (ВШЭ) из хрома на внутренних поверхностях. Нижние ($A_1, A_2, \dots A_n$) и верхние ($B_1, B_2, \dots B_n$) электроды ориентированы параллельно (рис. 29а) либо перпендикулярно (рис. 29б) друг другу. Ши-

рина w ВШЭ и зазор l между соседними электродами варьировались. Для задания гомеотропной ориентации ЖК поверх электродов наносились ориентирующие слои из хромолана.

Осциллограммы оптического отклика ЖК-ячейки с параллельными электродами в режиме двунаправленного переключения при равных амплитудах переключающих полей приведены на рис. 29в [82]. Поляризаторы скрещены, поэтому при отсутствии поля пропускание отсутствует. Импульсы напряжения U_p ($f = 500$ Гц) для создания поля вдоль слоя (планарного) и U_n ($f = 1000$ Гц) для создания поля перпендикулярно слою (нормального) представляют собой пакеты знакопеременного напряжения прямоугольной формы длительностью 30 мс. Из рисунка видно, что при росте напряжения пропускание увеличивается.

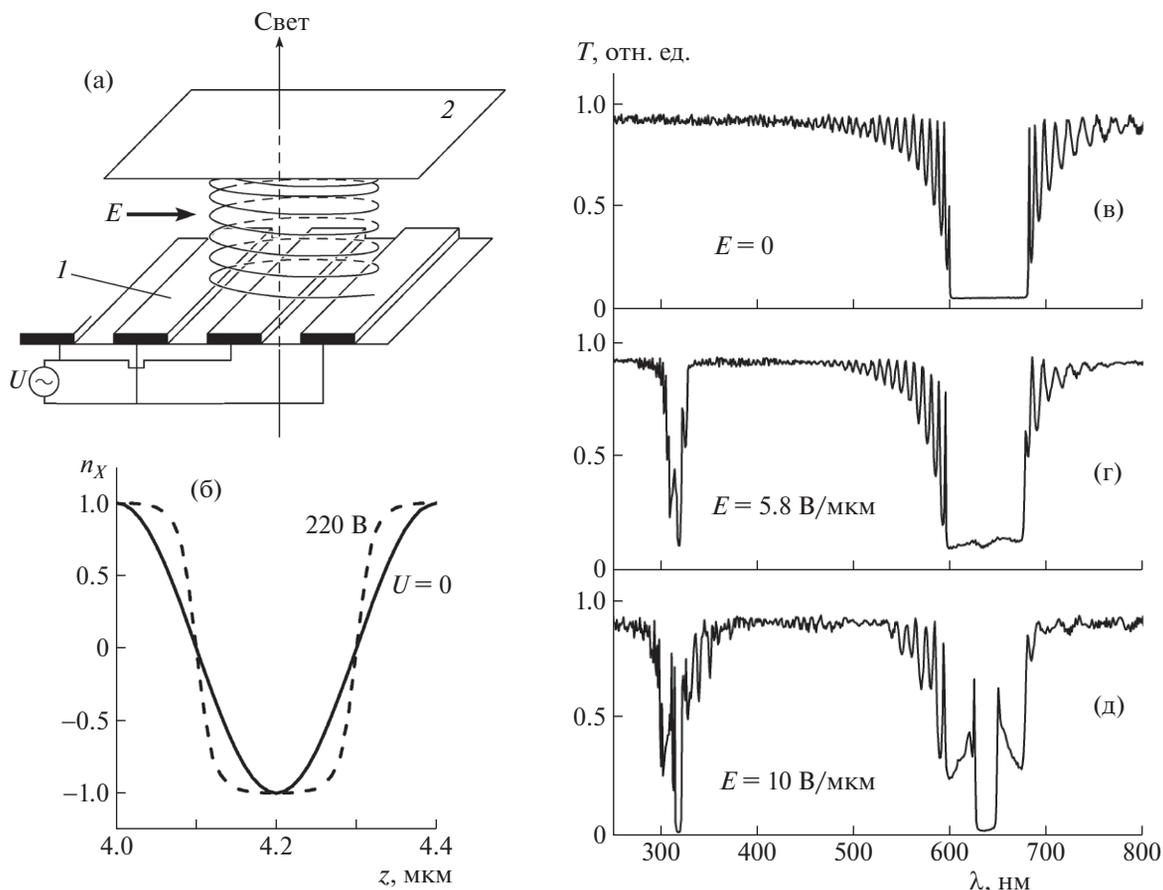


Рис. 30. Спиральная структура ХЖК, ограниченная двумя стеклами, с электродами на одной границе (а). Зависимость x -компоненты директора $n_x(z)$ без поля (сплошная линия) и при наличии поля (пунктир) (б). Расчетные спектры пропускания циркулярно поляризованного света, распространяющегося вдоль оси спирали в структуре на рис. а, в зависимости от напряженности электрического поля (в, г, д) [84].

Для увеличения контраста между переключаемыми оптическими состояниями возникающее дополнительное пропускание, составляющее 10% (“утечка”), может быть устранено при уменьшении длительности импульса нормального поля.

8.2. Холестерические жидкие кристаллы в электрическом поле

Приведем некоторые примеры использования электрооптических эффектов в ХЖК.

В случае бесконечного ХЖК, помещенного в электрическое поле, перпендикулярное оси спирали, при положительной диэлектрической анизотропии спираль раскручивается (шаг спирали увеличивается). Но в пространственно ограниченном слое такое не всегда возможно.

Рассмотрим ЖК-ячейку с ХЖК, ограниченную двумя стеклами, и изменение пропускания света при приложении электрического поля (рис. 30) [84].

Схема ячейки показана на рис. 30а. На нижнюю подложку нанесены металлические электродные полоски (1). Электроды покрыты слоем полиимида, натертым для ориентации молекул вдоль направления поля. Верхнее стекло (2) также покрыто полиимидом, но не натерто; U — источник напряжения. В отсутствие поля z -зависимость x -компоненты $n_x(z)$ директора является синусоидальной (рис. 30б, сплошная линия). В сильных полях эта зависимость искажается и представляет собой меандр (рис. 30б, пунктир). Это происходит потому, что, хотя период структуры практически не меняется, молекулы ЖК выстраиваются преимущественно вдоль поля E_x или противоположно ему.

Меандр (рис. 30б) может быть разложен на гармоники. Появление высших гармоник открывает новые возможности для повышения быстродействия электрооптических устройств. Комбинация первой и третьей гармоник приводит к появлению новой полосы брэгговского отражения на удвоенной частоте, которая может быть ис-

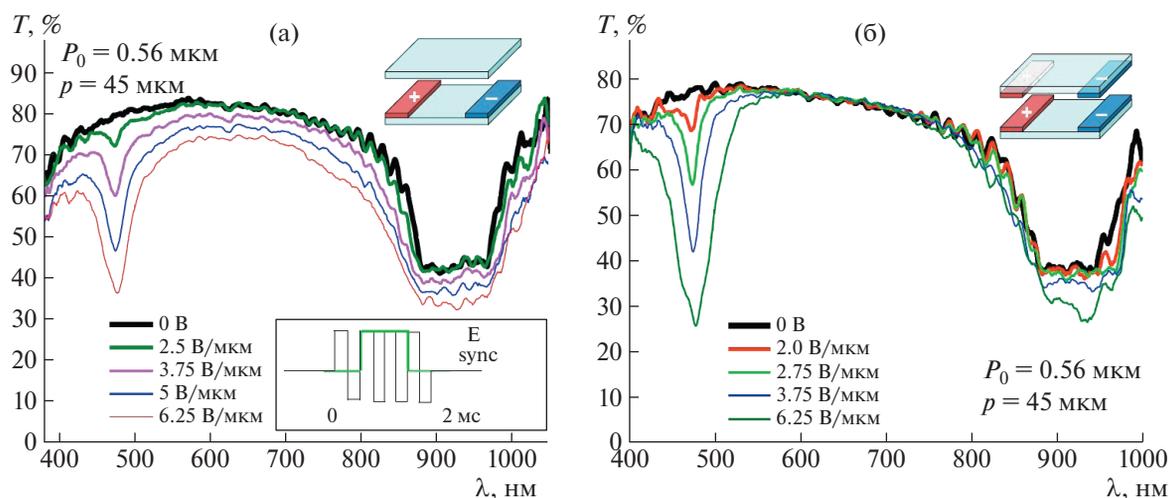


Рис. 31. Спектры пропускания ХЖК (E7 + 14.1% DL) с шагом спирали $P_0 = 0.56$ мкм в ячейке с одним ВШЭ (а) и с двумя ВШЭ (б), период ВШЭ 45 мкм. На вставке к рис. а показан управляющий импульс и синхроимпульс для спектрометра [82].

пользована в лазерной технике для генерации излучения. На рис. 30в–30д видно, что при повышении напряжения постепенно нарастает вторая стоп-полоса на длине волны, соответствующей удвоенной частоте излучения. При этом структура основной стоп-полосы сильно меняется, что также может быть использовано для управления лазерной генерацией или другими оптическими свойствами ЖК.

В ячейке с двумя ВШЭ-решетками, расположенными на обоих подложках параллельно друг другу, электрическое поле более однородно по толщине, чем в ячейке с одной ВШЭ-решеткой. Кроме того, в этом случае электрическое поле глубже проникает в объем ЖК.

На рис. 31 приведены примеры спектров пропускания при разных величинах электрического поля для ячеек с одной и двумя ВШЭ-решетками [82].

Спектры для ячейки с одной парой электродов приведены на рис. 31а. Уровень пропускания ЖК-ячейки вне полосы селективного отражения в отсутствие поля составляет 80% и обусловлен отражением от хромовых электродов. С увеличением напряженности поля общий уровень пропускания уменьшается и при напряженности $E = 6.25$ В/мкм достигает 74%. Это связано с неоднородностью распределения электрического поля над ВШЭ в такой ячейке. В окрестности длины волны, в 2 раза меньшей центральной длины волны основной полосы селективного отражения, возникает полоса селективного отражения второго порядка, что приводит к падению пропускания до 37% при напряженности межэлектродного электрического поля $E = 6.25$ В/мкм.

Добавление второй пары электродов понижает амплитуду электрического поля, при котором возникают зоны селективного отражения высших порядков (рис. 31б) [82]. Так, полоса селективного отражения второго порядка становится заметной уже при напряженности поля $E = 2$ В/мкм. При $E = 6.25$ В/мкм спектральная ширина индуцированной зоны уширяется и проявляется трехзонная структура. Кроме того, в центре основной полосы селективного отражения возникает дополнительный пик отражения. Вне полос селективного отражения пропускание не уменьшается с ростом электрического поля, как в случае ячейки с одной парой электродов.

ХЖК могут применяться для создания микролазеров. Впервые лазерная генерация в ХЖК экспериментально получена в 1980 г. [85]. Спустя 20 лет появилась серия работ, в которой физика лазерной генерации в ХЖК была увязана со свойствами фотонных кристаллов в терминах плотности фотонных состояний [86]. Именно эти работы резко увеличили интерес к проблеме и привели к повсеместному развитию исследований ЖК-микролазеров [87].

На рис. 32 показаны спектры пропускания, отражения и излучения в ХЖК, иллюстрирующие возникновение лазерной генерации. Наиболее узкая спектральная мода в спектре пропускания (T) и отражения (R) на краях стоп-зоны (рис. 32а) характеризуется максимальным значением плотности состояний и минимальным значением порогового показателя усиления α_g , необходимым для возбуждения генерации [88]. На рис. 32б, 32в показаны вычисленные спектры возбуждения лазерной генерации для хиральных структур с различным знаком анизотропии показателя усиления

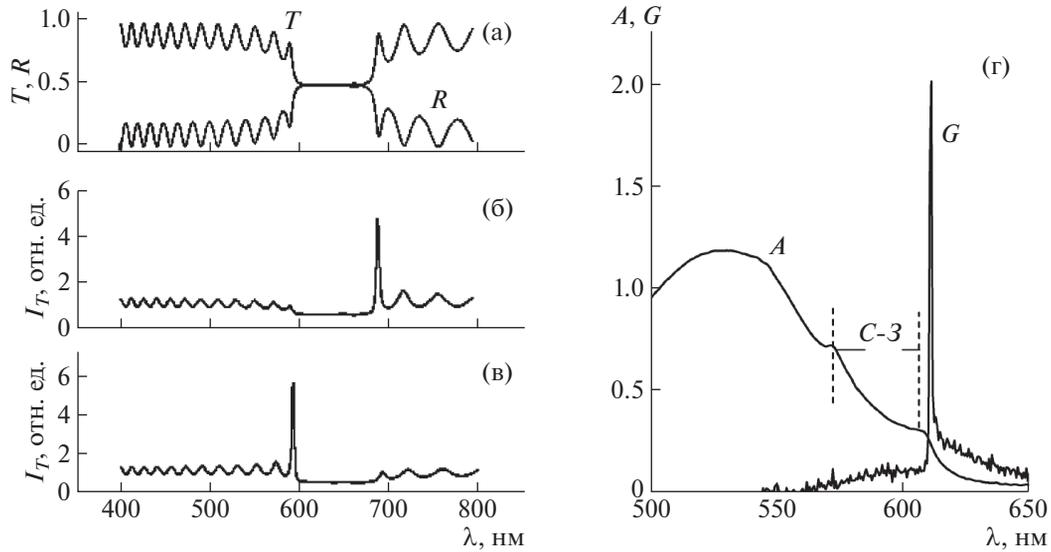


Рис. 32. Рассчитанные спектры пропускания T и отражения R (а), а также излучения I (б, в), демонстрирующие возникновение лазерной генерации в ХЖК ($P = 0.4 \text{ мкм}$, $n_{\perp} = 1.5$, $n_{\parallel} = 1.7$); г – экспериментальный спектр поглощения A , перекрывающий стоп-зону (С-3), и спектр генерации излучения G на коротковолновом краю стоп-зоны (масштаб на левой оси произволен) [84].

ния α ($\alpha_{\parallel} > \alpha_{\perp}$ для рис. 32б, $\alpha_{\parallel} < \alpha_{\perp}$ для рис. 32в, индексы \parallel и \perp относятся соответственно к направлениям вдоль и перпендикулярно директору). На рис. 32г приведены характерные экспериментальные спектры для слоя ХЖК ($L = 30 \text{ мкм}$), допированного красителем Оксазин-17 [89].

В [90] описана гибридная ячейка, состоящая из двух генерирующих слоев ХЖК и прозрачного (без красителя) слоя нематического ЖК между

ними. Слой нематика играет роль управляемой электрическим полем фазовой пластинки: свет, проходя через слой, меняет свое состояние поляризации в зависимости от напряженности электрического поля. Это в свою очередь приводит к изменению спектральных свойств в области стоп-зоны и, как следствие, изменению глубины обратной связи, ответственной за возбуждение лазерной генерации. Интересно, что холестерическая структура, управляемая фазовой пластинкой, может блокировать свет любой поляризации. Возможность управления интенсивностью при широкоапертурной накачке открывает перспективы для создания информационных лазерных панелей, в которых излучение может быть коррелировано по фазе на большой площади, но при этом модулировано по интенсивности в отдельных пикселях панели в соответствии с ее информационным содержанием. Это то, что требуется, например, для голографических дисплеев.

Ключевым этапом развития технологии ЖК-дисплеев явилось создание активной системы управления, позволяющей независимо управлять отдельными пикселями ЖК-дисплея [91]. Типичная структура пикселя активной ЖК-матрицы показана на рис. 33. На первой стеклянной подложке методами литографии создаются системы узких управляющих электродов (из меди), которые подключены через транзистор к прозрачному электроду (из ИТО). На противоположной подложке сформирован цветной фильтр, причем обрамляющая фильтр черная маска скрывает управляющие электроды и транзистор. Поверх цветного фильтра нанесен прозрачный электрод (из

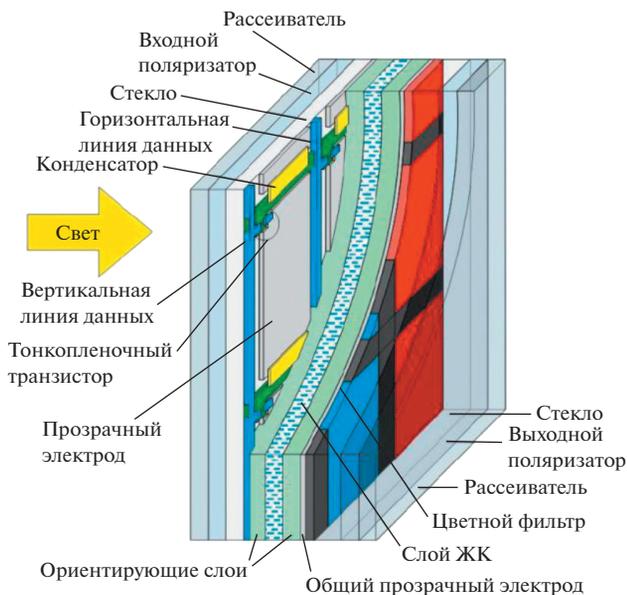


Рис. 33. Структура ЖК-элемента в модуляторе света или матричном пикселе [82].

ИТО). На внутренние поверхности подложек поверх электродов нанесены ориентирующие полимерные слои, между которыми располагается слой ЖК. На наружных поверхностях подложек находятся различные оптические пленки – фазовые пластинки, поляризаторы, антиотражательные и защитные покрытия. Характерный размер пикселя составляет от 25 до 100 мкм.

Среди десятков тысяч синтезированных к настоящему времени ЖК-соединений нет такого, который, как отдельное вещество, обладал бы всем необходимым набором физических свойств для практического применения в электрооптических устройствах. Основные свойства ЖК, определяющие их практическое применение, это температурный диапазон ЖК-фазы, значения диэлектрической и оптической анизотропии, вязкость, коэффициенты упругости. Поэтому все без исключения ЖК-материалы, которые используются в дисплейных технологиях и различного рода электрооптических устройствах, являются многокомпонентными смесями соединений различных химических классов. Количество компонент может быть более десяти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены примеры электрических свойств различных материалов – диэлектриков и полупроводников. Особое внимание уделено электрооптическим эффектам, в том числе эффектам Поккельса, Керра и электрогирации, а также электрооптическим свойствам жидких кристаллов. Отдельно рассмотрены электрические свойства пьезоэлектриков, пирозлектриков, сегнетоэлектриков, фотовольтаический эффект, фоторефракция. Существенный вклад в исследование этих эффектов внесли сотрудники Института кристаллографии РАН.

Электрооптические эффекты Поккельса и Керра используются для создания высокоскоростных электрооптических модуляторов света и в качестве оптических затворов в лазерах. Оба эффекта практически безынерционные и позволяют добиться быстродействия $\sim 10^{-10} - 10^{-13}$ с. Важное преимущество эффекта Поккельса перед эффектом Керра – значительно меньшая напряженность электрического поля для получения той же величины двойного лучепреломления.

Эффект электрогирации используется для создания электрооптических измерительных преобразователей переменного и импульсного напряжения.

В кристаллах эффект электрогирации обычно достаточно мал. Достижение большого эффекта возможно в метаматериалах. Наномеханические модуляторы хиральности из метаматериалов мо-

гут использоваться в различных нанопотонных устройствах.

Пьезоэлектрики используются в технике для изготовления пьезоэлектрических стабилизаторов и фильтров, датчиков вибрации и давления, звукоснимателей, микрофонов, телефонов, излучателей ультразвука.

Пирозлектрики используются в медицине и технике в качестве различных датчиков, детекторов и приемников излучений.

Сегнетоэлектрики широко применяются в технике, например, для изготовления малогабаритных низкочастотных конденсаторов с большой удельной емкостью, диэлектрических усилителей, модуляторов и других управляемых устройств, пьезо- и пирозлектрических преобразователей; в счетно-вычислительной технике в качестве ячеек памяти; для модуляции и преобразования лазерного излучения.

Объемный фотовольтаический эффект нашел широкое применение в фоторефрактивной оптике из-за генерации высоких фотовольтаических напряжений (в основном в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$). Эффект фоторефракции применяется в голографии, для оптических систем записи, хранения и обработки информации.

Полупроводники широко применяются в технике для создания диодов, транзисторов и интегрированных микросхем, необходимых для большинства электронных устройств.

Отдельно рассмотрены электрооптические эффекты в жидких кристаллах, которые являются основой для создания ЖК-дисплеев. Также на основе ЖК могут быть созданы управляемые полем фотонные структуры, в том числе для микролазеров с возможностью получения генерации практически на любой заранее заданной длине волны УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов.

Таким образом, видно, что электрические свойства кристаллов находят широкое применение во многих областях науки, техники, медицины.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л.* Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: Наука, 1979. 360 с.
2. <https://slide-share.ru/ehlektrichestvo-i-magnetizm-lekciya-3-potencial-rabota-ehlektricheskogo-polya-184838>
3. *Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 4. Физические

- свойства кристаллов / Под ред. Вайнштейна Б.К. и др. М.: Наука, 1981. 496 с.
4. *Рез И.С., Поплавко Ю.М.* Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. М.: Радио и связь, 1989. 288 с.
 5. *Izumskaya N., Alivov Ya, Morkoc H.* // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. V. 34. P. 89. <https://doi.org/10.1080/10408430903368401>
 6. *Ньюнхем Р.Э.* Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура. М.; Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Институт компьютерных исследований, 2007. 652 с.
 7. *Сидоров А.И.* Основы фотоники: физические принципы и методы преобразования оптических сигналов в устройствах фотоники. С-Пб.: ИТМО, 2014. 148 с.
 8. *Конуэлл Э.* Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях / Под ред. Левинсона И.Б., Пожелы Ю.К. М.: Мир, 1970. 384 с.
 9. *Воробьев Л.Е., Данилов С.Н., Ивченко Е.Л. и др.* Кинетические и оптические явления в сильных электрических полях в полупроводниках и наноструктурах / Под ред. Ильина В.И., Шика А.Я. СПб.: Наука, 2000. 160 с.
 10. *Желудев И.С.* // Успехи физ. наук. 1966. Т. 88. Вып. 2. С. 253. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0088.196602b.0253>
 11. *Сонин А.С., Василевская А.С.* Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат, 1971. 326 с.
 12. *Влах О.Г.* Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Львов: Изд-во при Львовском ГУ, 1984. 156 с.
 13. *Bohm J., Chilla E., Flannery C. et al.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 216. P. 293. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00440-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00440-1)
 14. *Глюкман Л.И.* Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы. 3-е изд. М.: Радио и связь, 1981. 232 с.
 15. *Марченко Н.В.* Дисс. “Рентгенодифракционные исследования пьезоэлектрических кристаллов при воздействии внешних электрических полей”... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 2014. 122 с.
 16. *Valasek J.* // Phys. Rev. 1920. V. 15. P. 537.
 17. *Вул Б.М., Гольдман И.М.* // Докл. АН СССР. 1945. Т. 46. С. 154.
 18. *Landau L.D.* // Phys. Z. Sowjun. 1937. V. 11. S. 545.
 19. *Гинзбург В.Л.* // ЖЭТФ. 1945. Т. 15. С. 739.
 20. *Классен-Неклюдова М.В., Чернышева М.А., Штенберг А.А.* // Докл. АН СССР. 1948. Т. 18. С. 527.
 21. *Инденбом В.Л., Чернышева М.А.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. С. 596.
 22. *Merz W.J.* // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 513. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.513>
 23. *Константинова В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24. С. 1324.
 24. *Юрин В.А., Белузина Н.В., Мелешина В.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1971. Т. 35. С. 1927.
 25. *Ishibashi I.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 2822. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.2822>
 26. *Колмогоров А.* // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 3. С. 355.
 27. *Avrami M.* // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. P. 212. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>
 28. *Ионе Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
 29. *Смоленский Г.А.* Физика сегнетоэлектрических явлений. Учебник. Л.: Наука, 1985. 396 с.
 30. *Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд.* 3-е изд. / Под ред. Рабе К.М. и др. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. 440 с.
 31. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. III. Электричество. М.: Наука, 1977. 704 с.
 32. *Петренко С.И., Савчук Г.К., Юркевич Н.П.* Сегнетоэлектрики и их свойства. Минск: БНТУ, 2007. 24 с.
 33. *Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
 34. *Иванов Н.Р., Шувалов Л.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. С. 1148.
 35. *Zwicker B., Scherrer P.* // Helv. Phys. Acta. 1944. V. 17. P. 346.
 36. *Barkhausen H.* // Phys. Z. 1919. № 17. S. 20.
 37. *Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
 38. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>
 39. *Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S.* // Nature. 1998. V. 391. P. 874. <https://doi.org/10.1038/36069>
 40. *Fridkin V.M., Ducharme S.* Ferroelectricity at the nanoscale. Basic and Application. New York; London: Springer, 2014. 122 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-41007-9>
 41. *Фридкин В.М., Дюшарм С.* // Успехи физ. наук. 2014. Т. 184. № 6. С. 645. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201406d.0645>
 42. *Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П. и др.* // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200003b.0247>
 43. *Ievlev A., Verkhovskaya K., Fridkin V.* // Ferroelectr. Lett. 2006. V. 33. P. 147. <https://doi.org/10.1080/07315170601015031>
 44. *Быстров В.С., Фридкин В.М.* // Успехи физ. наук. 2020. Т. 190. № 11. С. 1217. <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.09.038841>
 45. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.
 46. *Yang S.Y., Seidel J., Byrnes S.J. et al.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 143. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.451>
 47. *Grekov A.A., Malitskaya M.A., Spitsina V.D., Fridkin V.M.* // Soviet Physics Crystallography. 1970. V. 15. P. 423.
 48. *Sturman B.I., Fridkin V.M.* The Photovoltaic and Photo-refractive Effects in Noncentrosymmetric Materials. Philadelphia: Gordon and Breach Sci. Publ., 1992. 238 p.
 49. *Fridkin V.M.* // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Frequency Control. 2013. V. 60. № 8. P. 1551. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2013.2734>
 50. *Günter P.* // Ferroelectrics. 1978. V. 22. P. 761.

51. Koch W.T.N., Munser R., Ruppel W., Wurfel P. // Solid State Commun. 1975. V. 17. P. 847.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(75\)90735-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(75)90735-8)
52. Fridkin V.M., Batirov T.M., Konstantinova A.F. et al. // Ferroelectr. Lett. 1982. V. 44. P. 27.
<https://doi.org/10.1080/00150198208260640>
53. Ashkin A. Optical Trapping and Manipulation of Neutral Particles Using Lasers. Singapore: World Scientific Publishing, 2006. 915 p.
54. Photorefractive Materials and Their Applications. V. 1. / Eds. Gunter P., Huignard J.-P. New York: Springer, 2006. 426 p.
<https://doi.org/10.1007/b106782>
55. Сидоров Н.В., Волк Т.Р., Маврин Б.Н., Калинин В.Т. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
56. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Springer, 2008. 247 p.
57. Волк Т.Р. Дис. “Фотоэлектрические явления в фоторефрактивных сегнетоэлектриках” ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 1995. 318 с.
58. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Учебник. СПб: Лань, 2010. 400 с.
59. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю., Лисица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. Киев: Интерпрес ЛТД, 1998. 294 с.
60. Воробьев Л.Е., Стафеев В.И., Фирсов Д.А. // Физика и техника полупроводников. 1984. Т. 18. Вып. 3. С. 513.
61. Розеншер Э., Винтер Б. Оптоэлектроника. М.: Техносфера, 2004. 592 с.
62. Aizu K. // Phys. Rev. 1964. V. 133. P. A1584.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A1584>
63. Желудев И.С. // Кристаллография. 1964. Т. 9. Вып. 4. С. 501.
64. Влох О.Г. // Укр. физ. журн. 1970. Т. 15. С. 759.
65. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.
66. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
67. Влох О.Г., Желудев И.С., Климов И.М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 6. С. 1391.
68. Белогуров Д.А., Окроаивили Т.Г., Сивоконь Т.А., Шалдин Ю.В. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2524.
69. Kostov M.K., Ivanchev N.P., Dudnik E.F. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 53. P. K47.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210530164>
70. Новиков М.А., Степанов А.А., Хышов А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. Вып. 8. С. 17.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44530.16496>
71. Adamenko D., Klymiv I., Duda V.M. et al. // Ukr. J. Phys. Opt. 2007. V. 8. P. 42.
<https://doi.org/10.3116/16091833/8/1/42/2007>
72. Zhang Q., Plum E., Ou J.-Y. et al. // Adv. Opt. Mater. 2020. P. 2001826.
<https://doi.org/10.1002/adom.202001826>
73. Reinitzer F. // Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. 1888. B. 9. № 1. S. 421.
74. Fréedericksz V., Zolina V. // Trans. Faraday Soc. 1933. V. 29. № 140. P. 919.
<https://doi.org/10.1039/TF9332900919>
75. Вистинь Л.К., Чистяков И.Г. Жидкие кристаллы. М.: Знание, 1975. 64 с.
76. Капустин А.П. Экспериментальные исследования жидких кристаллов. М.: Наука, 1978. 368 с.
77. Капустин А.П., Капустина О.А. Акустика жидких кристаллов. М.: Наука, 1986. 248 с.
78. Belyakov V.A. Diffraction Optics of Complex Structured Periodic Media. New York: Springer Verlag, 1992. 253 p.
79. Беляков В.А., Сонин А.С. Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1982. 360 с.
80. Пикин С.А., Блинов Л.М. Жидкие кристаллы. М.: Наука, 1982. 208 с.
81. Блинов Л.М. Жидкие кристаллы: Структура и свойства. М.: Книжный дом “Либроком”, 2013. 480 с.
82. Симдянкин И.В. Дис. “Переключение жидких кристаллов в пространственно-периодическом электрическом поле” ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК РАН, 2020. 134 с.
83. Гейвандов А.Р., Барник М.И., Палто В.С. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. С. 928.
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050132>
84. Палто С.П., Блинов Л.М., Барник М.И. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 4. С. 667.
85. Ильчишин И.П., Тихонов Е.А., Тищенко В.Г., Шпак М.Т. // Письма в ЖЭТФ. 1980. Т. 32. С. 27.
86. Kopp V.I., Fan B., Vithana H.K.M., Genack A.Z. // Opt. Lett. 1998. V. 23. P. 1707.
<https://doi.org/10.1364/OL.23.001707>
87. Liquid Crystal Microlasers / Eds. Blinov L.M., Bartolino R. Transworld Research Network, 2010. 270 p.
88. Палто С.П. // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. Вып. 7. С. 784.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0175.200507i.0784>
89. Блинов Л.М. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 3. С. 184.
90. Barnik M.I., Blinov L.M., Lazarev V.V. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 123113.
<https://doi.org/10.1063/1.2948937>
91. Yang D.-K., Wu S.-T. Fundamentals of liquid crystal devices. John Wiley & Sons, 2014. 591 p.