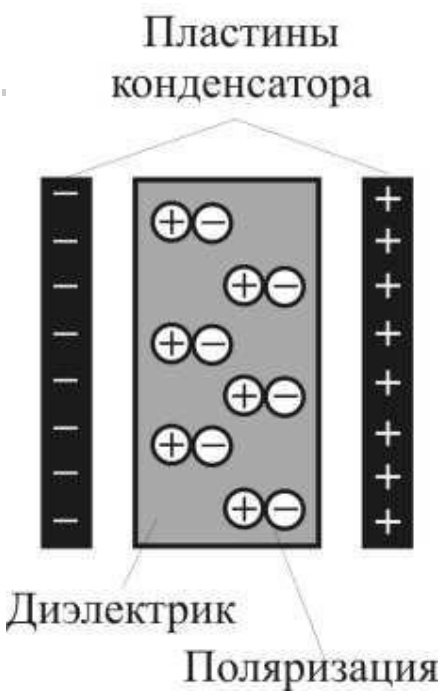
Поляризация диэлектриков

1. Относительная диэлектрическая проницаемость

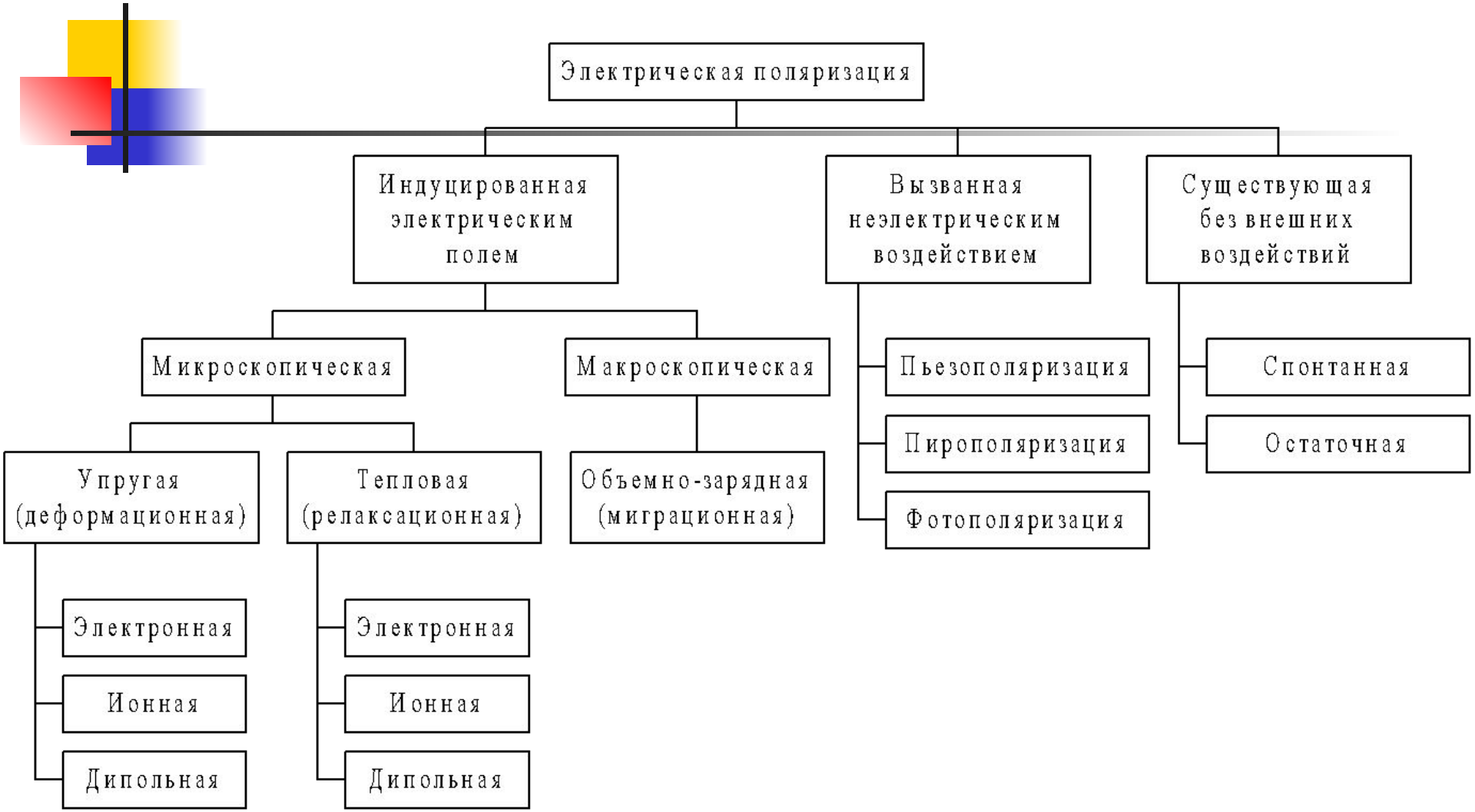
- **Поляризация** представляет собой обратимое смещение электрически заряженных частиц, входящих в состав диэлектрика, при приложении к нему электрического поля.
- Емкость конденсатора, имеющего на пластинах заряд Q и заполненного вакуумом, $C_0 = Q / U_0$, где U_0 – разность потенциалов. После того, как в зазор будет вставлен диэлектрик, $C = Q / U = \varepsilon C_0$.
- Величину $\varepsilon = E_0 / E$ (E – напряженность электрического поля) называют **относительной диэлектрической проницаемостью**, она зависит от свойств диэлектрика и характеризует **уменьшение силы взаимодействия электрических зарядов в диэлектрике по сравнению с вакуумом**.



2. Вектор поляризации

- При наложении электрического поля в диэлектрике возникают **элементарные электрические дипольные моменты** $\boldsymbol{p}_j$.
- **Вектор поляризации** представляет собой объемную плотность электрического дипольного момента диэлектрика: $\boldsymbol{P} = (\Sigma \boldsymbol{p}_j) / V$.
- При поддержании постоянной разности потенциалов и введении в конденсатор изотропного диэлектрика возрастает **электрическая индукция** (**электрическое смещение**) $\boldsymbol{D}$: $\boldsymbol{D} = \varepsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \boldsymbol{E} = \varepsilon \boldsymbol{D}_0$.
- $\varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ Кл / (В · м) – **электрическая постоянная**.
- Вектора $\boldsymbol{E}$ и $\boldsymbol{D}$ направлены от положительного заряда к отрицательному. Вектор $\boldsymbol{P}$ направлен от отрицательного заряда к положительному. Векторы $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{D}$ и $\boldsymbol{P}$ в изотропных диэлектриках имеют одно и то же направление.
- $\boldsymbol{P} = \chi_e \varepsilon_0 \boldsymbol{E} = \alpha \boldsymbol{E}$, $\chi_e = \varepsilon - 1$, где χ_e – **диэлектрическая восприимчивость**; α – **поляризуемость**.
- В анизотропных диэлектриках диэлектрическая проницаемость является симметричным тензором второго ранга ε_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$).

3. Механизмы поляризации



4. Упругая и тепловая поляризации

- Если частицы в диэлектрике связаны достаточно жестко, то силы, стремящиеся возвратить в исходное положение смещенные электрическим полем заряды, носят квазиупругий характер. Возникающие смещения обычно невелики. Такая поляризация называется **упругой (деформационной)** ($\tau_r = 10^{-12} \div 10^{-16}$ с).
- В случае слабой связи между частицами на поляризации сказывается их тепловое движение. Под действием электрического поля за счет тепловой энергии при смещении частицы преодолевают потенциальные барьеры. Возникающие смещения достаточно велики: ~0,5 нм. После выключения поля вследствие дезориентирующего влияния теплового движения система возвращается (релаксирует) в исходное положение более медленно ($\tau_r \sim 10^{-6} \div 10^{-10}$ с), чем при упругой поляризации. Такая поляризация называется **тепловой (прыжковой, релаксационной)**.

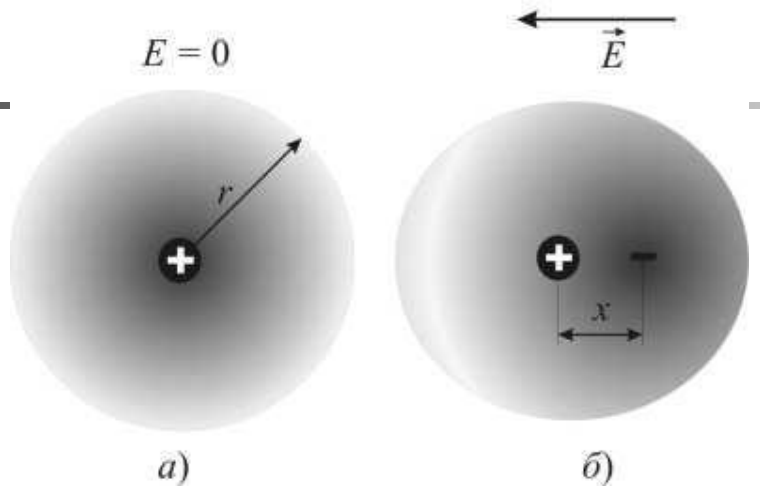
5. Спонтанная поляризация

- В некоторых диэлектриках происходит самопроизвольная ориентация диполей (**спонтанная поляризация**), наблюдаемая внутри отдельных областей (**доменов**) в отсутствие электрического поля. Спонтанная поляризация имеет место у материалов, называемых **сегнетоэлектриками**. В отсутствие электрического поля электрические моменты доменов направлены беспорядочно и компенсируют друг друга. При наложении внешнего поля моменты ориентируются по полю, приводя к аномально большим значениям диэлектрической проницаемости.
- **При релаксационной и спонтанной поляризациях имеют место затраты энергии, рассеиваемой в диэлектриках в виде тепла**.

6. Миграционная поляризация

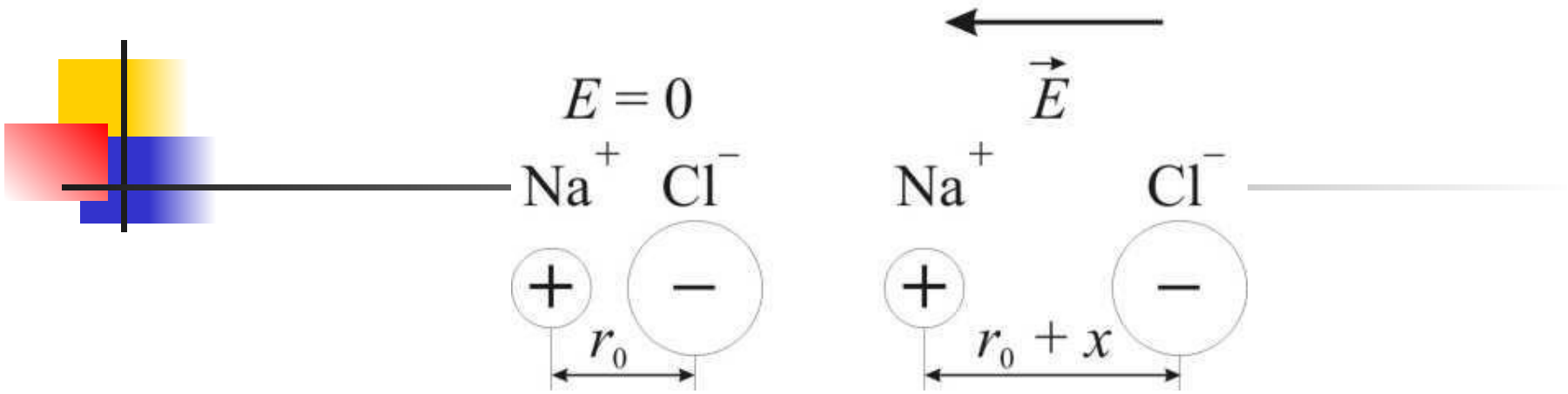
- К макроскопической поляризации относят **миграционную**, или **объемно-зарядную, поляризацию**. Она характерна для неоднородных диэлектриков. Накопление электрических зарядов на границах неоднородностей (слоев, пор, включений) приводит к объемно-зарядной поляризации. Эта поляризация существенно повышает электрическую емкость конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик. Величина смещения зарядов при миграционной поляризации может составлять макроскопическую величину: примерно 1 мкм.
- $\tau_r = 10^{-5} \div 10^{-4}$ с

7. Виды упругой поляризации
7.1. Электронная



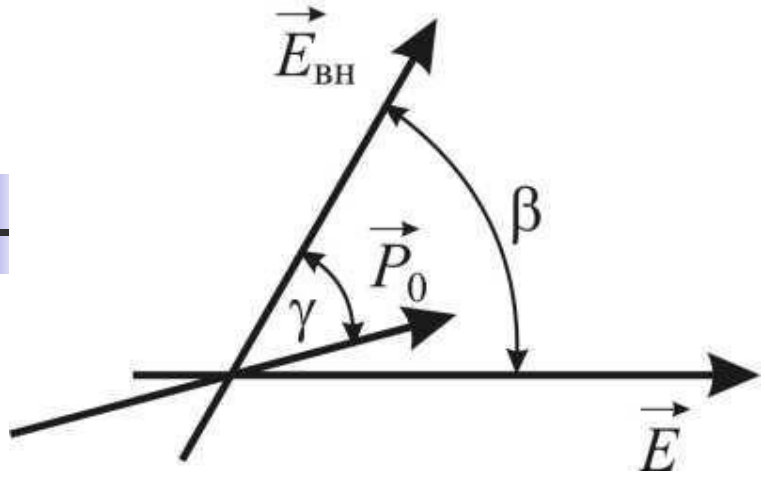
- **Электронная упругая поляризация** наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния. Под действием электрического поля ядра атомов и электронные оболочки смещаются друг относительно друга.
- Время установления электронной упругой поляризации очень мало: $10^{-17} \div 10^{-16}$ с, поэтому она успевает устанавливаться в высокочастотных полях вплоть до оптических частот.

7.2. Ионная упругая поляризация



- **Ионная упругая поляризация** имеет место в диэлектриках с **ионным типом химической связи**, например, в кристаллах поваренной соли.
- Время установления ионной поляризации составляет $\sim 10^{-15} \div 10^{-14}$ с, т. е. такая поляризация успевает устанавливаться и в сверхвысокочастотных полях ($10^{10} \div 10^{11}$ Гц). Однако в инфракрасной области спектра наблюдается запаздывание в установлении ионной поляризации.

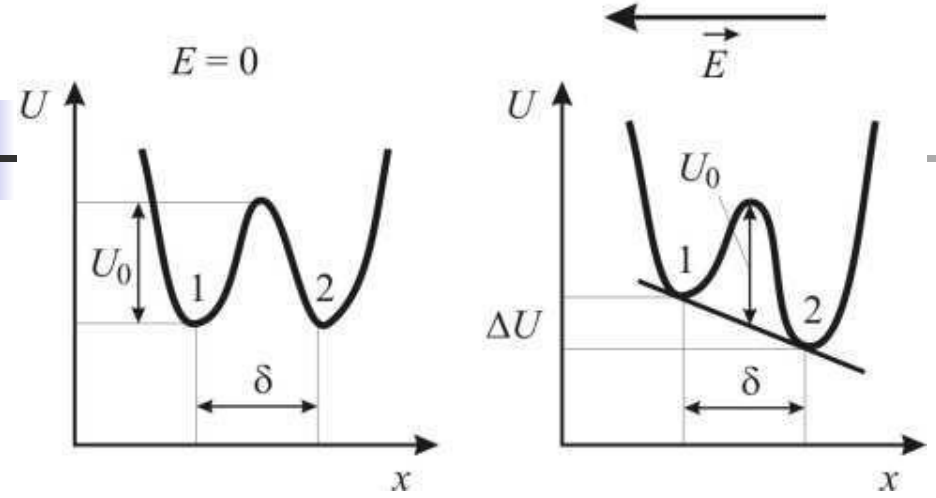
7.3. Дипольная упругая поляризация



Упругий поворот диполя на угол γ во внешнем электрическом поле ***E***, образующем угол β с внутренним полем кристалла $\boldsymbol{E}_{вн}$.

- Когда диполи связаны достаточно жестко (полярные кристаллы), при наложении внешнего электрического поля происходят упругие изменения в их направлении (τ_r = $10^{-12} \div 10^{-14}$ с).
- Поляризуемость зависит от электрического момента каждой молекулы, энергии межмолекулярных связей и направления электрического поля. Она максимальна при β = 90° и 270°. **Когда внутреннее и внешнее поля параллельны, поляризуемость равна нулю. Поэтому вклад упругой дипольной поляризации может обусловливать анизотропию диэлектрической проницаемости.**

8. Виды тепловой поляризации
8.1. Ионная



Слабосвязанные ионы в результате тепловых флуктуаций могут переходить из одного положения равновесия в другое, преодолевая потенциальные барьеры.

- **Ионная тепловая поляризация** возможна только в твердых диэлектриках и преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры и слабосвязанными ионами: стеклах, **ситаллах** и диэлектрической керамике, из-за высокой концентрации структурных дефектов.
- В зависимости от особенностей структуры диэлектрика и типа дефектов время релаксации ионной тепловой поляризации при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-8} \div 10^{-4}$ с. Поэтому ионная тепловая поляризация может быть основной причиной **диэлектрических потерь** на радиочастотах.

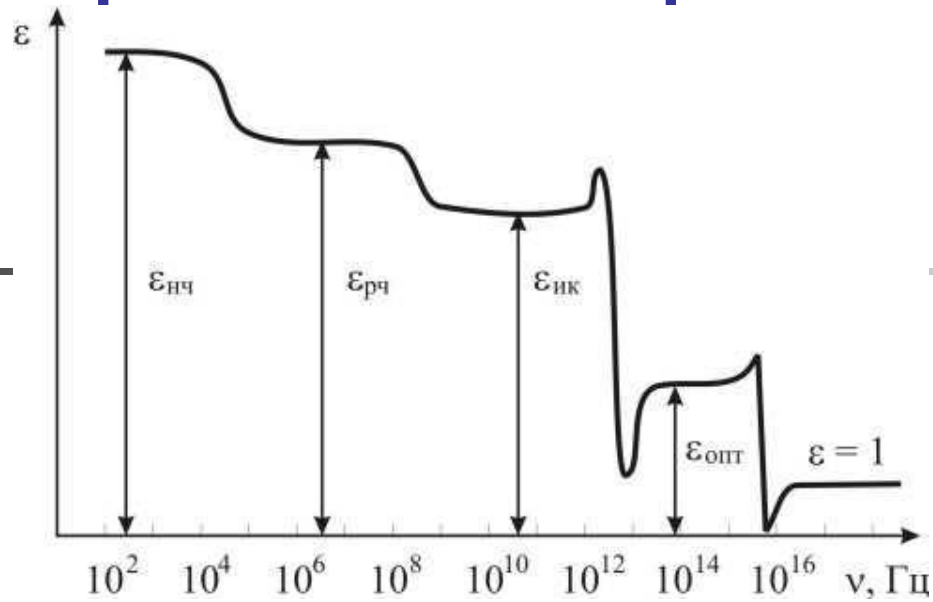
8.2. Дипольная тепловая поляризация

- Слабосвязанные диполи в полярных диэлектриках под действием внешнего электрического поля могут относительно легко поворачиваться. В отсутствие поля в результате теплового движения диполи ориентированы хаотично, и поляризация равна нулю. При наличии поля в процессе хаотического теплового движения часть диполей ориентируется по полю. Вследствие этого возникает новое равновесное состояние – поляризованное. С одной стороны, тепловое движение способствует ориентации диполей по полю, а с другой – препятствует ориентации по полю всех диполей.
- Время релаксации **дипольной тепловой поляризации** экспоненциально зависит от температуры, уменьшаясь при нагревании диэлектрика. При комнатной температуре для различных диэлектриков оно лежит в пределах $\sim 10^{-10} \div 10^{-4}$ с.

8.3. Электронная тепловая поляризация

- **Электронная тепловая поляризация** характерна для твердых диэлектриков, имеющих определенного рода дефекты. Она играет существенную роль в таких технически важных диэлектриках, как рутил TiO_2, перовскит $CaTiO_3$, подобных им сложных оксидах титана, циркония, ниобия, тантала, свинца, церия, висмута. Для этих поликристаллических веществ характерна высокая концентрация дефектов кристаллической структуры.
- Пример: в стехиометрическом TiO_2 атомы Ti имеют валентность 4. При наличии вакансий кислорода, возникают слабосвязанные электроны, и часть атомов Ti становится трехвалентной. В результате теплового движения такие электроны хаотически переходят от одного близко лежащего к вакансии атома Ti к другому, преодолевая определенный потенциальный барьер. При наложении внешнего электрического поля возникает преимущественная направленность перескоков электронов и результирующий дипольный момент.
- Для электронной тепловой поляризации $\tau_r \sim 10^{-7} \div 10^{-2}$ с.

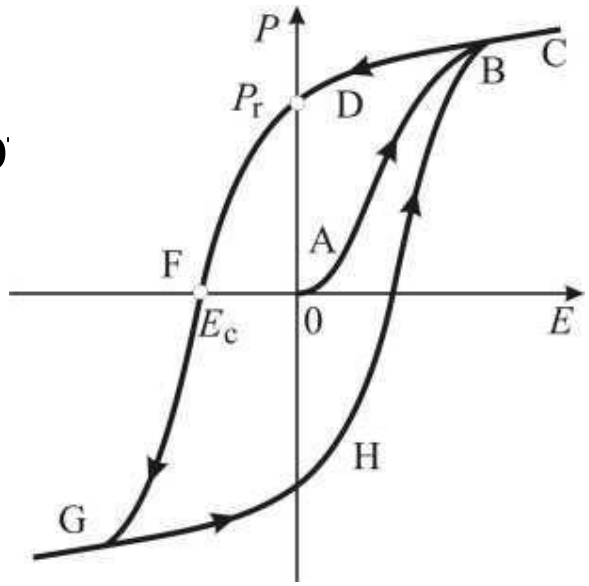
9. Диэлектрическая проницаемость



- Для газов, неполярных жидкостей и кубических кристаллов связь между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью описывается **уравнением Клаузиуса–Мосотти**: $3\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \alpha(\varepsilon + 1)$.
- В постоянном электрическом поле все виды поляризации, присущие данному веществу, успевают установиться. В переменном электрическом поле с ростом частоты ν начинают запаздывать наиболее медленные виды поляризации, а затем и другие виды. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости с ростом частоты, вплоть до $\varepsilon = 1$ в полях с частотой $\nu = 10^{17} \div 10^{18}$ Гц.

10. Сегнетоэлектрики

- Сегнетоэлектрики обладают спонтанной поляризацией до определенной температуры T_C, нелинейной зависимостью поляризации от напряженности электрического поля и способностью к переполяризации.
- Сегнетоэлектрики получили свое название от сегнетоэлектрической соли $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ – минерала, для которого впервые наблюдалась нелинейность зависимости $P(T)$.
- Характерной особенностью сегнетоэлектриков является наличие **петли гистерезиса** на зависимости $P(T)$.
- Существование **сегнетоэлектрического гистерезиса** связано с наличием **сегнетоэлектрических доменов** – объемных областей, в каждой из которых дипольные моменты ориентированы одинаково.



11. Пьезоэлектрики

- **Пьезоэлектрики** – вещества (диэлектрики и полупроводники), в которых при определенных упругих деформациях (напряжениях) возникает вынужденная электрическая поляризация даже в отсутствие электрического поля – **прямой пьезоэффект.**
- Следствие прямого пьезоэффекта – **обратный пьезоэффект** – появление механических деформаций под действием электрического поля.
- При упругой деформации происходит смещение положительных и отрицательных ионов друг относительно друга, что приводит к возникновению электрического момента. Пьезоэффекты наблюдаются только в кристаллах, не имеющих центра симметрии. Смещение частиц в кристаллах, обладающих центром симметрии, не приводит к появлению поляризованного состояния, а происходит электрическая компенсация моментов.
- К пьезоэлектрикам относятся, например, кварц, кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4, различные виды пьезокерамики и др. Пьезоэлектрики находят применение в качестве мощных излучателей, приемников и источников ультразвука, стабилизаторов частоты, электрических фильтров высоких и низких частот, трансформаторов напряжения и тока.

12. Пироэлектрики

- **Пироэлектрики –** кристаллические диэлектрики, у которых при нагревании или охлаждении происходит изменение поляризации. Пироэлектрики обладают спонтанной поляризацией вдоль полярной оси. При наличии полярной оси отсутствует центр симметрии. Поэтому любой пироэлектрик является пьезоэлектриком, но не наоборот.
- Повышение температуры приводит к разупорядочению диполей за счет теплового движения, а следовательно, к изменению спонтанной поляризации – **первичный пироэффект**. С увеличением температуры изменяются линейные размеры кристалла (тепловое расширение), что также приводит к изменению спонтанной поляризации – **вторичный (ложный) пироэффект**.
- Примеры пироэлектриков: турмалин $Li_2SO_4 \cdot H_2O$; $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, $Pb_5Ge_3O_{11}$; керамические: $BaTiO_3$, титанат-цирконат свинца; полимеры: поливинилфторид $[–CH_2–CHF–]_n$, полиакрилонитрил $[–CH_2CH(CN)–]_n$. На основе пироэлектриков изготавливают высокочувствительные теплодатчики, термоэлектрические преобразователи, детекторы инфракрасного излучения малой мощности.

13. Фотополяризация

- **Фотополяризация –** изменение поляризации под действием интенсивных световых потоков. Фотополяризация наблюдается, например, в кристаллах ниобата лития $LiNbO_3$.
- Ниобат лития обладает широкой запрещенной зоной ~3,6 эВ. В этом случае носители заряда могут генерироваться в запрещенной зоне только за счет фотоионизации примесей. Неравномерное освещение образца приводит к тому, что в освещенной области генерируются носители, которые под действием внутреннего электрического поля перемещаются в неосвещенные области, где захватываются ловушками. В результате возникает перераспределение заряда, приводящее к электрическому полю объемного заряда. Конфигурация такого поля определяется распределением интенсивности светового потока.
- Явление фотополяризации может быть использовано при записи голограмм.

14. Электреты

- ***Электреты*** – диэлектрики, длительное время сохраняющие поляризованное состояние после снятия внешнего воздействия, вызвавшего поляризацию. Они являются источниками электрического поля (аналоги постоянных магнитов).
- Электреты могут быть получены практически из любых полярных диэлектриков: органических полимерных (политетрафторэтилен, он же фторопласт-4, фторлон-4, тефлон $[–CF_2–CF_2–]_n$, полипропилен $[–CH_2CH(CH_3)–]_n$, поликарбонаты $[–ORO–C(O)–]_n$, где R – аромати-ческий или алифатический остаток; полиметилметакрилат, он же плексиглас $[–CH_2–CH_3(COOCH_3)–]_n$ и др.); неорганических монокристаллических (кварц, корунд и др.), поликристаллических (керамики, ситаллы и др.), стекол. Наиболее стабильны электреты из пленочных фторсодержащих полимеров.

14.1. Получение и применение электретов

- Стабильные электреты получают:
  - нагревая, а затем охлаждая диэлектрик в сильном электрическом поле (**термоэлектреты**);
  - освещая в сильном электрическом поле (**фотоэлектреты**);
  - подвергая радиоактивному облучению (**радиоэлектреты**);
  - поляризацией в сильном электрополе без нагревания (**электроэлектреты**);
  - поляризацией в магнитном поле (**магнитэлектреты**);
  - при застывании органических растворов в электрическом поле (**криоэлектреты**);
  - механической деформацией полимеров (**механоэлектреты**);
  - трением (**трибоэлектреты**);
  - действием поля коронного разряда (**короноэлектреты**).
- Со временем у электретов наблюдается уменьшение заряда. Например, у электрета из политетрафторэтилена время жизни $\sim 10^2 \div 10^4$ лет.
- Применение: источники электрического поля (электретные телефоны и микрофоны, вибродатчики, генераторы слабых переменных сигналов, электрометры, электростатические вольтметры и др.); чувствительные датчики в дозиметрах, устройствах электрической памяти; для изготов-ления барометров, гигрометров, газовых фильтров, пьезодатчиков