

Глава 1. Свойства диэлектриков

п.1. Введение.

Классы веществ

- Все известные в природе вещества, в соответствии с их способностью проводить электрический ток, делятся на *три основных класса*:

- *диэлектрики* $\rho_{\text{д}} = 10^8 - 10^{18} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

- *полупроводники* $\rho_{\text{д}} > \rho_{\text{п/п}} > \rho_{\text{пр}}$

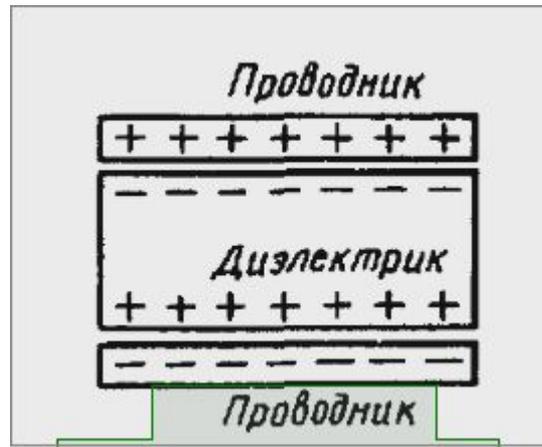
- *проводники* $\rho_{\text{пр}} = 10^{-6} - 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$

*В идеальном диэлектрике свободных зарядов, то есть способных перемещаться на значительные расстояния (превосходящие расстояния между атомами), нет. Но это не значит, что диэлектрик, помещенный в электростатическое поле, не реагирует на него, что в нем ничего не происходит. Под действием электрического поля происходит смещение связанных электрических зарядов вещества, которое называется **поляризацией**..*

Еще в экспериментах Фарадея было установлено, что при заполнении диэлектриком пространства между пластинами конденсатора емкость последнего увеличивается в ϵ раз. Значение величины ϵ , которую называют *диэлектрической проницаемостью*, зависит только от свойств диэлектрика. Емкость C конденсатора связана с зарядом Q на его пластинах и разностью потенциалов V соотношением

$$C=Q/V.$$

Таким образом, увеличение емкости при постоянном заряде на электродах означает, что разность потенциалов уменьшается. (Предполагается, что конденсатор не подключен к источнику тока и электропроводность диэлектрика равна нулю, так что заряды не стекают.) Отсюда следует сделать вывод, что электрическое поле внутри конденсатора стало меньше, несмотря на то, что заряд на пластинах не изменился. Уменьшение напряженности поля можно объяснить, допустив, что на одной поверхности диэлектрика индуцируется положительный заряд, а на другой — отрицательный. Эти заряды нейтрализуют часть полного заряда на обкладках конденсатора, что и уменьшает напряженность поля в диэлектрике по сравнению с вакуумом



Каков механизм появления поверхностных зарядов? Этот вопрос мы детально обсудим ниже, а сейчас введем некоторые макроскопические параметры, характеризующие поляризацию диэлектрика в электрическом поле.

Под действием электрического поля частицы, составляющие диэлектрик (атомы, ионы, молекулы), превращаются в диполи. Это связано со смещением в направлении поля и против положительных и отрицательных зарядов, из которых построены эти частицы. Положительные полюса всех диполей оказываются сдвинутыми в направлении поля, а отрицательные — в противоположном направлении. Таким образом, в диэлектрике, помещенном в электрическом поле, возникает электрический момент (дипольный момент), который связан с дипольными моментами отдельных частиц и их плотностью.

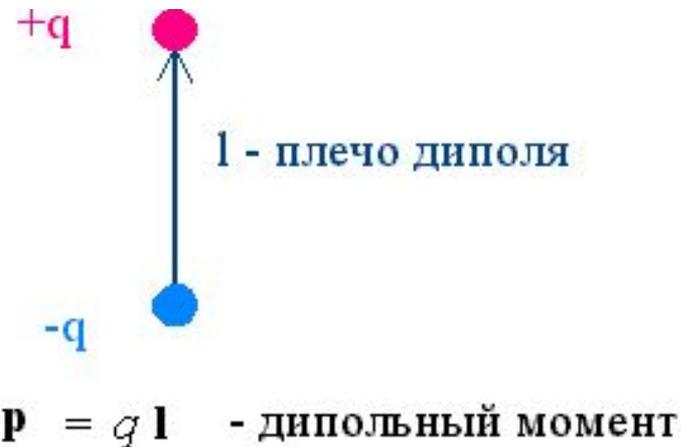
п.2. Поляризация диэлектриков.

Простейшая система зарядов, имеющая определенный (не зависящий от выбора начала координат) ненулевой дипольный момент — это ДИПОЛЬ (две точечные частицы с одинаковыми по величине разноимёнными зарядами). Электрический дипольный момент такой системы по модулю равен произведению величины положительного заряда на расстояние между зарядами и направлен от отрицательного заряда к положительному, или:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{l},$$

где q — величина положительного заряда, \mathbf{l} — вектор с началом в отрицательном заряде и концом в положительном.

Для системы из N частиц электрический дипольный момент равен



В идеальном диэлектрике свободных зарядов, то есть способных перемещаться на значительные расстояния (превосходящие расстояния между атомами), нет. Но это не значит, что диэлектрик, помещенный в электростатическое поле, не реагирует на него, что в нем ничего не происходит.

Любое вещество состоит из атомов, образованных положительными ядрами и отрицательными электронами.

Смещение связанных электрических зарядов вещества под действием электрического поля называется поляризацией. Способность к поляризации является основным свойством диэлектриков.

Согласно современным представлениям эффект поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика, имеющих электрический заряд. В результате такого смещения заряженных частиц каждый макроскопический объем диэлектрика приобретает некоторый наведенный (индуцированный) электрический момент. К заряженным частицам в диэлектриках относятся электроны, ионы, полярные молекулы.

Если электроны, ионы или молекулы в кристаллических диэлектриках достаточно жестко связаны в решетке, то внешние воздействия могут привести лишь к очень малым по сравнению с параметрами решетки смещениям частиц. Однако и такие малые смещения приводят к значительному суммарному изменению электрических свойств.

Такой механизм поляризации называется **упругим**.

При слабой связи электронов, ионов или молекул в кристаллической структуре на поляризацию может влиять тепловое движение частиц.

Такая поляризация называется **термической или тепловой**.

В твердых диэлектриках смещение электронов, ионов и молекул под действием теплового движения может достигать значений порядка атомного размера. Однако это смещение носит хаотический характер и не приводит к поляризации.

Итак, в некоторых материалах поляризация возникает только при одновременном приложении электрического поля с повышением температуры.

Однако, поляризация может существовать и без любых внешних воздействий, она получила название спонтанной поляризации.

Классификация механизмов поляризации диэлектриков

Поляризация	Диэлектрический вклад	Частота дисперсии в Гц, при T = 300 К	Концентрация частиц в 1 м ³	Смешение частиц, нм
Упругая:				
Электронная	2 – 16	$10^{16} – 10^{15}$	10^{28}	10^{-6}
Ионная	1 – 1000	$10^{14} – 10^{12}$	10^{28}	10^{-4}
Дипольная	10 – 100	$10^{13} – 10^{12}$	10^{27}	10^{-3}
Тепловая:				
Электронная	$10^{-3} – 10^3$	$10^5 – 10^{10}$	10^{25}	~1
Ионная	$10^{-3} – 10^3$	$10^4 – 10^7$	10^{25}	~1
Дипольная	$10 – 10^3$	$10^6 – 10^9$	10^{27}	~1
Миграционная: (электронная, ионная, макро-дипольная)	$10 – 10^4$	$10^{-3} – 10^3$	10^{25}	10^6
Электро- Механическая	$10^{-1} – 10^4$	$10^5 – 10^8$	–	–
Электро- Калорическая	$10^{-1} – 10^2$	$10^{-4} – 10^{-1}$	–	–

Величину, равную отношению электрического момента диэлектрика к его объему, называют **поляризованностью (или вектором поляризации)**.

P_i - дипольный момент
отдельной молекулы.
 V - единица объёма тела.

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \frac{\vec{p}_i}{V}$$

Таким образом, поляризованность можно вычислить, если известны значения элементарных дипольных моментов и плотность диполей.

Экспериментально поляризованность можно определить, как поверхностную плотность связанных зарядов, т.е. :

$$P_n = \sigma_{\text{связн.}}$$

Кроме поляризованности в качестве электрической характеристики вводят также электрическую индукцию \vec{D} . Векторы \vec{D} , \vec{E} и \vec{P} связаны соотношениями:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E},$$
$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}.$$

Получаем связь между \vec{P} и \vec{E} :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}.$$

Величину $\chi = \epsilon - 1$ называют *относительной диэлектрической восприимчивостью*. В изотропных диэлектриках векторы \vec{D} , \vec{E} и \vec{P} имеют одно и то же направление, так что χ и ϵ — простые числа.

В анизотропных кристаллах диэлектрическая проницаемость различна в разных направлениях. (Например, в кристалле титаната бария, имеющего тетрагональную структуру, в направлении оси четвертого порядка, в переменном поле частоты 1 кГц $\epsilon = 200$, тогда как в любом направлении, перпендикулярном этой оси, $\epsilon = 4000$). Анизотропия диэлектрической проницаемости описывается тензором второго ранга ϵ_{ij} . Это следует из уравнения $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, в котором \vec{D} и \vec{E} — векторы, т. е. тензоры первого ранга. В тензорной записи это уравнение имеет вид

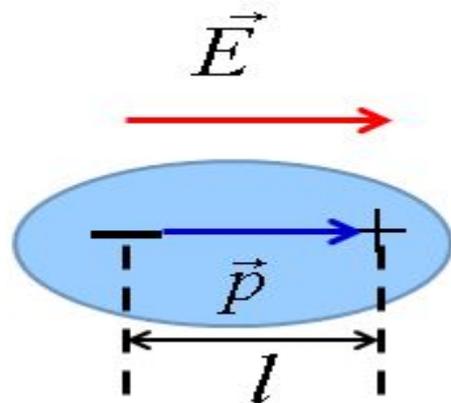
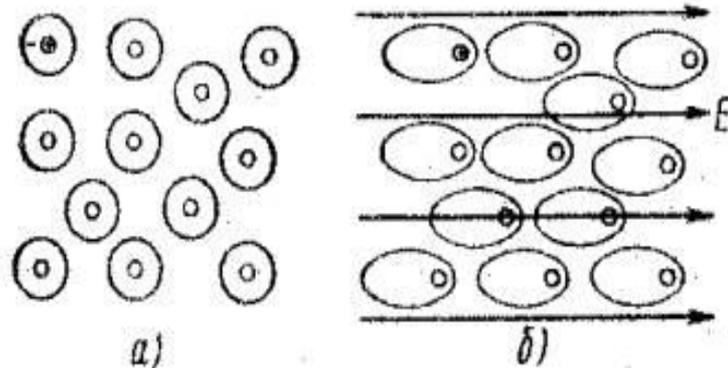
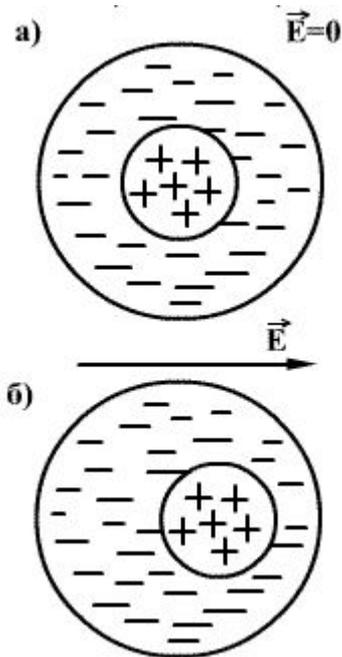
$$\epsilon_0^{-1} D_i = \epsilon_{ij} E_j; \quad i, j = 1, 2, 3$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0^{-1} D_1 &= \epsilon_{11} E_1 + \epsilon_{12} E_2 + \epsilon_{13} E_3, \\ \epsilon_0^{-1} D_2 &= \epsilon_{21} E_1 + \epsilon_{22} E_2 + \epsilon_{23} E_3, \\ \epsilon_0^{-1} D_3 &= \epsilon_{31} E_1 + \epsilon_{32} E_2 + \epsilon_{33} E_3. \end{aligned}$$

Очевидно, что макроскопические свойства диэлектрических материалов обусловлены микроскопическими процессами, происходящими в них при наложении электрического поля. Существует несколько таких процессов, приводящих к возникновению поляризации: **смещение электронных оболочек атомов и ионов**, **смещение положительных ионов относительно отрицательных**, **ориентация в электрическом поле молекул, обладающих постоянным дипольным моментом**, и др.

П.3 Электронная упругая поляризация.

Электронная упругая поляризация является наиболее общим видом поляризации. Она наблюдается **во всех диэлектриках** независимо от их агрегатного состояния (газ, жидкость, твердое тело) и структуры (кристалл, аморфное вещество). Атомы, из которых состоит диэлектрик, под действием внешнего электрического поля превращаются в электрические диполи вследствие того, что электронные оболочки и ядра смещаются относительно друг друга. Поскольку масса ядер во много раз больше массы электронов, то практически следует говорить о смещении электронов. Время установления электронной упругой поляризации исключительно мало: 10^{-16} — 10^{-17} с. Таким образом, электронная упругая поляризация успевает устанавливаться в переменных полях высоких, вплоть до оптических, частот.



При внесении диэлектрика в электрическое поле происходит смещение зарядов в пределах молекулы: положительных — по полю, отрицательных — против поля. Молекула приобретает дипольный момент.

Виды упругой поляризации:

Электронная

Электронная упругая поляризация - наиболее общий вид поляризации. Она наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния и структуры. Под действием электрического поля ядра атомов электронные оболочки смещаются друг относительно друга и тем самым образуют дипольный момент.

Время установления электронной упругой поляризации очень мало: $\tau = 10^{-16} - 10^{-17}$ с, поэтому она успевает устанавливаться в высокочастотных полях вплоть до оптических частот и начинает запаздывать в ультрафиолетовой области спектра, чему соответствует частота $f \approx 10^{14} - 10^{16}$ Гц.

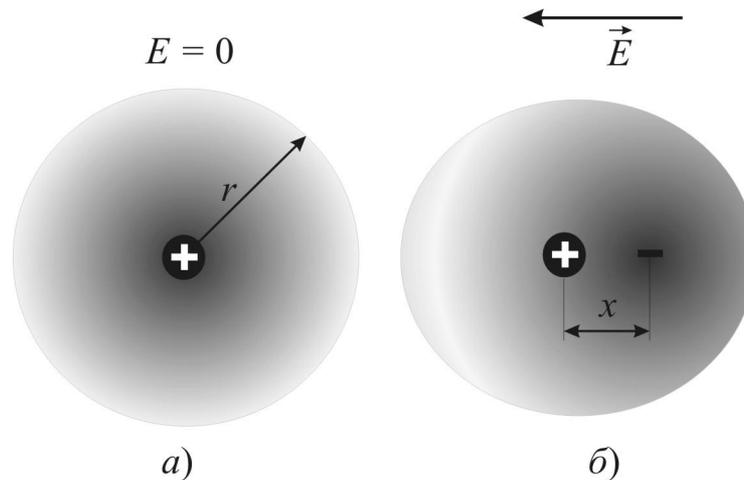


Рис. 5 Механизм электронной упругой поляризации

П.4 Ионная упругая поляризация.

В диэлектриках с ионным типом химической связи под действием электрического поля происходит смещение положительных ионов относительно отрицательных. Возникающая таким образом поляризация получила название *ионной упругой поляризации*.

Время установления ионной поляризации составляет обычно 10^{-14} — 10^{-15} с. Это означает, что данная поляризация полностью успевает устанавливаться в переменных полях, включая сверхвысокочастотные (10^{10} — 10^{11} Гц). В то же время в инфракрасной области спектра наблюдается запаздывание в установлении ионной поляризации. В качестве простейшего примера рассмотрим поляризацию одной молекулы, состоящей из двух разноименных ионов, например, Na^+ и Cl^- .

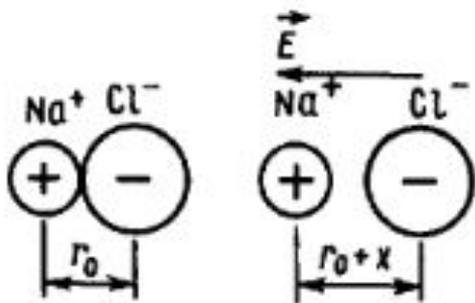


Рис. 9.3. Ионная поляризация молекулы типа NaCl

Этот тип поляризации характерен для твердых диэлектриков, у которых решетка построена из положительных и отрицательных ионов. Подрешетки располагаются таким образом, что электрический момент кристаллов равен нулю. При включении поля подрешетки сдвигаются друг относительно друга, кристалл приобретает электрический момент.

Вклады ионной и электронной поляризации в ионных кристаллах аддитивны, т.е. поляризации складываются линейно без взаимного искажения.

Ионная

Ионная поляризация заключается в смещении в электрическом поле ионов, образующих гетерополярные (ионные) молекулы. Ионная упругая поляризация имеет место в диэлектриках с ионным типом химической связи, например, в кристаллах поваренной соли. В этом случае нет отдельных пар ионов, все ионы связаны в одну кристаллическую решетку. Из-за большой массы ионов ионная упругая поляризация более инерционна, чем электронная. Время ее установления соответствует частоте колебаний ионов $f \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ Гц}$, которая находится в инфракрасной области и составляет около $\tau = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$.

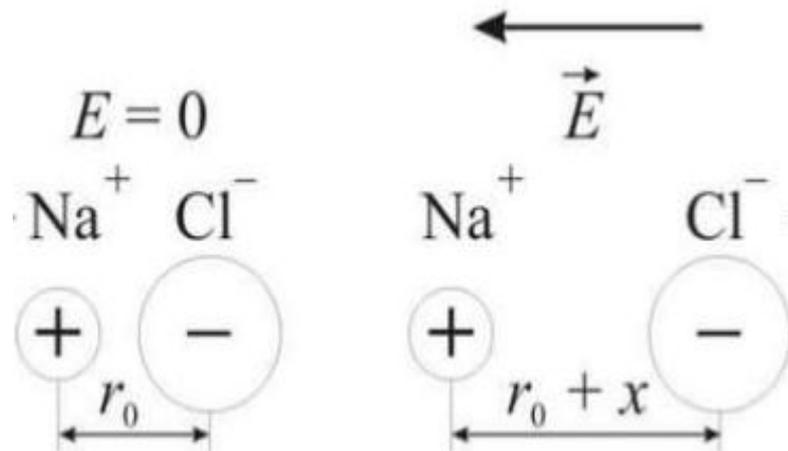


Рис. 6 Ионная упругая поляризация молекулы типа NaCl

П.5 Дипольная (ориентационная) упругая поляризация.

Во многих диэлектриках имеются молекулы, которые обладают собственным электрическим моментом \mathbf{p}_0 , т. е. они представляют собой диполи даже в отсутствие внешнего электрического поля. В ряде случаев при изменении направления ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникают упругие возвращающие силы. Очевидно, что это наблюдается тогда, когда диполи более или менее жестко связаны, т. е. упругая дипольная поляризация имеет место в **твердых диэлектриках** — полярных кристаллах.

- Молекулы других диэлектриков могут иметь собственный дипольный момент. Центры тяжести положительного и отрицательного зарядов у таких молекул не совпадают. Молекулы называются полярными.



Дипольная (ориентационная) упругая

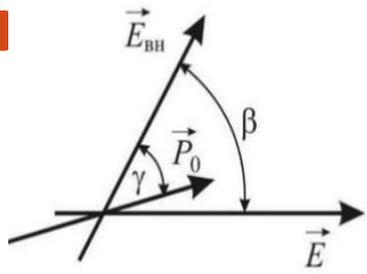


Рис. 7 Схема ориентации диполя в эл. поле

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

Дипольная упругая поляризация характерна только для диэлектриков, в которых имеются молекулы, обладающие собственным электрическим моментом p_0 при $E=0$. Под действием внешнего поля эти диполи стремятся устанавливаться по полю. При изменении ориентации диполей во внешнем поле могут возникать упругие возвращающие силы. Очевидно, что это будет наблюдаться в том случае, когда диполи жестко связаны, т.е. упругая дипольная поляризация имеет место в твердых полярных диэлектриках.

Время установления дипольной (ориентационной) упругой поляризации:
 $\tau = 10^{-13}$ с.

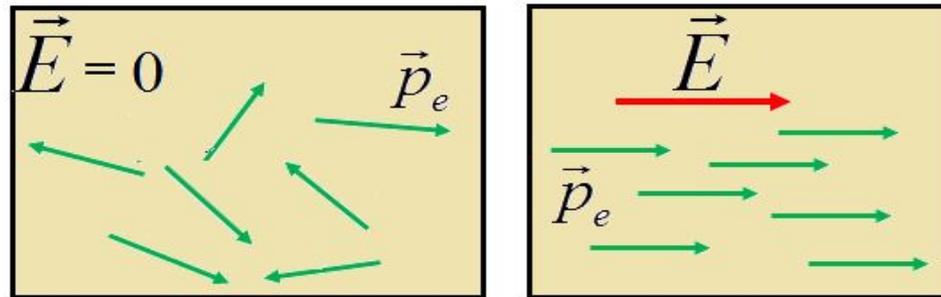


Рис.8 Дипольная (ориентационная) упругая поляризация

П.О. Поляризация, обусловленная тепловым движением

- Важным отличием тепловой поляризации от упругой является **сильная зависимость поляризации от температуры**. Из изложенного выше следует, что при тепловом характере поляризации индуцированный внешним полем дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля, но и интенсивностью теплового движения частиц, участвующих в поляризации. Такими частицами являются диполи, ионы и электроны. В соответствии с этим различают *дипольную тепловую, ионную тепловую и электронную тепловую поляризации*.
- В отличие от **упругой** поляризации тепловая поляризация устанавливается достаточно медленно. Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику, находящемуся в состоянии термодинамического **равновесия**, приводит к **определенной перестройке** системы (диэлектрика). В результате этого через некоторое время, называемое *временем релаксации*, устанавливается новое поляризованное равновесное состояние. Если электрическое поле выключить, то за счет тепловых **колебаний и перемещений** частиц восстанавливается хаотическая ориентация **диполей** или хаотическое распределение электронов и ионов в «ловушках». Поляризованное состояние через некоторое время исчезает.

Поляризация, обусловленная тепловым движением, наиболее характерна для веществ с большим количеством дефектов структуры.

Электронная термическая поляризация характерна для твердых диэлектриков, обладающих большим количеством структурных и примесных дефектов. Электроны, захваченные дефектами, создают неравномерности в распределении заряда в кристаллической решетке. Поскольку они легче возбуждаются при нагревании, чем электроны, находящиеся в валентной зоне диэлектрика, то именно свободные электроны от ловушечных центров скорее перераспределяются среди дефектных или примесных центров в приложенном электрическом поле.

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 $\tau = 10^{-7} - 10^{-2}$ с.

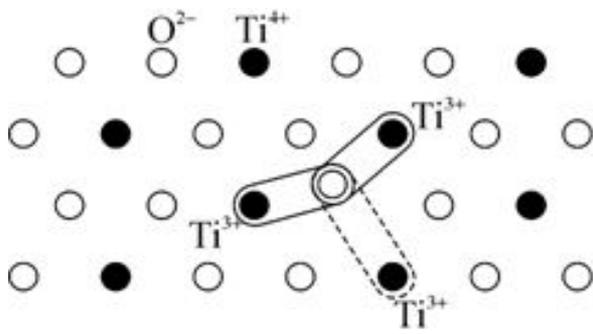


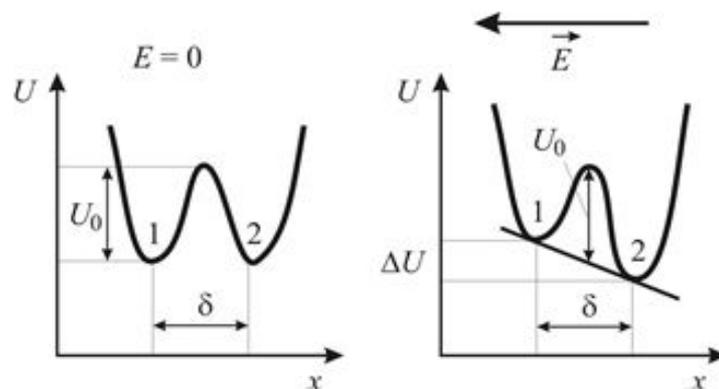
Рис. 12 Механизм электронной тепловой поляризации на примере двумерной модели структуры рутила TiO_2

- **Ионная термическая поляризация** возможна только в твердых диэлектриках с выраженной нерегулярностью кристаллической структуры. Она преобладает в стеклах и керамике. Под влиянием термических флуктуаций могут изменять положение ионы, находящиеся в междуузлиях, и ионные вакансии. Их перераспределение происходит в приложенном электрическом поле.

Виды тепловой поляризации

Ионная

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. Тепловое движение может приводить к перемещению таких ионов из одних положений равновесия в другие путем преодоления некоторых потенциальных барьеров. Если внешнее поле отсутствует, то такие перемещения совершаются случайно и диэлектрик не поляризуется. Под действием электрического поля высота и форма потенциальных барьеров меняются, и характер перемещения становится упорядоченным. Такое упорядоченное перемещение ионов вызывает поляризацию, время релаксации которой составляет $\tau = 10^{-8} - 10^{-4} \text{ с}$, в зависимости от типа диэлектрика и вида дефектов в нем.



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

Рис.9

Дипольная термическая поляризация характерна для таких твердых диэлектриков, у которых полярные молекулы могут изменять свою ориентацию, участвуя в тепловом хаотическом движении. Приложенное электрическое поле приводит к преимущественной ориентации диполей в направлении поля.

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 экспериментально зависит от температуры, уменьшаясь при нагревании диэлектрика. При комнатной температуре для различных диэлектриков оно лежит в пределах $\tau \sim 10^{-10} - 10^{-4}$ с.

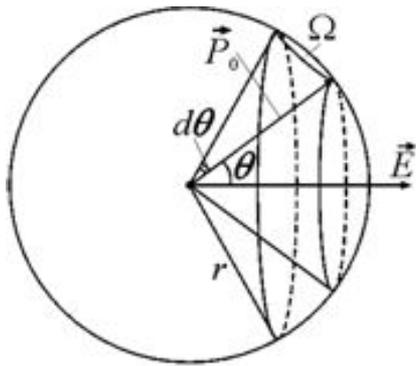


Рис. 10 Ориентация диполя с дипольным моментом \vec{P}_0 во внешнем электрическом поле \vec{E}

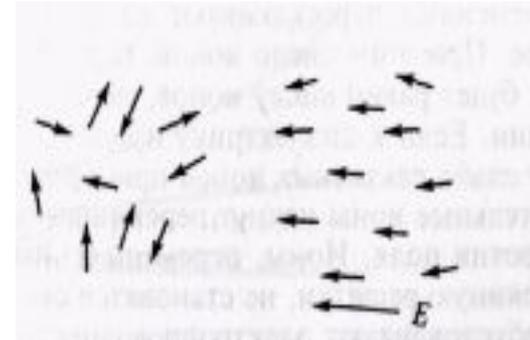


Рис. 11 Дипольная тепловая поляризация поле \vec{E}

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Если диэлектрик помещен в постоянное электрическое поле, то все виды поляризации, присущие данному веществу, успевают установиться. В этом случае вклад в ϵ вносят как быстрые, так и медленные механизмы поляризации.

В переменном электрическом поле с увеличением частоты ν начинают запаздывать сначала наиболее медленные, а затем другие виды поляризации. Это приводит к изменению диэлектрической проницаемости (к дисперсии).

- **В области низких частот вклад в ϵ вносят все виды поляризации**, однако при $\nu=10^4-10^5$ Гц начинают «выключаться» различные виды объемно-зарядной поляризации, связанной с движением и накоплением на границах раздела неоднородного диэлектрика заряженных частиц (электронов, ионов).
- В диапазоне радиочастот ($10^4—10^{11}$ Гц) перестают вносить вклад в ϵ тепловые механизмы поляризации (электронная, ионная и дипольная).

- При частотах, соответствующих инфракрасной области спектра (10^{11} — 10^{15} Гц), происходит запаздывание ионной упругой и дипольной упругой поляризации. В области оптических частот (10^{15} — 10^{17} Гц) диэлектрическая проницаемость обусловлена только электронной упругой поляризуемостью. (При столь высоких частотах из-за инерционности никакие другие механизмы поляризации не успевают установиться.)
- В полях с частотами выше 10^{17} — 10^{18} Гц поляризация уже невозможна и $\epsilon = 1$.

- Ясно, что, изучая зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, можно экспериментально выделить вклады различных видов поляризуемости. Так, например, вклад электронной упругой поляризации может быть найден путем измерения ε на оптических частотах

.

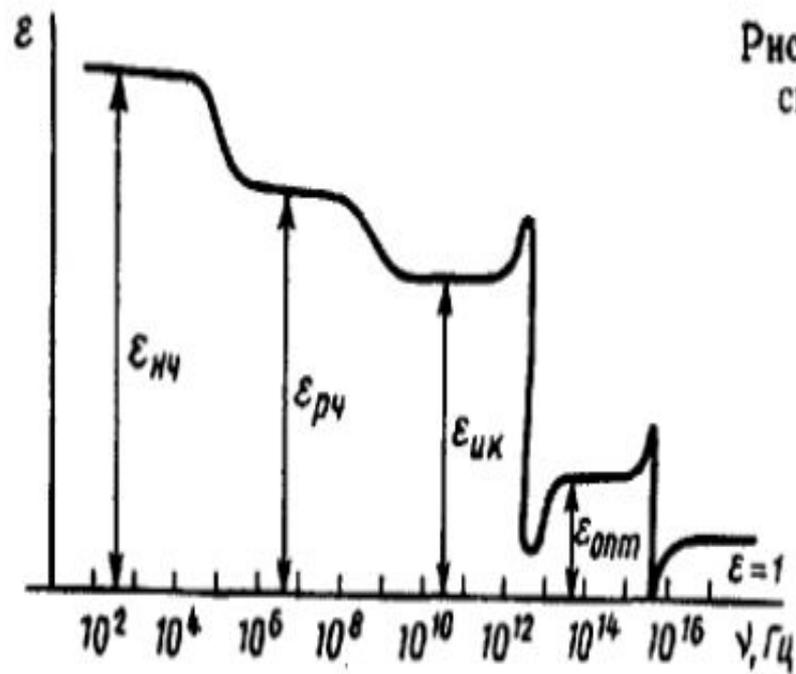


Рис. 9.10. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты