

Лекция № 5

ТЕРМОДИНАМИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ. ТИПЫ ДИЭЛЕКТРИКОВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

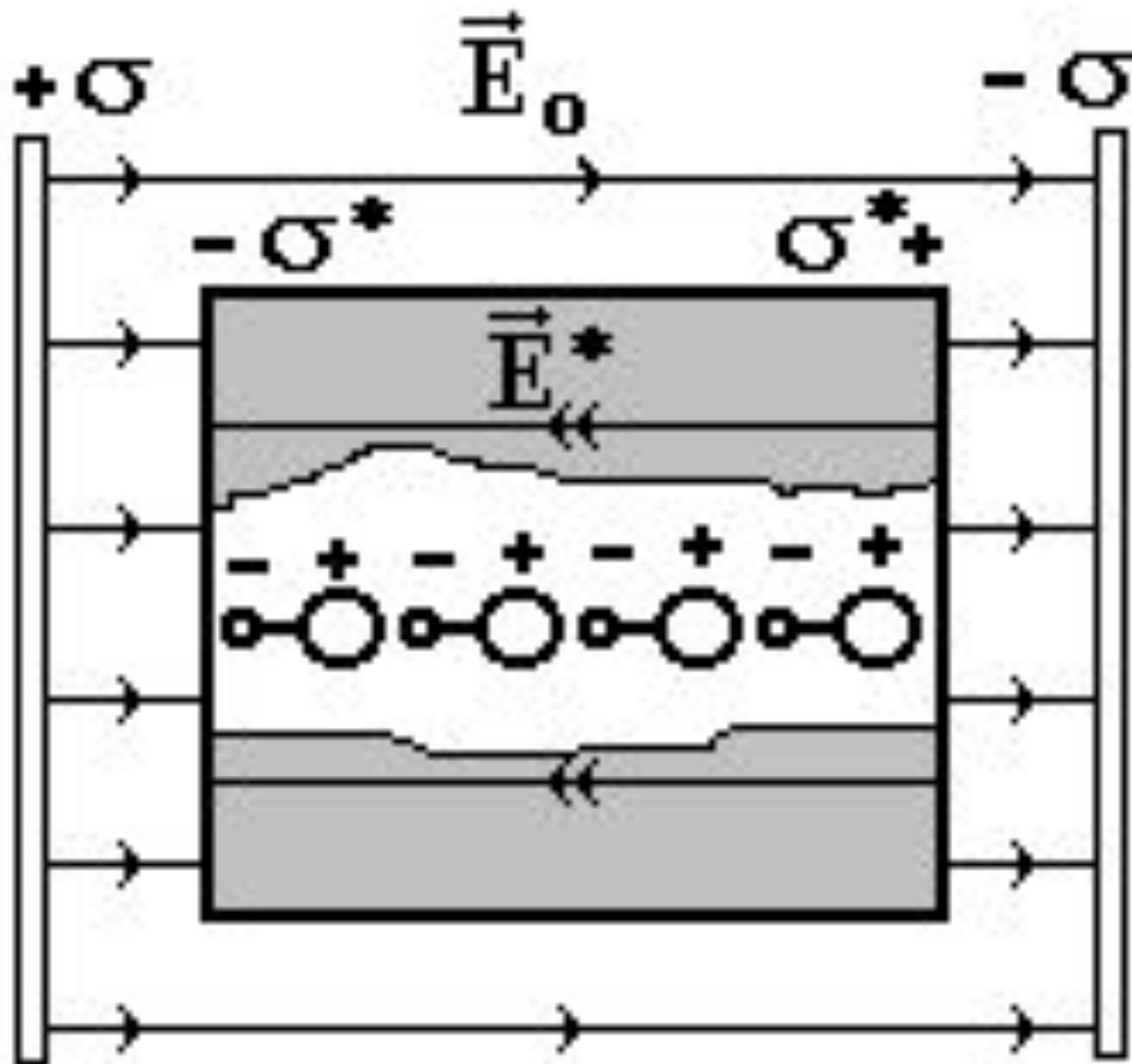
ВОПРОСЫ

14. Электрическое поле в диэлектрике. Энергия электрического поля в диэлектрике.
15. Термодинамика диэлектриков.
16. Сегнетоэлектрики. Свойства сегнетоэлектриков. Петля гистерезиса.

14. Электрическое поле в
диэлектрике.
Энергия электрического поля в
диэлектрике.

При внесении изотропного диэлектрика во внешнее электрическое поле \vec{E}_0 , например, в пространство между обкладками плоского конденсатора, он поляризуется.

Внутри диэлектрика связанные заряды компенсируют друг друга.



Но на левой грани возникает не
скомпенсированный связанный
отрицательный заряд с
поверхностной плотностью $-\sigma^*$, а на
правой – положительный связанный
заряд с поверхностной плотностью $+\sigma^*$. В диэлектрике возникнет свое
электрическое поле

$$E^* = \sigma^* / \epsilon_0,$$

направленное противоположно
внешнему полю \vec{E}_0 .

Согласно принципу суперпозиции
результатирующее электрическое поле

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - E^*,$$

или по абсолютной величине

$$E = E_0 - E^*$$

или

$$E = \frac{\sigma - \sigma^*}{\epsilon_0}$$

Здесь σ^* – поверхностная плотность связанных зарядов на поверхности диэлектрика ($\sigma^* = \varepsilon_0 E^*$),
 σ – поверхностная плотность сторонних зарядов на обкладках конденсатора ($\sigma = \varepsilon_0 E$).
С учётом выражения $\sigma^* = \chi \varepsilon_0 E$
можно записать
$$E = E_0 - \chi E = E_0 / \varepsilon.$$

Умножим левую и правую части на $\epsilon_0 \epsilon$, в результате получим электрическое смещение внутри диэлектрика

$$D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E_0 = D_0.$$

Следовательно, электрическое смещение внутри диэлектрика совпадает с электрическим смещением внешнего электрического поля в вакууме D_0 .

То есть, можно записать так $D = \sigma$.
Вывод: Электрическое смещение численно равно поверхностной плотности сторонних зарядов.

Энергия электрического поля в диэлектрике.

Согласно теории энергию W электрического поля при наличии изотропного диэлектрика можно записать, используя **E** и **D** .
Носителем энергии является само электрическое поле.

Можно найти распределение
электрической энергии в
пространстве с некоторой объемной
плотностью

$$w = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E^2}{2} = \frac{(\vec{E} \cdot \vec{D})}{2}$$

Объемная плотность энергии электрического поля при наличии диэлектрика в ϵ раз больше, чем при отсутствии диэлектрика, хотя напряженность поля в обоих случаях одна и та же.

Это связано с тем, что при создании поля в диэлектрике оно совершает дополнительную работу по его поляризации.

Следовательно, под энергией поля в диэлектрике следует понимать всю энергию, затрачиваемую на возбуждение электрического поля, которая складывается из собственной электрической энергии и энергии, расходуемой на совершение работы при поляризации.

Действительно, если вместо электрического смещения \mathbf{D} подставить величину $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ то

$$w = \frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{(\vec{E} \cdot \vec{P})}{2}$$

где первое слагаемое соответствует
объемной плотности энергии поля \mathbf{E}
в вакууме,
второе – связано с дополнительной
объемной плотностью энергии,
расходуемой на поляризацию
диэлектрика.

Вычислим энергию заряженного шара в диэлектрике с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Заряд шара q , радиус шара R .

Энергия шарового слоя толщиной dr ($E = \text{const}$):

$$dW = w dV = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon} \frac{q}{r^2} \right)^2 4\pi r^2 \cdot dr$$

Интегрируем от R до бесконечности

$$\begin{aligned} W &= \int_R^{\infty} w dV = \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon} \int_R^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{q^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \varepsilon R} = \frac{q^2}{2C} \end{aligned}$$

$C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon R$ – ёмкость шара

15. Термодинамика диэлектриков.

Рассмотрим процесс поляризации
изотропных диэлектриков с точки
зрения термодинамики.

Диэлектрик будем считать
изотропным как в отсутствие, так и
при наличии внешнего
электрического поля.

Такие диэлектрики широко
распространены среди жидкостей и
газов.

Если диэлектрик неоднороден, то можно выделить столь малый объем dV , в пределах которого он будет однородным.

Соответственно в этом объеме будет однородным давление и напряженность электрического поля.

Применим первое начало термодинамики к такому объему

диэлектрика:

$$\delta Q = dU + \delta A,$$

где δQ – количество теплоты,

переданное диэлектрику;

dU – изменение внутренней энергии;

δA – элементарная работа,

состоящая из двух слагаемых: т. е.

$$\delta A = \delta A_1 + \delta A_2,$$

где $\delta A_1 = p dV$ – работа системы против внешнего давления, которая была рассмотрена подробно в термодинамике (здесь речь идёт об изменении объёма);
 δA_2 – работа электрического поля.

Работа по перемещению заряда в электрическом поле

$$\delta A_2 = -\phi dq,$$

где $dq = \sigma dS$, $\phi = E \cdot \ell$, $D = \sigma$.

С учетом этого формула работы электрического поля принимает вид

$$\delta A_2 = (\vec{E} \cdot d\vec{D})dV$$

(здесь речь идёт о некоторой доли объёма, не изменение)

Считая объем при поляризации постоянным и полагая его единичным получаем

$$\delta A_2 = (\vec{E} \cdot d\vec{D})$$

Поэтому первое начало термодинамики принимает вид

$$\delta Q = dU - (\vec{E} \cdot d\vec{D})$$

$$\delta A = (\vec{E} \cdot d\vec{D}) dV$$

$$\delta A = \varepsilon_0 (\vec{E} d\vec{E}) dV + (\vec{E} d\vec{P}) dV$$

где первое слагаемое – работа, затрачиваемая на изменение поля;
 второе слагаемое – работа, затрачиваемая на поляризацию среды, с которой связана сила, действующая на диэлектрик со стороны поля.

Внутреннюю энергию диэлектрика можно представить в виде:

$$U = \left(1 + \frac{T}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \frac{D^2}{2\varepsilon_0\varepsilon} + U_0(T, \rho) =$$
$$= \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E^2}{2} + U_0(T, \rho),$$

где T – термодинамическая температура,
 ρ – плотность диэлектрика,
 $U_0(T, \rho)$ – внутренняя энергия диэлектрика при $E = 0$ внутри его.

Адиабатическое и квазистатическое изменение поляризации диэлектрика приводит к изменению температуры, т. е. наблюдается электрокалорический эффект.

При таком процессе энтропия остается постоянной. Если ее рассматривать как функцию напряженности E и температуры T , т. е. $S = f(E, T)$ при постоянной плотности ($\rho = \text{const}$), то для бесконечно малого процесса получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \Delta E = 0$$

Известно, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_E = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_E = \frac{C_E}{T}$$

где $\partial S = (\delta Q/T)$ по определению
энтропии;

C_E – теплоемкость единицы объема
диэлектрика при постоянной
напряженности электрического поля.

Также известно, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

Следовательно, изменение температуры

$$\Delta T = -\frac{T}{C_E} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} E dE$$

Если напряженность электрического поля изменяется от E_1 до E_2 , то температура диэлектрика изменяется по закону

$$T_1 - T_2 = \int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C_E} T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) E dE$$

16. Сегнетоэлектрики.
Свойства сегнетоэлектриков.
Петля гистерезиса.

Некоторые кристаллические диэлектрики, твердые растворы, керамики, пленки и т. д. проявляют удивительные свойства.

В определенном интервале температур такие диэлектрики обладают самопроизвольной (спонтанной) поляризацией в малых объемах вещества в отсутствие внешнего электрического поля.

Такие вещества называют
сегнетоэлектриками.

Это название они получили, потому
что такие необычные свойства
впервые были обнаружены у
кристаллов сегнетовой соли



Обычно сегнетоэлектрик не является однородно поляризованным, а состоит из многих доменов с различным направлением их дипольного момента.

Доменом называют объем кристалла, который самопроизвольно поляризован в одном направлении.

В результате суммарный дипольный момент образца в отсутствии внешнего электрического поля равен нулю. Равновесная доменная структура соответствует минимуму свободной энергии кристалла. Домены сегнетоэлектриков появляются в соответствии с условием минимума энергии на основании общих принципов термодинамического равновесия.

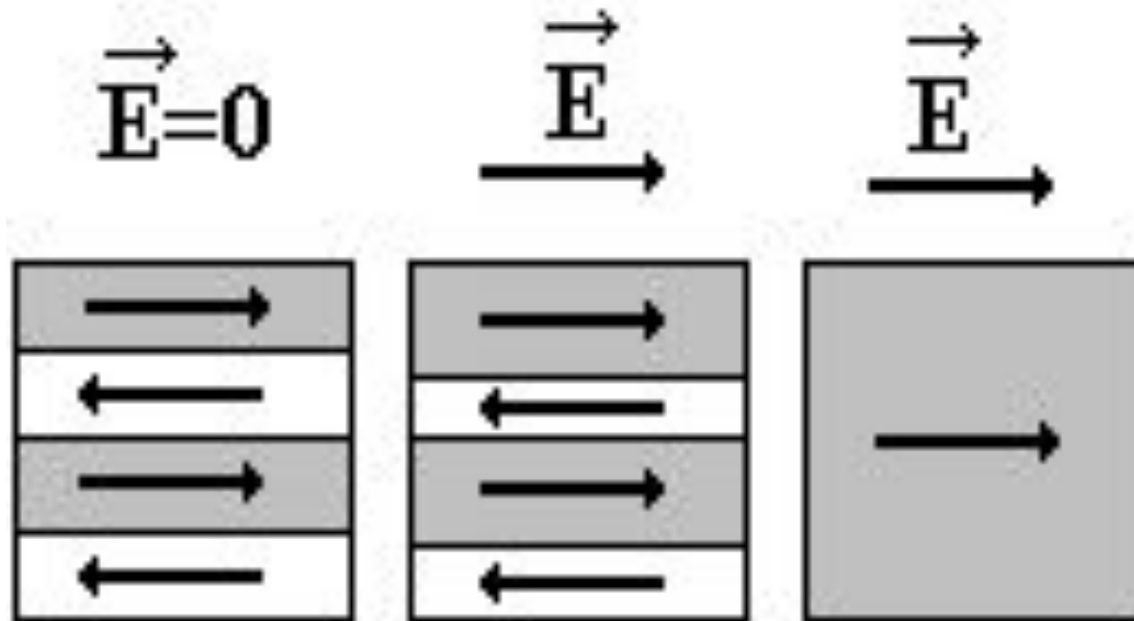
В идеальном кристалле она определяется балансом между уменьшением энергии при образовании доменов за счет электростатического взаимодействия различных частей кристалла и увеличением энергии доменных границ.

Вид доменной структуры реального кристалла определяется природой и характером распределения его дефектов, а также предысторией образца.

Число доменов и взаимная ориентация их спонтанной поляризации зависят от симметрии кристалла.

Под действием внешнего электрического поля доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет доменов, поляризованных против поля.

В реальных кристаллах доменные границы закреплены на дефектах и неоднородностях, поэтому требуются достаточно сильные электрические поля, чтобы их перемещать по образцу.

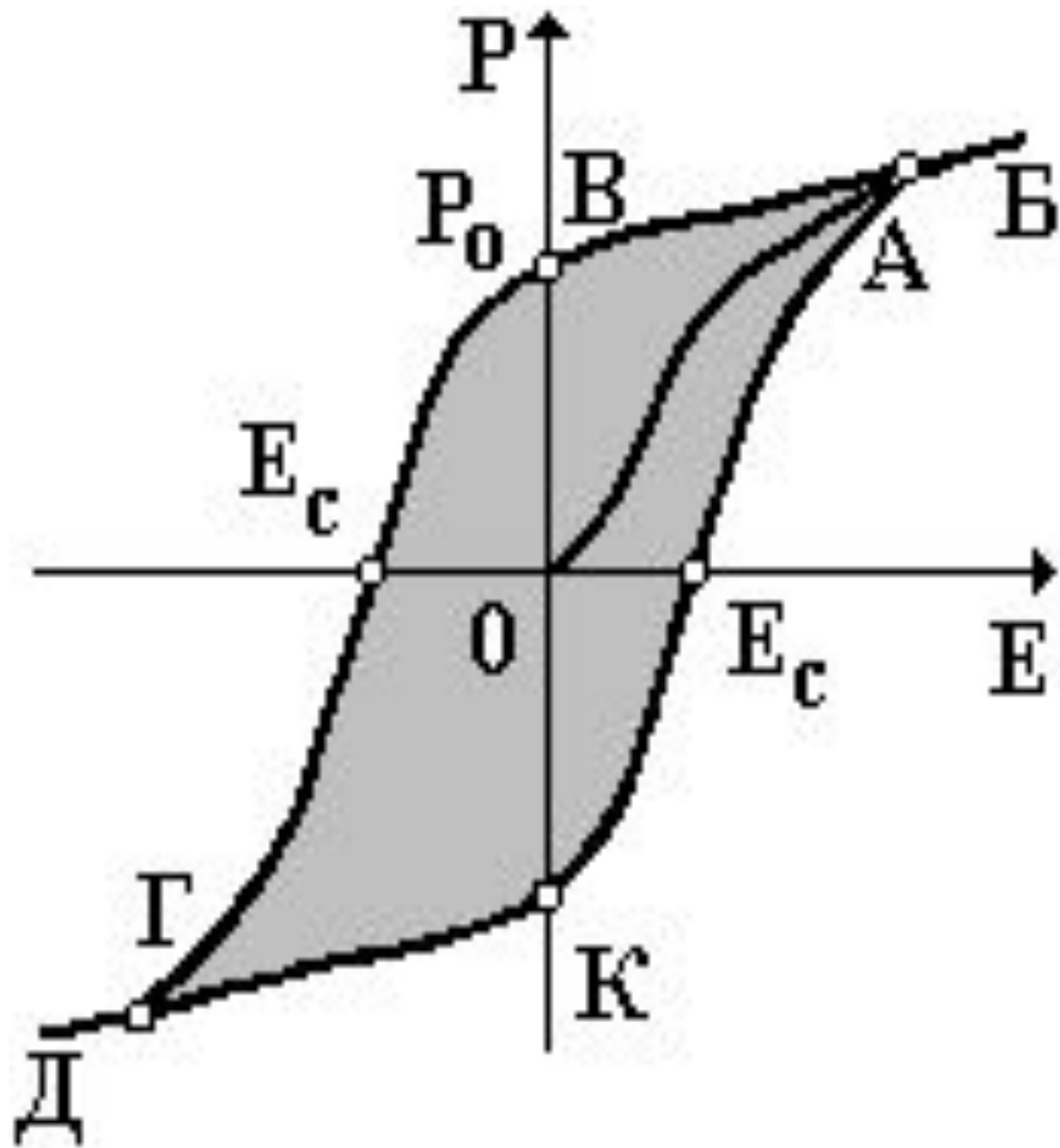


Возможен и другой вариант изменения поляризации под действием внешнего электрического поля – вектор поляризации разворачивается до тех пор, пока не станет направленным так же как и внешнее электрическое поле.

При циклическом изменении напряженности внешнего электрического поля происходит перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика. Резкое изменение его поляризации под действием электрического поля происходит за счет смещения доменных границ и обуславливает большую величину диэлектрической проницаемости образца.

Например, для сегнтовой соли
 $\epsilon \approx 10000$,
для титаната бария –
 $\epsilon \approx 6000 - 7000$.

При циклическом изменении
напряженности электрического поля
поляризация сегнетоэлектриков
характеризуется электрической
петлей гистерезиса.



После включения поля по мере увеличения его напряженности поляризация увеличивается и описывается кривой ОА.

При достижении некоторой величины напряженности поля E_S , поляризация достигает насыщения (линия АБ).

При уменьшении напряженности поля после достижения точки А поляризация убывает по линии АВ, т. е. при обращении напряженности поля в нуль поляризация не исчезает, а имеет некоторое значение, называемое *остаточной поляризацией* P_0 (отрезок ОВ).

Поляризация исчезает только под действием поля, направленного противоположно первоначальному при напряженности E_c , называемой *коэрцитивной силой*. При дальнейшем увеличении напряженности поля опять наступает насыщение (точка Г) и при последующем ее уменьшении поляризация описывает линию ДГКА, замыкая петлю гистерезиса.

Такое периодическое изменение поляризации связано с затратой энергии, которая приводит к нагреванию образца. Эта энергия прямопропорциональна площади петли.

Описанные выше свойства сегнетоэлектриков проявляются только в определенном интервале температур, характерном для данного типа вещества. Поэтому существует предельная температура T_C (точка Кюри), выше которой сегнетоэлектрические свойства исчезают.

Например, для титаната бария
 $T_C = 120 \text{ }^\circ\text{C}$,
для ниобата лития $T_C = 1210 \text{ }^\circ\text{C}$.
Существуют вещества, имеющие
несколько точек Кюри. Например,
сегнетова соль имеет две точки
Кюри: нижнюю $T_C = -18^\circ\text{C}$ и
верхнюю точку $T_C = 24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Объясняется это наличием ряда кристаллических модификаций сегнетоэлектрического кристалла. В точке Кюри происходят фазовые превращения вещества из одной модификации в другую.

Прямую, параллельную вектору спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, называют полярной осью.

У сегнетовой соли полярная ось одна, у титаната бария их несколько. При температуре ниже точки Кюри сегнетоэлектрики являются пироэлектриками.

Всякий сегнетоэлектрик является и *пьезоэлектриком*, но не наоборот.

Исключение составляет титанат бария, который при температуре выше 120°C имеет простую кубическую структуру. Поэтому из-за наличия центра симметрии в неполярной фазе он не обладает пьезоэлектрическими свойствами.

Известно, что сегнетоэлектрические свойства вызваны взаимодействием ионов кристалла и отсутствием в кристалле центров симметрии.

Сегнетоэлектрики широко применяются в науке и технике, например, для увеличения емкости конденсаторов, для контроля и измерения температуры, в детекторах электромагнитного поля и т. д.

В некоторых веществах наблюдаются антисегнетоэлектрические свойства.

Пьезоэлектрики – кристаллы, в которых имеется не менее одной полярной оси и отсутствуют центры симметрии.

Полярная ось – линия в кристалле, оба конца которой неравнозначны. Пьезоэлектрическими свойствами обладают 20 из 32 кристаллографических классов.

Если кристалл кварца сжать, то на его гранях, перпендикулярных направлению сжатия, возникали разноименные заряды: на одной грани – положительные, на другой – отрицательные.

При растяжении кристалла полярность зарядов на гранях изменялась на противоположную (прямой пьезоэффект).

Пьезоэффект обратим, т.е. если на гранях кварца создать разноименные заряды, то он либо сжимается, либо растягивался в зависимости от их полярности (обратный пьезоэффект).

С пьезоэлектрическими свойствами веществ тесно связаны их пироэлектрические свойства.

В кристалле при нагревании
возникают внутренние напряжения,
вызванные температурными
градиентами.

В результате на поверхности
кристалла появляются электрические
заряды.

Приложение электрического поля к кристаллу приводит к возникновению деформаций за счет обратного пьезоэффекта: сжатия и сдвига в различных кристаллографических направлениях.

Эксперименты показали, что
пьезоэффект обратим.
Обратный пьезоэлектрический
эффект имеет внешнее сходство с
электрострикцией.

Электрострикция возникает в кристаллах, у которых деформация диэлектрика пропорциональна квадрату напряженности E внешнего электрического поля и возникает за счет поляризации образца.

Обратимый же пьезоэффект зависит линейно от напряженности E внешнего электрического поля.

Электрострикция наблюдается во всех диэлектриках при внесении их в неоднородное электрическое поле. Напротив, обратный пьезоэффект наблюдается только в некоторых кристаллах в однородных электрических полях,

а возникающие силы
пропорциональны напряженности
этого поля и меняют направление на
противоположное при изменении
знака электрического поля.

Силы электрострикции появляются в результате действия электрического поля на поляризованный диэлектрик, вызванной этим же полем.

Поэтому силы электрострикции прямо пропорциональны квадрату напряженности электрического поля и не изменяются при смене направления электрического поля на противоположное.

