

Глава 7

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В данной главе будут рассмотрены свойства идеальных *диэлектриков*, т.е. таких веществ, у которых отсутствуют свободные заряды, и при нормальных условиях они являются изоляторами.

7.1. Основные уравнения для описания свойств диэлектриков

Полная система уравнений Максвелла, необходимая для описания взаимодействия магнитных и электрических полей с веществом, имеет вид:

$$\begin{cases} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div}(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho, \\ \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \end{cases} \quad (7.1)$$

где \mathbf{E} — среднее макроскопическое электрическое поле внутри диэлектрика; \mathbf{P} — диэлектрическая поляризация, \mathbf{D} — вектор электрической индукции, \mathbf{H} — напряженность магнитного поля; \mathbf{B} — вектор магнитной индукции, \mathbf{j} — вектор плотности тока, ρ — объемная плотность свободных зарядов, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная.

Изучение электрического поля в диэлектрике начнем с постановки и выяснения таких вопросов:

— какова связь между \mathbf{E} и \mathbf{P} ?

— какова связь между \mathbf{P} и $\mathbf{E}_{\text{лок}}$? (Локальное электрическое поле, действующее в той точке, где находится атом в решетке. Оно определяет величину индуцированного дипольного момента атома.)

Поляризация есть дипольный момент единицы объема диэлектрика. В соответствии с этим можно записать:

$$\mathbf{P} = N \sum_n q_n \mathbf{r}_n, \quad (7.2)$$

где \mathbf{r}_n — радиус-вектор, описывающий положение заряда q_n , N — число диполей в единице объема.

Макроскопическое поле \mathbf{E} складывается из:

- 1) \mathbf{E}_0 — внешнего поля;
- 2) \mathbf{E}_1 — вклада от всех зарядов, составляющих тело. Если тело в целом электрически нейтрально, то вклад в среднее поле можно описать как сумму полей, создаваемых атомными диполями. Известно, что поле диполя определяется соотношением:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5}, \quad (7.3)$$

где \mathbf{p} — дипольный момент.

Поскольку внутри диэлектрика нет свободных зарядов и тока, система уравнений (7.1) упрощается

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathbf{D} &= 0. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Рассмотрим процесс поляризации однородного диэлектрика в частном случае плоского конденсатора с диэлектриком. Пусть поле в диэлектрике создается системой свободных зарядов на проводящих обкладках конденсатора (рис. 7.1). Считаем, что площадь

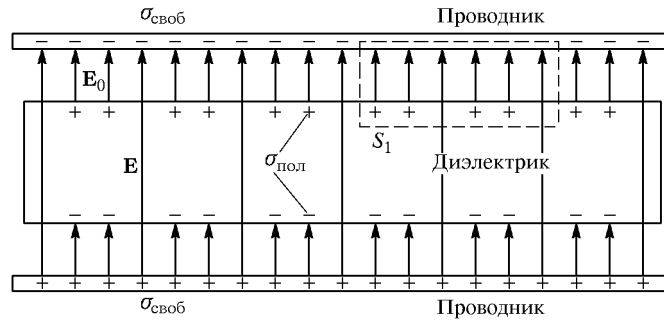


Рис. 7.1. Плоский конденсатор с диэлектриком

пластин конденсатора S столь велика, что выполняется $\sqrt{S} \gg l$, где l — расстояние между обкладками. Благодаря этому условию граничными эффектами можно пренебречь.

Для наглядности на рис. 7.1 приняты условные размеры, тогда как для расчета следует использовать значение $l = l_0$, где l_0 — толщина пластинки диэлектрика.

Пусть диэлектрик состоит из атомов одного сорта, тогда под действием поля \mathbf{E} каждый атом поляризуется (рис. 7.2). Если таких атомов в единице объема N , то имеем:

$$\mathbf{P} = Nq\delta\mathbf{l}, \quad (7.5)$$

где $\delta\mathbf{l}$ — величина смещения электронного облака относительно центра атома.

Если положительные и отрицательные заряды внутри диэлектрика имеют одинаковую среднюю плотность, то сам факт их смещения не приводит к появлению суммарного заряда внутри объема.

В случае плоского конденсатора достаточно посмотреть, что происходит на поверхности. В результате перераспределения зарядов под действием электрического внешнего поля на противо-

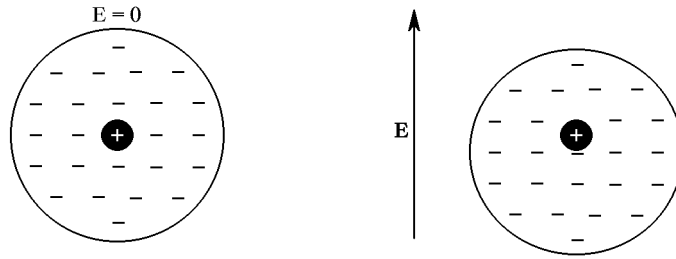


Рис. 7.2. Распределение электронов в атоме в электрическом поле

положных поверхностях возникает поверхностная плотность зарядов (*поляризационный заряд*). Пусть относительные смещения положительных и отрицательных зарядов составляют величину δl (рис. 7.3).

Если площадь пластинки — S , то число электронов, которое окажется в объеме $S\delta l$ вблизи поверхности S , равно $SN \cdot \delta l$. Тогда

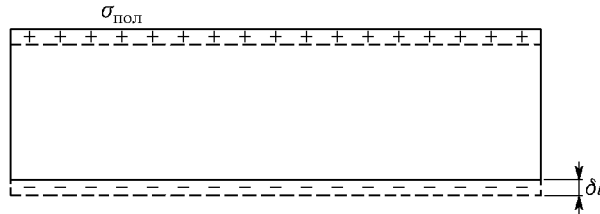


Рис. 7.3. Диэлектрик в однородном поле

можно вычислить плотность поляризационных зарядов и, сравнивая с (7.5), записать

$$\sigma_{\text{пол}} = \frac{NS\delta l \cdot q}{S} = N\delta lq = |\mathbf{P}|. \quad (7.6)$$

Поляризационные заряды диэлектрика в конденсаторе существуют только благодаря свободным зарядам на обкладках. Если, разрядив конденсатор, удалить $\sigma_{\text{своб}}$, то $\sigma_{\text{пол}}$ также исчезнет — уйдет внутрь материала за счет релаксации поляризации в диэлектрике.

Используем теорему Гаусса: поток вектора электрического поля через замкнутую поверхность равен сумме *всех* зарядов внутри этой поверхности, деленной на ε_0 :

$$\oint_S \mathbf{E} d\mathbf{S} = \frac{\sum(q_{\text{своб}} + q_{\text{пол}})}{\varepsilon_0}. \quad (7.7)$$

Применяя соотношение (7.7) к поверхности S_1 на рис. 7.1 и учитывая, что $E \neq 0$ только внутри диэлектрика, можно заменить интеграл суммой и записать:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - \sigma_{\text{пол}}}{\varepsilon_0}, \quad (7.8)$$

поскольку свободные и поляризационные заряды — противоположного знака. Подставляя результат (7.6) в (7.8), получим:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - P}{\varepsilon_0}. \quad (7.9)$$

Предположим, что $\mathbf{P} \sim \mathbf{E}$, так что выполняется соотношение:

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (7.10)$$

где χ — диэлектрическая восприимчивость. Соотношение (7.10), конечно, отражает тот факт, что в функциональной зависимости $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ при разложении в ряд достаточно учесть лишь первый член. Подставляя (7.10) в (7.9), имеем:

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}} - \chi \varepsilon_0 E}{\varepsilon_0}, \quad (7.11)$$

или

$$E = \frac{\sigma_{\text{своб}}}{\varepsilon_0} \frac{1}{1 + \chi} = \frac{E_0}{\varepsilon}, \quad (7.12)$$

где $E_0 = \sigma_{\text{своб}}/\varepsilon_0$ — электрическое поле, образованное свободными зарядами, в конденсаторе без диэлектрика (внешнее поле), и введено обозначение

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad (7.13)$$

— *диэлектрическая проницаемость*. Из (7.12) следует *физический смысл этой макроскопической постоянной как основного параметра диэлектрика: макроскопическое (среднее) поле в конденсаторе с диэлектриком в ε раз меньше, чем поле в таком же конденсаторе без него.*

7.2. Связь макро- и микроскопических свойств диэлектриков

Ранее нами было использовано представление только о среднем поле \mathbf{E} , действующем в диэлектрике (и включенном в уравнения Максвелла (7.1)). Однако описывать влияние электрического поля непосредственно на источники поляризации на атомно-молекулярном уровне, понимая под этим только действие \mathbf{E} , было бы ошибочным. Действительно, непосредственно на микроскопический атомный (молекулярный) диполь действует суммарное поле

$$\mathbf{E}_{\text{лок}} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2, \quad (7.14)$$

где \mathbf{E} — среднее макроскопическое поле; \mathbf{E}_1 — *поправка Лоренца* (поле, обусловленное воздействием на данную частицу всех удаленных от нее поляризованных частиц (диполей)). Поле \mathbf{E}_2 суммируется из микроскопических полей поляризованных частиц, непосредственно окружающих данный диполь. Будем рассматривать случай тонкой диэлектрической пластинки, толщина которой много меньше поперечных размеров. Для образцов такой формы однородное поле создает однородную поляризацию (рис. 7.1).

Поле \mathbf{E} можно определить с помощью (7.10)

$$E = \frac{P}{\varepsilon_0 \chi} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}. \quad (7.15)$$

Для вычисления \mathbf{E}_1 Г. А. Лоренц (1878 г.) предложил такой прием. Представим себе, что частица, для которой рассчитывается $\mathbf{E}_{\text{лок}}$, окружена сферой радиуса r . Радиус сферы таков, чтобы можно было учесть дискретно (суммированием) воздействие полей ближайших соседей. Находящиеся вне сферы заряды должны быть удалены настолько, чтобы их влияние можно было учитывать как воздействие непрерывно поляризованной среды.

Предположим, что все заряды из сферы Лоренца удалены. На поверхности полой сферы будет существовать поляризационный заряд, вызванный действием поля \mathbf{E} (рис. 7.4). Пусть dq — заряд на элементарной площадке dS . Выбираем элементарную поверхность в виде кольца на сфере под углом θ к полю \mathbf{E} . Тогда вклад в поле в центре полости от полей поляризационных зарядов, расположенных на сфере, может быть рассчитан с помощью закона Кулона:

$$dE_1 = \frac{dq}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \cos \theta. \quad (7.16)$$

В соотношении (7.16) $\cos \theta$ появляется потому, что таково распределение поляризационных зарядов на сфере. С другой стороны,

$$dq = \sigma_{\text{пол}} dS. \quad (7.17)$$

Связь между поляризационными зарядами и модулем вектора поляризации задается, в частности, ранее полученным соотношением (7.6), однако более общее выражение имеет вид

$$\sigma_{\text{пол}} = (\mathbf{P}, \mathbf{n}) = P \cos \theta, \quad (7.18)$$

где \mathbf{n} — нормаль к поверхности, на которой образуются поляризационные заряды, θ — угол между векторами \mathbf{n} и \mathbf{P} . Действительно,

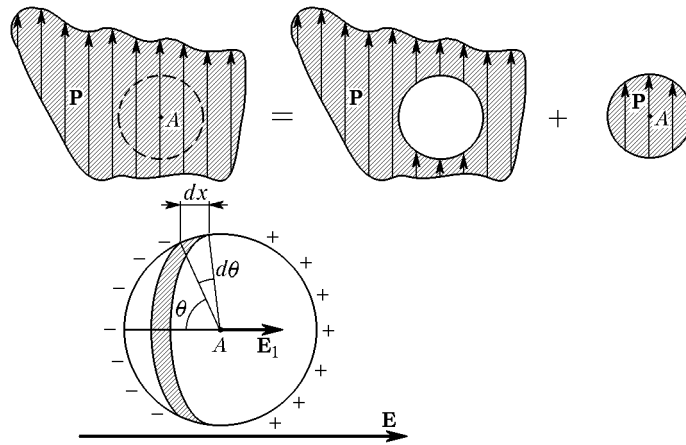


Рис. 7.4. К расчету локального поля

число поляризационных зарядов на некоторой поверхности будет максимально, если вектор $\mathbf{P} \parallel \mathbf{n}$, и равно нулю, если эти векторы ортогональны (нет проекции вектора \mathbf{P} на вектор \mathbf{n}). Подставляя (7.18) в (7.17), имеем:

$$dq = P \cos \theta dS. \quad (7.19)$$

Из рис. 7.4 следует, что элемент поверхности может быть представлен в виде

$$dS = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta. \quad (7.20)$$

Подставляя (7.19) и (7.20) в (7.16) и интегрируя, получим:

$$E_1 = \frac{P}{4\pi\epsilon_0 r^2} 2\pi r^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (7.21)$$

Следовательно, поляризованная диэлектрическая среда, находящаяся вне сферы Лоренца, создает в центре этой сферы поле

$E_1 = P/3\varepsilon_0$. Тогда локальное поле в приближении Лоренца будет иметь вид

$$E_{\text{лок}} = E + \frac{P}{3\varepsilon_0} + E_2. \quad (7.22)$$

Поле E_2 , связанное с диполями в ближайшей окрестности точки A (рис. 7.4), зависит от структуры диэлектрика. Рассматривая кристаллы кубической структуры или аморфные диэлектрики, с помощью соотношения (7.3) можно сделать заключение, что в силу высокой симметрии расположения диполей в окрестности точки A их электрические поля в этой точке (в центре сферы) компенсируются, в результате чего для этих случаев можно записать:

$$E_2 = 0. \quad (7.23)$$

Из (7.22) окончательно получаем:

$$\begin{aligned} E_{\text{лок}} &= E + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)} + \frac{P}{3\varepsilon_0} = \\ &= \frac{P}{\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\varepsilon - 1} + \frac{1}{3} \right) = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \frac{P}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \end{aligned} \quad (7.24)$$

Отсюда следует, что поле Лоренца превосходит среднее макроскопическое поле E в $(\varepsilon + 2)/3$ раза. В жидких или твердых диэлектриках плотная поляризованная среда увеличивает действующее на частицы локальное поле. Однако для газов, благодаря низкой, по сравнению с твердыми телами, плотности поляризованных частиц, выполняется $\varepsilon \approx 1$, и $E_{\text{лок}} \approx E$.

Если в кристалле (или в другом диэлектрике) существует несколько (k) механизмов поляризации, то общую поляризацию можно записать в виде суммы:

$$P = \sum_k n_k \alpha_k E_{\text{лок}}. \quad (7.25)$$

где n_k — концентрация частиц k -го механизма поляризации, α_k — поляризуемость частиц каждого типа. Подставляя (7.25) в (7.24), получаем важное соотношение:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_k n_k \alpha_k, \quad (7.26)$$

называемое *уравнением Клаузиуса–Мосотти–Лоренца*. Это соотношение связывает между собой макроскопические и микроскопические материальные параметры диэлектрика и позволяет сделать обоснованные оценки.

7.3. Механизмы поляризации диэлектриков

Макроскопические представления о механизмах поляризации сводятся к нескольким модельным представлениям о возможных процессах возникновения электрического момента в диэлектриках.

В поляризации могут участвовать многие частицы:

- 1) электроны;
- 2) ионы;
- 3) диполи (полярные молекулы или молекулярные группы — радикалы), изменяющие свою ориентацию в приложенном поле;

4) другие заряженные или полярные группы в диэлектриках («макродиполи»). Последние возникают в окрестности заряженных дефектов кристаллической структуры, а также на границе зерен гетерогенных диэлектриков.

Появление индуцированного электрического дипольного момента может происходить посредством нескольких механизмов поляризации.

Если частицы закреплены жесткими «пружинками», то внешнее поле может привести к малым отклонениям этих частиц от равновесного неполяризованного состояния. Однако если в такой поляризации участвуют все атомы диэлектрика, то даже небольшие упругие смещения приводят к значительному интегральному вкладу в диэлектрическую поляризацию. Будем называть такую поляризацию *упругой*, или *деформационной*, или *поляризацией смещения*. После выключения поля смещенная система зарядов в случае упругой поляризации возвращается в основное состояние за время 10^{-13} – 10^{-17} с, и электрический момент исчезает. Большая жесткость расположения частиц, участвующих в упругой поляризации, приводит к тому, что внешние воздействия (температура, давление) мало влияют на поляризуемость и диэлектрическую проницаемость.

При иных механизмах поляризации значительная температурная зависимость является обязательной. Основной причиной является сравнительно слабая связь частиц. Например, в жидкостях и газах слабо связаны молекулы, электроны в атомах и молекулах связаны сильно. Поэтому в жидкостях и газах только полярные молекулы-диполи будут приводить к сильной температурной зависимости поляризации. Приложенное поле в случае слабой связи приводит к асимметрии в распределении перемещающихся зарядов (или в ориентации диполей), вследствие чего должна происходить поляризация. Этот механизм поляризации называется *прыжковым* (*тепловым*; *релаксационным*). Он является более медленным по сравнению с упругой поляризацией. Время релаксации — 10^{-2} – 10^{-10} с.

Перемещение электронов и ионов при тепловых прыжках происходит на расстояние 1–10 Å, т. е. много больше, чем при упру-

гой поляризации. Однако перемещаются обычно лишь некоторые (обычно примесные), частицы, концентрация которых относительно невелика. Интересно, что расстояние, на которое перемещаются частицы при прыжковой поляризации, в отличие от упругой, не зависит от величины электрического поля, а определяется особенностями структуры (распределением дефектов и ловушек в структуре для твердых диэлектриков). Тем не менее, возникающий при прыжковой поляризации дипольный момент в первом приближении пропорционален напряженности электрического поля E , поскольку от нее зависит концентрация избыточно переместившихся зарядов.

Ясно, что упругая поляризация характерна, прежде всего, для однородных диэлектриков с отсутствием дефектов строения, например, кристаллов с идеальной решеткой. Напротив, для гетерогенных диэлектриков, а также для диэлектриков, имеющих различные нарушения строения, возможно возникновение тепловой поляризации.

Будем рассматривать основные механизмы поляризации, характерные для идеальных кристаллических диэлектриков. Их три: *электронная, ионная и ориентационная.*

7.4. Электронная упругая поляризация

Рассмотрим сначала поляризацию, связанную со смещением электронов относительно ядер атомов, составляющих кристалл. Преобладающий вклад в эту поляризацию дают лишь относительно слабо связанные валентные электроны, находящиеся на внешних оболочках. Электронные смещения малоинерционны и при выключении поля система возвращается в исходное состояние за время релаксации $\tau_{эл} \approx 10^{-16} - 10^{-17}$ с.

Рассчитаем величину электронной поляризуемости, индуцируемой в атоме водорода при действии электрического поля. Используем модель Бора. Тогда атом водорода имеет такие параметры: $|q_e| = |q_p| = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $r_{ат} = 0,53 \text{ \AA} = 0,53 \cdot 10^{-10}$ м, внутриатомное поле $E_r = 5 \cdot 10^{11}$ В/м.

В электрическом поле $E_{лок} \ll E_r$ электронная оболочка атома смещается (рис. 7.5). Тогда возникает электрический дипольный момент атома:

$$p = \alpha E_{лок} = qx. \quad (7.27)$$

Равновесие системы протон–электрон при воздействии $E_{лок}$ обеспечивается равенством возмущающей силы, действующей на систему зарядов со стороны электрического поля, и возвращающей квазиупругой силы, которая, как предполагается, пропорциональна смещению x :

$$f_{возвр}(E_{лок}) = qE_{лок} = cx. \quad (7.28)$$

Из сравнения (7.27) и (7.28) следует, что

$$\alpha = q^2/c, \quad (7.29)$$

где q — заряд электрона, α — поляризуемость, c — квазиупругая константа.

Из рис. 7.5 следует, что

$$f_{\text{возвр}} = f \sin \theta, \quad (7.30)$$

где f — сила Кулона:

$$f = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0(r^2 + x^2)}, \quad (7.31)$$

$$\sin \theta = \frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}}. \quad (7.32)$$

В (7.31) и (7.32) r — радиус электронной орбиты.

Тогда, подставляя (7.32) и (7.31) в (7.30), с помощью (7.28) получим:

$$\frac{q^2 x}{4\pi\varepsilon_0(r^2 + x^2)^{3/2}} = cx. \quad (7.33)$$

Вследствие того, что $E_{\text{лок}} \ll E_r$, выполняется неравенство $x \ll r$ и, тем более, $x^2 \ll r^2$. Благодаря этому (7.33) упрощается:

$$c = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}. \quad (7.34)$$

Тогда в рамках классической модели получаем:

$$\alpha_{\text{эл}} = 4\pi\varepsilon_0 r^3 = 4\pi\varepsilon_0 \alpha'_{\text{эл}}, \quad (7.35)$$

где $\alpha_{\text{эл}}$ — электронная поляризуемость и принято обозначение: $\alpha'_{\text{эл}} = r^3$. (В действительности, из точного квантовомеханического расчета следует, что $\alpha_{\text{эл}} = 18\pi\varepsilon_0 r^3$. Действительно, электрон не локализован, а «размыт» вокруг ядра. Более отдаленные области электронного облака связаны с ядром слабее и существенно увеличивают поляризуемость).

Из (7.35) следует, что $\alpha_{\text{эл}} \sim r^3$. Следовательно, поляризуемость при упругой электронной поляризации фактически

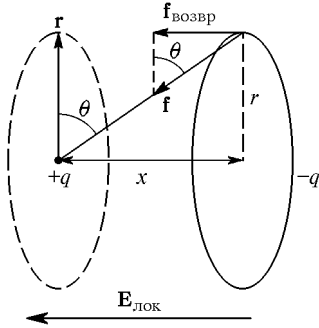


Рис. 7.5. Электронная упругая поляризация на примере атома водорода (масштаб деформаций условный)

пропорциональна объему атома или иона и имеет порядок величины $\sim 10^{-30} \text{ м}^3$.

Отсюда следуют выводы.

1. Поляризуемость должна возрастать при увеличении атомного номера элемента в таблице Менделеева вдоль столбца. Например, для атомов галогенов F, Cl, Br, I выполняется $\alpha'_{\text{эл}} = (0,4; 2,4; 3,6; 5,8) \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$.

2. При увеличении атомного номера вдоль строки $\alpha_{\text{эл}}$ может как увеличиваться, так и убывать, в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или эффект увеличения зарядов ядер, приводящей иногда к уменьшению радиуса атома.

3. Поляризуемость положительных ионов меньше, чем отрицательных, и меньше, чем у нейтральных атомов с подобной же электронной оболочкой. Так, в ряду O^{2-} , F^- , Ne, Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} величина $\alpha'_{\text{эл}}$ сильно понижается. Во всех этих ионах электронная оболочка подобна оболочке Ne: s^2p^6 . Но радиус этой оболочки систематически уменьшается, т. к. заряд ядра последовательно увеличивается на единицу, и притяжение электронов к ядру увеличивается. Поэтому $\alpha'_{\text{эл}}$ уменьшается в этом ряду более чем на порядок: от $2,4 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для O^{2-} до $0,16 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$ для Si^{4+} .

В веществах с анизотропной структурой электронная поляризация представляет собой сложное явление, при котором в электрическом поле деформируются различного типа электронные орбиты, связанные как с полем ядра, так и друг с другом. Тем не менее, предположение о сферической симметрии зарядов является хорошим приближением структуры s^2p^6 электронных оболочек инертных газов. Оболочки инертных газов воспроизводятся при образовании большинства ионов, так что предположение о сферической симметрии может служить основанием для оценочных расчетов поляризуемости.

Диэлектрическая проницаемость вещества определяется не только поляризуемостью, но и концентрацией атомов или ионов в единице объема диэлектрика.

Принимая во внимание, что для газов $E \approx E_{\text{лок}}$, из (7.24), (7.25) и (7.22) получим, что должно выполняться

$$\varepsilon_{\text{эл}} = n^2 = 1 + \chi = 4\pi\alpha'_{\text{эл}}n_{\text{эл}}, \quad (7.36)$$

где n — показатель преломления. Поскольку $\alpha'_{\text{эл}} = r^3$, то, учитывая, что $r \approx 1 \text{ \AA} (10^{-10} \text{ м})$, получим: $\alpha'_{\text{эл}} \approx 10^{-30} \text{ м}^3$. Концентрация молекул в газе $n_{\text{эл}} \approx 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ (число Лошмидта). Тогда для газов $\varepsilon_{\text{эл}} \approx 1 + 12\pi \cdot 10^{-5} \approx 1,0004$. Сравним с известными значениями: $\varepsilon(\text{O}_2) = 1,00055$; $\varepsilon(\text{H}_2) = 1,00024$; $\varepsilon(\text{N}_2) = 1,00058$.

Оценкой электрического момента единицы объема диэлектрика может служить отношение $\alpha'_{\text{эл}}/r^3$, которое равно 1 лишь для простейшей модели атома водорода. Для большинства атомов и ионов отношение $\alpha'_{\text{эл}}/r^3$ отличается от единицы. Например, для ионов Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} $\alpha'_{\text{эл}}/r^3 < 1$, для ионов O^{2-} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , Ce^{4+} , напротив, выполняется: $\alpha'_{\text{эл}}/r^3 > 1$. Исследования показывают, что $\varepsilon_{\text{эл}} = n^2 = \varepsilon_{\text{опт}}$ в кристаллах, содержащих 4 последних иона, обычно заметно превышают $\varepsilon_{\text{опт}}$ других кристаллов. Данное обстоятельство используется, например, для получения планарных световодов, в которых с целью изменения показателя преломления в поверхностном слое стекол или кристаллов проводится диффузия ионами Ti^{4+} .

Рассмотрим взаимодействие электромагнитных волн с диэлектриком, состоящим из атомов одного сорта с примитивной кубической решеткой. В этом случае такое взаимодействие сводится к электронной поляризации атомов под действием переменного электрического поля волны (магнитная составляющая волны с диэлектриком не взаимодействует). Если силы, удерживающие электрон в атоме, таковы, что его колебания происходят по гармоническому закону, то в классическом приближении уравнение движения можно записать так:

$$m_0 \ddot{x} + cx = eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t), \quad (7.37)$$

где m_0 и e — масса и заряд электрона, c — квазиупругая постоянная, ω — частота колебаний электромагнитной волны. Решение дифференциального уравнения (7.37) состоит из общего и частного решений. Общее решение имеет вид:

$$x_1 = A \exp(i\omega_0 t), \quad (7.38)$$

где $\omega_0 = \sqrt{c/m_0}$ — частота обращения электрона по атомной орбите (в классическом представлении).

Среднее смещение электрона \bar{x} для статического случая можно найти, используя (7.37) и представление о квазиупругой силе, удерживающей электрон в атоме:

$$c\bar{x} = eE_{\text{лок}} = m_0\omega_0^2\bar{x}. \quad (7.39)$$

Из (7.39) следует, что:

$$\bar{x} = \frac{eE_{\text{лок}}}{m_0\omega_0^2}. \quad (7.40)$$

Отсюда для электронной поляризации в статическом поле получаем *статическую поляризуемость* (ср. с (7.35)):

$$\bar{\alpha}_{\text{эл}} = \frac{p}{E_{\text{лок}}} = \frac{e\bar{x}}{E_{\text{лок}}} = \frac{e^2}{m_0\omega_0^2} = \frac{e^2}{c} = 4\pi\varepsilon_0 r^3. \quad (7.41)$$

Частное решение имеет вид

$$x_2 = B \exp(i\omega t). \quad (7.42)$$

Подставляя (7.42) в (7.37), получим:

$$x_2 = \frac{eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t)}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (7.43)$$

При $t \rightarrow \infty$ $x = x_1 + x_2 \rightarrow x = x_2$, поскольку движение электрона будет происходить под действием вынуждающей силы. Тогда динамическая электронная поляризуемость будет иметь вид

$$\tilde{\alpha}_{\text{эл}} = \frac{e^2/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.44)$$

Подставляя (7.44) в соотношение Клаузиуса–Мосотти–Лоренца (7.26), имеем:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\varepsilon_{\text{эл}} - 1}{\varepsilon_{\text{эл}} + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} n_{\text{эл}} \frac{e^2/m_0}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\varepsilon_l}{1 - (\omega/\omega_0)^2}, \quad (7.45)$$

где

$$\varepsilon_l = \frac{e^2 n_{\text{эл}}}{\varepsilon_0 m_0 \omega_0^2} \quad (7.46)$$

— *электрическая сила осциллятора.*

Формула (7.45) позволяет оценить частотную зависимость $\varepsilon_{\text{эл}} = \varepsilon_{\infty} = n^2$ в ультрафиолетовой области спектра для газов и кубических диэлектриков с электронной поляризацией.

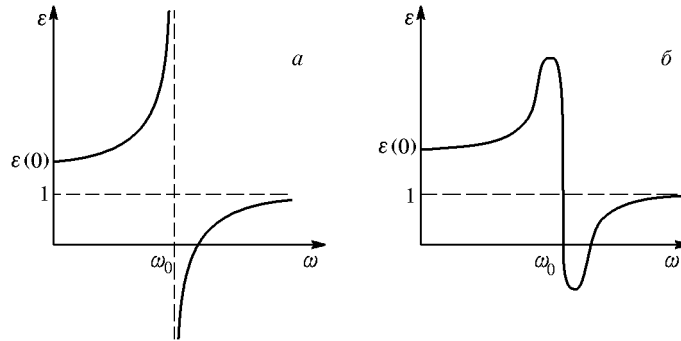


Рис. 7.6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрика с электронной поляризацией в окрестности частоты фундаментальной дисперсии в ультрафиолетовой области спектра. Случай *a* — без учета, *b* — с учетом затухания электромагнитных волн в диэлектрике

Частотная зависимость, определяемая соотношением (7.45), показана на рис. 7.6.

Согласно (7.45), $\varepsilon_{\text{эл}}$ должна устремляться в бесконечность при частоте падающей на кристалл электромагнитной волны $\omega \rightarrow \omega_0$ (частота фундаментальной дисперсии в УФ диапазоне). Однако всегда существует поглощение электромагнитных волн, благодаря чему реальная дисперсионная зависимость $\varepsilon = f(\omega)$ ближе к случаю рис. 7.6б. На частотах, много больших, чем ω_0 , диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{эл}}$ и, следовательно, показатель преломления, стремятся к постоянному значению, равному 1, что соответствует отсутствию преломления в кристаллах электромагнитных волн рентгеновского и γ -излучений.

7.5. Поляризация ионных кристаллов

При малом смещении иона под действием электрического поля возникает упругая возвращающая сила, как и в случае электронной поляризации. Однако есть и существенные отличия:

1) этот вид поляризации не является универсальным и возникает лишь в кристаллах с ионным характером связи;

2) характерные значения собственных частот колебаний ионных кристаллов, определяющие время установления поляризации этого типа, — 10^{13} – 10^{14} с $^{-1}$.

Следовательно, дисперсия диэлектрической проницаемости, связанной с ионной поляризацией $\varepsilon_{\text{ион}}$, должна происходить в области инфракрасных частот электромагнитных волн.

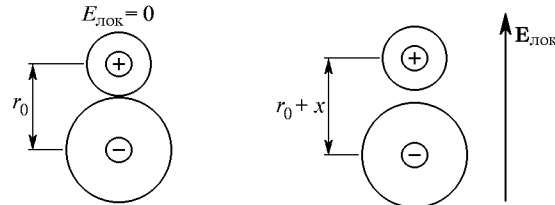


Рис. 7.7. Взаимодействие ионов с электрическим полем

Рассмотрим взаимодействие ионов с электрическим полем (рис. 7.7). Кривая потенциальной энергии имеет вид

$$U(r) = \frac{D}{r^n} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}. \quad (7.47)$$

Постоянную отталкивания D следует определить из условия минимума функции $U(r)$:

$$D = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0}, \quad (7.48)$$

следовательно,

$$U(r) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0 r^n} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r}, \quad (7.49)$$

где r_0 — равновесное расстояние между ионами.

Предположим, что смещение x из положения равновесия под действием $E_{\text{лок}}$ мало, что позволяет использовать параболический закон изменения $U(r)$. Действительно, если для возвращающей силы имеет место выражение

$$F_{\text{возвр}} = -cx, \quad (7.50)$$

то $U(x)$ можно получить, интегрируя (7.50):

$$U(x) = \int cx \, dx = \frac{cx^2}{2}. \quad (7.51)$$

Соотношение (7.51) действительно только в гармоническом приближении. Так же, как и при расчете электронной поляризуемости, можем записать соотношения:

$$c_{\text{ион}}x = eE_{\text{лок}}, \quad (7.52)$$

$$ex = \alpha_{\text{ион}}E_{\text{лок}}, \quad (7.53)$$

отсюда следует

$$\alpha_{\text{ион}} = e^2/c_{\text{ион}}. \quad (7.54)$$

Изменение энергии при упругой деформации системы ионов (рис. 7.7) составляет:

$$U(r_0 + x) - U(r_0) = \int_0^x c_{\text{ион}}x' \, dx' = \frac{c_{\text{ион}}x^2}{2}. \quad (7.55)$$

Тогда, дважды дифференцируя (7.55), получим:

$$c_{\text{ион}} = \frac{\partial^2 U(r_0 + x)}{\partial x^2}. \quad (7.56)$$

Для случая, изображенного на рис. 7.7, используя (7.49), запишем:

$$U(r_0 + x) = \frac{e^2 r_0^{n-1}}{4\pi n \varepsilon_0 (r_0 + x)^n} - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 (r_0 + x)}. \quad (7.57)$$

Учитывая члены $\sim (x/r_0)^2$, и дважды дифференцируя (7.57), получим:

$$c_{\text{ион}} = U''(r_0 + x)|_{x \rightarrow 0} = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_0^3} (n-1). \quad (7.58)$$

Подставляя (7.58) в (7.54), получим окончательно для *статической ионной поляризуемости*:

$$\alpha_{\text{ион}} = \frac{4\pi\varepsilon_0 r_0^3}{n-1} \approx \frac{4\pi\varepsilon_0 (r_+ + r_-)^3}{n-1}, \quad (7.59)$$

где r_+ и r_- — радиусы положительного и отрицательного ионов. Величина n показателя степени в потенциале отталкивания составляет обычно 9–12.

7.6. Взаимодействие электромагнитных волн с ионными кристаллами

Известно, что диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов значительно превышает квадрат показателя преломления n^2 , что говорит о существовании, помимо электронного, еще и ионного механизма поляризации.

Рассмотрим некоторые особенности динамического взаимодействия электромагнитных волн с ионными кристаллами. Для простоты ограничимся взаимодействием только ближайших атомных плоскостей, содержащих ионы разной массы (рис. 7.6), и пусть эти ионы имеют разноименные заряды. Представим, что на них

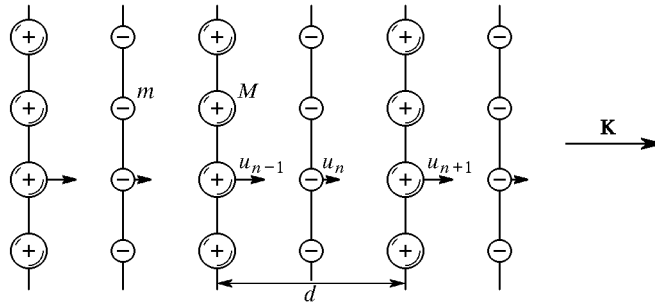


Рис. 7.8. Кристаллическая структура ионного кристалла с двумя атомами в базисе. Атомы показаны в несмещенных позициях

действует поле $E = E_0 \exp(i\omega t)$. Запишем уравнения движения в предположении, что каждая плоскость взаимодействует только с ближайшей к ней, и силовые постоянные β одинаковы для пар ближайших плоскостей. В соответствии с рис. 7.8 можно записать:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) - eE, \\ M \frac{d^2 u_{n+1}}{dt^2} &= \beta(u_{n+2} + u_n - 2u_{n+1}) + eE. \end{aligned} \quad (7.60)$$

Решения этих уравнений будем искать в виде плоских бегущих волн с различными амплитудами для разных плоскостей:

$$\begin{aligned} u_n &= \xi \exp(i(nKa + \omega t)), \\ u_{n+1} &= \eta \exp(i((n+1)Ka + \omega t)). \end{aligned} \quad (7.61)$$

Подставляя решения (7.61) в уравнения (7.60) и сокращая временной экспоненциальный множитель, получим систему алгебраических характеристических уравнений:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \xi &= \beta \eta (\exp(iKa) + \exp(-iKa)) - 2\beta \xi - eE_0, \\ -\omega^2 M \eta &= \beta \xi (\exp(iKa) + \exp(-iKa)) - 2\beta \eta + eE_0. \end{aligned} \quad (7.62)$$

Будем рассматривать длинноволновую область спектра вблизи центра зоны Бриллюэна ($K \rightarrow 0$). Тогда уравнения движения плоскостей (7.62) упрощаются:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m \xi &= 2\beta(\eta - \xi) - eE_0, \\ -\omega^2 M \eta &= -2\beta(\eta - \xi) + eE_0. \end{aligned} \quad (7.63)$$

Рассмотрим оптическое колебание и введем обозначение $x = \eta - \xi$. Вычитая второе из уравнений (7.63) из первого, получим:

$$\mu \omega^2 x - 2\beta x = -eE_0, \quad (7.64)$$

где $\mu = mM/(m+M)$ — приведенная масса. Уравнение (7.64) можно представить так:

$$(\omega^2 - \omega_0^2)x = -\frac{eE_0}{\mu}, \quad (7.65)$$

поскольку $\omega_0 = \sqrt{2\beta/\mu}$ — собственная частота колебаний оптического фона. Из (7.65) следует, что относительное смещение плоскостей составляет величину:

$$x = \eta - \xi = \frac{eE_0/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.66)$$

Из (7.66) получаем, что при $\omega \rightarrow \omega_0$ будет наблюдаться резонанс. Используя результат (7.66), для ионного вклада в поляризацию можно получить:

$$P^{\text{ион}} = nex = ne(\eta - \xi) = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2} E_0. \quad (7.67)$$

Общая поляризация состоит из электронной и ионной компонент:

$$P(\omega) = P^{\text{ион}}(\omega) + P(\infty), \quad (7.68)$$

где $P(\infty)$ — электронная поляризация на оптических частотах. Значком ∞ отмечается, что оптические частоты, на которых производятся измерения $\varepsilon_e = \varepsilon_\infty$, много больше характерных частот колебаний ионов. Пользуясь (7.10) и (7.13), запишем (7.68) так:

$$(\varepsilon(\omega) - 1)E_0 = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}E_0 + (\varepsilon_\infty - 1)E_0. \quad (7.69)$$

Из (7.69) легко получить:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (7.70)$$

Вычислим, пользуясь (7.70), статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(0)$ на низких ($\omega \rightarrow 0$) частотах:

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2} = \varepsilon_\infty + \frac{ne^2}{2\beta}. \quad (7.71)$$

Соотношение (7.71) представляет собой хотя и промежуточный, но важный результат, позволяя вычислить низкочастотную диэлектрическую проницаемость ионных кристаллов. Взяв величину ne^2/μ из (7.71) и подставляя ее в (7.70), получим окончательное соотношение для определения частотного поведения *диэлектрической проницаемости ионных кристаллов*:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2}. \quad (7.72)$$

Электромагнитное поле фотонов инфракрасного диапазона взаимодействует именно с длинноволновыми оптическими колебаниями (фононами) ионного кристалла. Известно, что в процессе взаимодействия частиц должны выполняться законы сохранения импульса и энергии. В целом для эффективного взаимодействия необходимо выполнение ряда условий:

- 1) $\lambda_{\text{фот}} = \lambda_{\text{фон}}$ (следствие закона сохранения импульса);
- 2) $\omega_{\text{фон}} = \omega_{\text{фот}}$ (следствие закона сохранения энергии);
- 3) фононы должны быть «оптически активными», т. е. при движении ионов в данном колебании должен возникать дипольный момент.

Диапазон частот колебаний кристаллической решетки охватывает область $0-10^{13}$ Гц. Используя второе условие и максимальную

частоту фононов, вычислим длину волны фотона, который мог бы взаимодействовать с фононами:

$$\lambda^{\text{фот}} = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{10^{13}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ м.} \quad (7.73)$$

Отсюда следует, что:

$$\lambda^{\text{фот}} \gg \lambda_{\text{min}}^{\text{фон}} = 2a, \quad (7.74)$$

где a — параметр кристаллической решетки. Поэтому удовлетворение первого условия ($k_{\text{фот}} = K_{\text{фон}}$) возможно только для длинноволновых фононов, что соответствует центру зоны Бриллюэна.

Характер дисперсии электромагнитных волн в окрестности ω_0 показан на рис. 7.9. Как следует из (7.72), существуют нуль и полюс диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ в окрестности ω_0 . Можно

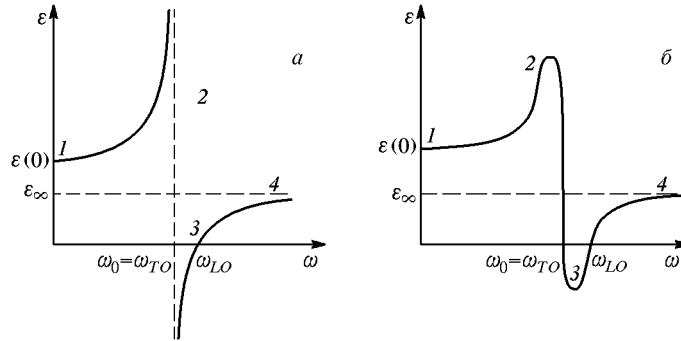


Рис. 7.9. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости диэлектрика с электронной и ионной поляризацией в окрестности частоты дисперсии в инфракрасной области спектра. Случай a — без учета, b — с учетом затухания электромагнитных волн в диэлектрике

доказать, что диэлектрическая проницаемость обращается в бесконечность при совпадении частоты электромагнитной волны с частотой поперечного оптического (TO) фонона, а обращение диэлектрической проницаемости в нуль соответствует продольному оптическому (LO) фонону. Если на кристалл действует электромагнитное поле с $\omega < \omega_{TO}$ (участок 1), то электрическая поляризация определяется электронным и ионным механизмами. При переходе на участок 2 диэлектрическая проницаемость стремится к максимальному значению, и при частоте внешнего поля, близкой к собственной частоте поперечного оптического фонона ω_{TO} , происходит превращение одной волны в другую: фотон поглощается кристаллом, возбуждая фонон. Можно сказать, что на участке 2 нет четкого различия между фотоном и фононом, и говорят о появлении новой квазичастицы — *поляритона*. За счет ангармонизма

TO -фонон рассеивается, возбуждая акустические фононы — кристалл нагревается.

В окрестности частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ (участок \mathcal{B}) ионный кристалл практически не пропускает электромагнитные волны. Действительно, при отрицательном значении диэлектрической проницаемости волновой вектор электромагнитной волны в кристалле становится мнимым, что соответствует случаю сильного затухания. Иначе говоря, этот диапазон частот является запрещенным для распространения электромагнитных волн в таком кристалле. Действительно, для волнового вектора электромагнитных волн в кристаллах выполняется:

$$k = \frac{\omega}{c_{\text{ср}}} = \frac{\omega n}{c} = \frac{\omega \sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}, \quad (7.75)$$

где n — показатель преломления, c — скорость света в вакууме, $c_{\text{ср}}$ — фазовая скорость электромагнитной волны в кристаллической среде. Поскольку для указанного диапазона частот $\varepsilon(\omega) < 0$, то, принимая, что волна является плоской, можем записать:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \exp(i(\omega t + kx)) = \mathbf{E}_0 \exp\left(i\omega \left(t + \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)}}{c}x\right)\right) = \\ &= \mathbf{E}_0 \exp\left(-\frac{\sqrt{|\varepsilon(\omega)|}}{c}x\omega\right) \exp(i\omega t) = \mathbf{E}(x) \exp(i\omega t). \end{aligned} \quad (7.76)$$

Видно, что волна имеет множитель экспоненциального затухания, причем амплитуда уменьшается в e раз на глубине $x = 1/|k|$.

При частоте электромагнитной волны, равной частоте продольного оптического фонона $\omega = \omega_{LO}$, выполняется $\varepsilon(\omega) = 0$. На участке $\mathcal{4}$ рис. 7.9 частота электромагнитной волны столь велика, что колебания ионов не успевают следовать изменениям электрического поля волны, благодаря чему происходит «выключение» ионной поляризации. На этом участке диэлектрическая проницаемость соответствует оптическому диапазону: $\varepsilon = n^2$, поглощения света на этом участке не наблюдается.

Преобразуем (7.72) при условиях $\omega = \omega_{LO}$, $\omega_0 = \omega_{TO}$, $\varepsilon(\omega) \rightarrow 0$:

$$0 = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_{\infty}}{1 - (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2}, \quad (7.77)$$

и получим соотношение *Лиддена–Сакса–Теллера*

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (7.78)$$

Для ряда ионных и ионно-ковалентных кристаллов соотношение (7.78) выполняется достаточно хорошо (табл. 7.1).

Как известно, нейтронографические исследования позволяют установить вид закона дисперсии для фононов. Близкое к единице значение отношения $\varepsilon(0)/\varepsilon_\infty$ для арсенида галлия указывает на малую ионность данного соединения.

Таблица 7.1. Сравнение данных нейтронографических и диэлектрических исследований в ионных кристаллах

Метод	NaI	KBr	GaAs
$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}$ (нейтронография)	1,44	1,39	1,07
$\sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}}$	1,45	1,38	1,08

Поскольку $\varepsilon(0) \geq \varepsilon_\infty$, $\omega_{TO} \leq \omega_{LO}$. В некоторых кристаллах типа алмаза при $K \rightarrow 0$ $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$. Это означает, что $\varepsilon(0) \approx \varepsilon_\infty$, т.е. ионный вклад в поляризацию мал. Действительно, для таких важных для практики кристаллов, как Ge, Si, поглощение в инфракрасном диапазоне мало. Данные кристаллы обладают высокими значениями показателя преломления в инфракрасном диапазоне. Сравнивая квадрат показателя преломления и диэлектрическую проницаемость, можно прийти к выводу, что в германии и кремнии поляризация имеет исключительно электронный характер (табл. 7.2). Диэлектрическая проницаемость германия выше, чем у кремния, благодаря большему номеру в таблице Менделеева и, следовательно, большему значению атомного радиуса.

Таблица 7.2. Диэлектрические и оптические свойства германия и кремния

Порядковый номер в таблице Менделеева	Кристалл	ε_∞	n	n^2
6	Алмаз	5,7	2,42	5,9
14	Si	11,7	3,5	12,3
32	Ge	16,5	4,01	16,0

Отметим, что при $\omega_{TO} \rightarrow 0$ $\varepsilon(0) \rightarrow \infty$. Это так называемая *поляризационная катастрофа* — случай, возникающий при фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние.

7.7. Дипольная упругая поляризация

Многие молекулы обладают собственным электрическим моментом, т.е. представляют собой диполи. Пример — несимметричные двухатомные молекулы (HCl). Молекула двуокиси углерода CO₂ имеет линейное расположение атомов: O=C=O, следовательно, ее дипольный момент $p = 0$. Напротив, молекула воды

H_2O благодаря строению имеет постоянный дипольный момент $p = 1,85 \text{ Д}$ (дебай) ($1 \text{ Д} = 1 \text{ e (СГСЭ)} \cdot 1 \text{ \AA} = 3,33 \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Для молекулы NH_3 $p = 1,46 \text{ Д}$.

Упругая дипольная поляризация наблюдается лишь в том случае, когда при вынужденных изменениях направлений ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникает возвращающая сила. Для этого механизма поляризации необходимо, чтобы диполи были более или менее жестко связаны. Упругая дипольная поляризация возможна в твердых диэлектриках и в жидких кристаллах.

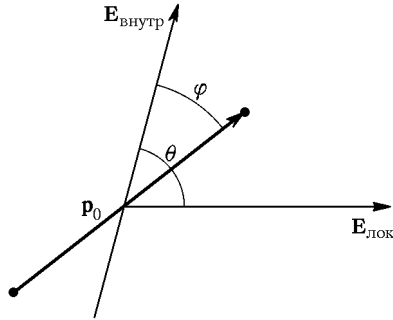


Рис. 7.10. Влияние электрического поля на жестко закрепленный диполь

Пусть диполь \mathbf{p}_0 ориентирован некоторым внутренним электрическим полем (рис. 7.10). Предположим, что образованное внешним полем локальное поле направлено под углом θ к внутреннему полю. Очевидно, что поле $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ приводит к повороту \mathbf{p}_0 на некоторый малый угол φ . Дальнейшему вращению диполя будет препятствовать квазиупругая сила. Пусть $\mathbf{E}_{\text{лок}} \ll \mathbf{E}_{\text{внутр}}$. Предположим, что в результате отклонения диполя \mathbf{p}_0 возникает индуцированный дипольный момент $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{лок}}$. Изменение проекции диполя \mathbf{p}_0 на направление поля происходит в связи с его поворотом от угла θ при $E = 0$ до угла $(\theta - \varphi)$ при $E \neq 0$:

Очевидно, что поле $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ приводит к повороту \mathbf{p}_0 на некоторый малый угол φ . Дальнейшему вращению диполя будет препятствовать квазиупругая сила. Пусть $\mathbf{E}_{\text{лок}} \ll \mathbf{E}_{\text{внутр}}$. Предположим, что в результате отклонения диполя \mathbf{p}_0 возникает индуцированный дипольный момент $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{лок}}$. Изменение проекции диполя \mathbf{p}_0 на направление поля происходит в связи с его поворотом от угла θ при $E = 0$ до угла $(\theta - \varphi)$ при $E \neq 0$:

$$\begin{aligned} p &= p_0 \cos(\theta - \varphi) - p_0 \cos \theta = p_0(\cos \theta \cos \varphi + \sin \theta \sin \varphi - \cos \theta) = \\ &= p_0(\cos \theta(\cos \varphi - 1) + \sin \theta \sin \varphi) = \\ &= p_0 \left(\sin \theta \sin \varphi - \cos \theta \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right), \quad (7.79) \end{aligned}$$

либо, поскольку угол φ мал, то $\sin^2(\varphi/2) \ll \sin \varphi$ и (7.79) можно упростить:

$$p \approx p_0 \sin \theta \sin \varphi. \quad (7.80)$$

Пусть после воздействия электрического поля диполь находится в упругом равновесии. Запишем условие равновесия в виде равенства вращающего и возвращающего моментов:

$$\begin{aligned} M_{\text{вр}} &= M_{\text{возвр}}, \\ [\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_1] &= [\mathbf{r}_2, \mathbf{f}_2], \end{aligned} \quad (7.81)$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор, проведенный из точки вращения в точку приложения силы. Для случая рис. 7.10 получим (q — заряд диполя):

$$\left[\frac{1}{2} \mathbf{d}_0, q \mathbf{E}_{\text{внутр}} \right] = \left[\frac{1}{2} \mathbf{d}_0, q \mathbf{E}_{\text{лок}} \right], \quad (7.82)$$

$$[\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{внутр}}] = [\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{лок}}].$$

Из (7.82) следует, что

$$p_0 E_{\text{внутр}} \sin \varphi = p_0 E_{\text{лок}} \sin (\theta - \varphi). \quad (7.83)$$

При $\mathbf{E}_{\text{лок}} \ll \mathbf{E}_{\text{внутр}}$ получим $\sin (\theta - \varphi) \approx \sin \theta$, тогда из (7.83) следует:

$$\sin \varphi = \frac{E_{\text{лок}}}{E_{\text{внутр}}} \sin \theta. \quad (7.84)$$

Исключим $E_{\text{внутр}}$, пользуясь выражением для энергии диполя:

$$U_0 = -(\mathbf{p}_0, \mathbf{E}_{\text{внутр}}) = -p_0 E_{\text{внутр}} \cos \varphi \approx -p_0 E_{\text{внутр}}. \quad (7.85)$$

Из (7.85) получим:

$$|E_{\text{внутр}}| = \frac{|U_0|}{p_0}. \quad (7.86)$$

Подставляя (7.86) в (7.84) и затем в (7.80), имеем:

$$p = \frac{p_0^2 \sin^2 \theta}{|U_0|} E_{\text{лок}}, \quad (7.87)$$

следовательно, статическая поляризуемость может быть представлена соотношением

$$\alpha_{\text{дип}} = \frac{p_0^2}{|U_0|} \sin^2 \theta. \quad (7.88)$$

Анализ формулы (7.88) показывает, что рассмотренная модель приводит к анизотропии поляризуемости: $\alpha_{\text{дип}} = p_0^2/|U_0|$ при $\mathbf{E}_{\text{лок}} \perp \mathbf{p}_0$, $\alpha_{\text{дип}} = 0$ при $\mathbf{E}_{\text{лок}} \parallel \mathbf{p}_0$.

Если диэлектрик поликристаллический (например, керамика), то диполи расположены хаотически. Усредним выражение (7.88). Очевидно, что вдоль одной из трех произвольно выбранных осей ориентирована $1/3$ часть всех зерен. Направим электрическое поле вдоль этой оси. В этом случае вклад в поляризуемость выбранных зерен равен нулю, напротив, вклад остальных зерен максимален, следовательно,

$$\bar{\alpha}_{\text{дип}} = \frac{2}{3} \frac{p_0^2}{|U_0|}. \quad (7.89)$$

7.8. Температурная зависимость дипольной поляризации

Эта зависимость была исследована П. Дебаем (1912) для объяснения высокой диэлектрической проницаемости воды и других полярных жидкостей. При 300 К на низких частотах для воды $\epsilon \approx 80$, на высоких — $\epsilon_{\infty} = n^2 = 1,77$. Такое различие объясняется запаздыванием переориентации полярных молекул воды при воздействии переменного электрического поля на частотах 10^9 – 10^{10} Гц. Когда $E = 0$, диполи ориентированы хаотически, поляризация отсутствует. Если $E > 0$, часть диполей ориентируется по полю, возникает равновесное термодинамическое состояние. Однако тепловые колебания препятствуют ориентации всех диполей. Чем выше напряженность поля, тем большая часть диполей ориентирована параллельно полю.

В полярных газах поворот диполей происходит свободно. В жидкостях взаимодействие диполей с окружающими молекулами несколько препятствует процессам переориентации, что проявляется как «трение» или «вязкость». В полярных кристаллах возможность переориентации диполей сильно ограничена.

При расчетах дипольной поляризуемости необходимо рассматривать статистические модели.

От величины электрического поля зависит концентрация изменивших свое положение диполей. Поэтому вычислим средний

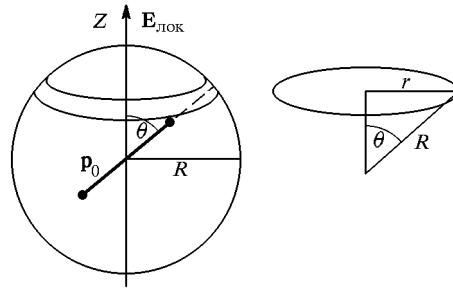


Рис. 7.11. К расчету дипольной поляризации

дипольный момент единицы объема. Рассмотрим сферический объем диэлектрика с произвольным радиусом R , содержащий N диполей. Тогда получим:

$$\mathbf{P} = N \mathbf{p} = \alpha_{\text{дип}} \mathbf{E}_{\text{лок}}, \quad (7.90)$$

$$|\mathbf{p}| = \bar{p} = \frac{\int dP(\theta)}{\int dN(\theta)}, \quad (7.91)$$

где dN — число диполей, направленных под углом θ к $\mathbf{E}_{\text{лок}}$ (рис. 7.11) в единице объема, \bar{p} — проекция среднего дипольного момента на выбранное направление.

Предположим вначале, что $E_{\text{лок}} = 0$, и рассчитаем \bar{p} . Очевидно, что dN пропорционально площади кольца $dS = l dx$, где l — длина окружности и dx — ширина кольца. Тогда имеем:

$$dN = 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = c \sin \theta d\theta. \quad (7.92)$$

где $c = 2\pi R^2$. Действительно, из рис. 7.11 следует, что длина дуги кольца $l = 2\pi r$, при этом $r = R \sin \theta$; $dx = R d\theta$. Проекция изменения дипольного момента на направление электрического поля Z может быть вычислена согласно соотношению:

$$dP = p_0 \cos \theta dN. \quad (7.93)$$

Тогда, подставляя (7.92) и (7.93) в (7.91), получим:

$$\bar{p} = \frac{\int dP}{\int dN} = \frac{\int_0^\pi c p_0 \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi c \sin \theta d\theta} = 0. \quad (7.94)$$

Действительно, в отсутствие электрического поля все диполи должны быть ориентированы хаотически.

Пусть $E_{\text{лок}} \parallel Z > 0$. Тогда потенциальная энергия диполя, находящегося в электрическом поле, может быть вычислена согласно соотношению

$$U = -(\mathbf{p}, \mathbf{E}_{\text{лок}}) = -p_0 E_{\text{лок}} \cos \theta. \quad (7.95)$$

Согласно закону распределения Больцмана вероятность f найти диполь в кольце от θ до $\theta + d\theta$ имеет вид

$$f = \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}} \cos \theta}{k_B T}\right). \quad (7.96)$$

Тогда вместо (7.92) следует записать:

$$dN = c \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}} \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta. \quad (7.97)$$

а вместо (7.93), с учетом (7.96), получим:

$$dP = c p_0 \exp\left(\frac{p_0 E_{\text{лок}} \cos \theta}{k_B T}\right) \cos \theta \sin \theta d\theta. \quad (7.98)$$

В данном случае физический смысл распределения Больцмана (7.96) — это вероятность ориентации молекулы параллельно внешнему электрическому полю при данной температуре T .

Вычислим нормированное значение средней величины проекции дипольного момента на направление электрического поля:

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a). \quad (7.99)$$

где введены обозначения: $a = p_0 E_{\text{лок}} / (k_B T)$, $x = \cos \theta$, $L(a)$ — функция Ланжевена. Общий вид функции Ланжевена показан на

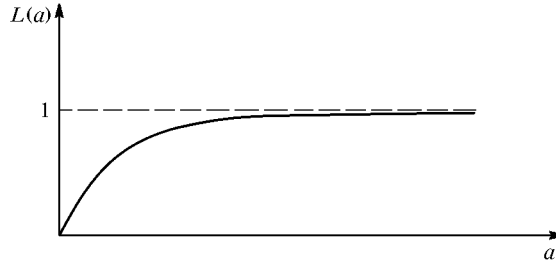


Рис. 7.12. График функции Ланжевена

рис. 7.12. Видно, что при малых значениях аргумента эта функция имеет вид линейной зависимости, при больших наступает насыщение.

Действительно, если поле $E_{\text{лок}}$ мало ($p_0 E_{\text{лок}} \ll k_B T$), то функцию Ланжевена можно разложить в ряд:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots, \quad (7.100)$$

и для малых полей ограничиться первым членом:

$$L(a) \approx \frac{a}{3}. \quad (7.101)$$

Тогда (7.90) примет вид

$$\mathbf{P} = \frac{p_0^2}{3k_B T} \mathbf{E}_{\text{лок}}. \quad (7.102)$$

Отсюда следует явный вид для поляризуемости при дипольной поляризации:

$$\alpha_{\text{дип}} = \frac{p_0^2}{3k_B T}. \quad (7.103)$$

Соотношение (7.102) впервые было получено П. Дебаем. Уменьшение поляризуемости при повышении температуры означает, что

тепловое хаотическое движение молекул препятствует ориентации диполей в электрическом поле. Соотношение (7.103) указывает на сильную температурную зависимость поляризуемости и, как следствие, диэлектрической проницаемости, и может служить признаком, указывающим, наряду с высоким значением диэлектрической проницаемости, на существование в исследованном диэлектрике дипольной (ориентационной) поляризации.

7.9. Диэлектрическая релаксация. Уравнение Дебая

Будем различать «быстрые» и «медленные» поляризационные процессы. Пусть к диэлектрику в момент t_0 приложено поле E_0 (рис. 7.13). В момент приложения напряжения происходит резкий

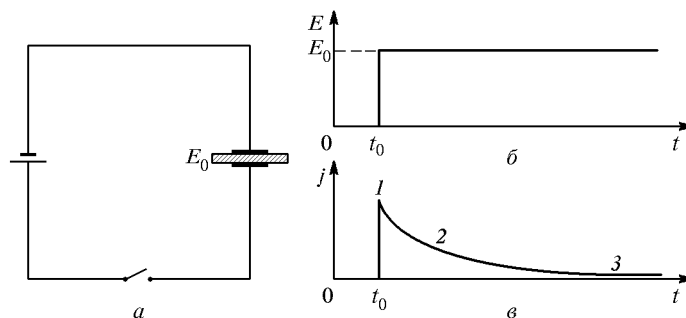


Рис. 7.13. Зависимость плотности тока от времени в диэлектрике с потерями: *a* — схема включения диэлектрика; *б* — зависимость внешнего поля от времени; *в* — зависимость плотности тока от времени

скачок электрического тока, обусловленный установлением «быстрых» типов поляризации и зарядкой емкости-конденсатора (участок 1). К «быстрым» видам поляризации, характерным для идеальных монокристаллов-диэлектриков, можно отнести электронную, ионную и дипольную поляризации.

Затем во многих диэлектриках наблюдается плавное уменьшение тока со временем (участок 2). При этом происходит установление «медленных» типов поляризации. Обычно «быстрые» процессы поляризации представляют собой различные виды упругой, а более медленные — тепловой (релаксационной) поляризации (§7.3). Последние часто определяются реальной дефектной структурой диэлектрика (например, тепловая электронная поляризация связана с наличием точечных дефектов — ловушек — и с перераспределением «свободных» электронов между ними под влиянием электрического поля; аналогичную природу имеет ионная тепловая поляризация) или возникают при слабой связи поляризованных частиц (молекулярных диполей) со структурой диэлек-

трика (дипольная тепловая поляризация, например, характерно проявляет себя в процессе фазового перехода воды «жидкость–твердое тело»).

Через некоторое время ток снижается до постоянного значения, называемого током насыщения (участок 3) и связанного с малой, но конечной проводимостью.

Вообще, термином «релаксация» принято обозначать процесс возвращения в состояние термодинамического равновесия некоторой макроскопической системы, выведенной из такого состояния. При релаксационной поляризации после включения электрического поля ослабляется хаотическое тепловое движение слабо-связанных ионов, электронов, молекулярных диполей: часть из них оказывается закрепленной электрическим полем в позициях, соответствующих поляризованному состоянию. После выключения поля за счет тепловых колебаний решетки хаотическая ориентация диполей постепенно восстанавливается, благодаря чему через некоторое время исчезает поляризованное состояние.

Пусть в постоянном электрическом поле E_0 возникла и установилась поляризация P_0 . Если поле выключить в момент времени

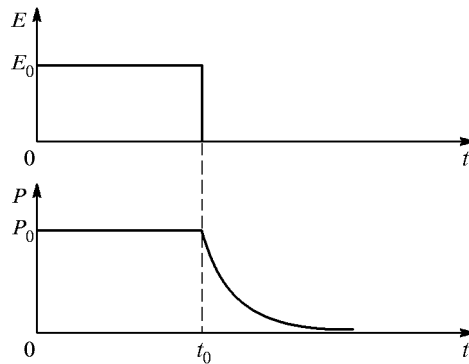


Рис. 7.14. Релаксация поляризации диэлектрика

$t = t_0$, поляризация вследствие релаксационных механизмов будет уменьшаться постепенно (рис. 7.14).

Будем считать, что скорость уменьшения поляризации во времени пропорциональна ее начальному значению:

$$\frac{dP}{dt} \sim -P. \quad (7.104)$$

Это предположение основано на известном из термодинамики положении о том, что скорость приближения системы к равновесию пропорциональна величине отклонения от равновесного состояния.

Тогда можно представить (7.104) явным образом:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}P, \quad (7.105)$$

где τ — *время релаксации*: коэффициент, имеющий размерность времени и зависящий от свойств диэлектрика и температуры.

Решение обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка (7.105) хорошо известно:

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Если к диэлектрику приложено переменное электрическое поле, то изменение поляризации во времени $P(t)$ можно описать уравнением:

$$\frac{dP}{dt} + \frac{1}{\tau}P = gE_0 \exp(i\omega t), \quad (7.106)$$

где g — некоторый коэффициент. Решение (7.106) будем искать в виде:

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) + P_1 \exp(i\omega t). \quad (7.107)$$

Подстановка (7.107) в (7.106) дает:

$$P_1 = \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0. \quad (7.108)$$

Подставляя (7.108) в (7.107), получим:

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) + \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.109)$$

Очевидно, что первый член, описывающий переходный процесс установления поляризации, будет стремиться к нулю при $t \rightarrow \infty$, вследствие чего стационарное решение имеет вид

$$P(t) = P_T(t) = \frac{g\tau}{1 + i\omega\tau} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.110)$$

Суммарная поляризация диэлектрика, помимо рассмотренного «теплового» вклада $P_T(t)$, обязательно будет включать в себя и упругие механизмы поляризации. Рассмотрим наиболее простой случай, когда из упругих типов поляризации диэлектрик имеет только электронную, существование которой обязательно в любом диэлектрике. Используя соотношение (7.10), можно записать

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{P_T + P_{эл}}{\varepsilon_0 E} = \frac{g\tau/\varepsilon_0}{1 + i\omega\tau} + \chi_{эл}, \quad (7.111)$$

где $\chi_{эл} = \varepsilon_\infty - 1$ — диэлектрическая восприимчивость для электронной поляризации. Поэтому диэлектрическую проницаемость (7.111), которая в данном случае является комплексной величиной, представим так:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{g\tau/\varepsilon_0}{1 + i\omega\tau}. \quad (7.112)$$

Неизвестный коэффициент g в соотношении (7.112) можно исключить, если предположить, что нам известна величина $\varepsilon(0)$ — статическая диэлектрическая проницаемость, которая измеряется на низких частотах стандартным методом диэлектрического конденсатора. Тогда из (7.112) следует, что статическая диэлектрическая проницаемость должна иметь вид

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty + \frac{g\tau}{\varepsilon_0}. \quad (7.113)$$

Используя (7.113), представим (7.112) в форме

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}. \quad (7.114)$$

Соотношение (7.114) имеет большое значение в теории релаксации и потерь диэлектриков и было получено П. Дебаем. Оно опи-

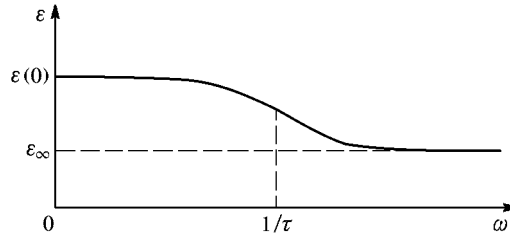


Рис. 7.15. Релаксационный диэлектрический спектр

сывает *дисперсию* (частотную зависимость) *тепловой* (релаксационной) *поляризации*.

Выделим из (7.114) действительную и мнимую части:

$$\varepsilon' = \varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (7.115)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (7.116)$$

Действительная часть (7.115) представляет собой диэлектрическую проницаемость диэлектрика с тепловой поляризацией и дает явный вид дисперсии $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ (релаксационный диэлектрический спектр, рис. 7.15).

Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (7.116) является одной из физических характеристик потерь диэлектрика.

Диэлектрическая проницаемость снижается по мере увеличения частоты, в особенности в частотном диапазоне вблизи $\omega_0 = 1/\tau$. Легко показать, что это значение соответствует перегибу кривой $\varepsilon(\omega)$. Такая дисперсия называется *релаксационной*. Сравнивая характер дисперсии для диэлектрической проницаемости, связанной с упругими типами поляризации (рис. 7.6, 7.9), со спектром рис. 7.15, можно установить существенное различие резонансного и релаксационного спектров. В последнем случае на всех частотах $d\varepsilon/d\omega < 0$, в то время как при резонансной дисперсии $d\varepsilon/d\omega$ меняет знак.

7.10. Диэлектрические потери

Диэлектрические потери представляют собой часть электрической энергии, которая, в конечном счете, затрачивается на нагревание диэлектрика. В отличие от нагревания проводника при протекании тока, диэлектрические потери имеются только в переменном электрическом поле. Обычно проводимость диэлектрика мала даже в сильных полях, поэтому нагревание за счет электропроводности незначительно. Следовательно, под действием переменного поля диэлектрик нагревается гораздо сильнее, чем при той же величине постоянного поля. В зависимости от концентрации примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки и сотни раз при сравнительно малом изменении диэлектрической проницаемости.

Очевидно, что механизмы диэлектрических потерь будут понятными лишь при изучении динамических свойств различных процессов поляризации диэлектриков.

Важной физической характеристикой, непосредственно определяемой из опыта, является тангенс угла диэлектрических потерь. В электротехнике потери, связанные со сдвигом фаз между током и напряжением, обычно определяют углом φ (рис. 7.16). Для диэлектриков обычно выполняется $\varphi \approx \pi/2$, поэтому обычно используют дополнительный угол $\delta = \pi/2 - \varphi$. Тогда из рис. 7.16

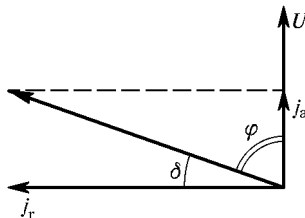


Рис. 7.16. Векторная диаграмма сдвига фаз между током и напряжением

следует, как можно вычислить такую характеристику сдвига фаз, как тангенс угла диэлектрических потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_a}{j_r}, \quad (7.117)$$

т. е. как отношение активной и реактивной компонент тока (отношение тока потерь к току смещения). Естественно, что введение $\operatorname{tg} \delta$ имеет смысл только для переменного электрического поля.

Для исследовательских и расчетных целей обычно используют схемы замещения (рис. 7.17), при этом считают, что сопротивление R , на котором происходит выделение тепла, определяется ди-

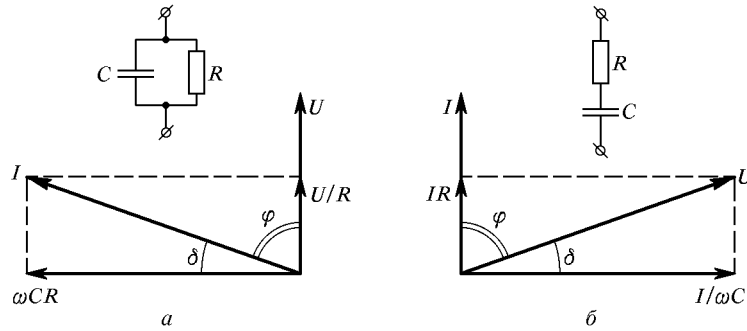


Рис. 7.17. Параллельная и последовательная схема замещения для диэлектрического конденсатора с потерями

электрическими потерями, а конденсатор емкостью C заполнен идеальным диэлектриком. Для обеих схем замещения считается, что сопротивление потерь R одинаково.

Рассмотрим параллельную схему замещения (рис. 7.17а). Для этого случая значение тангенса угла потерь можно определить с помощью формулы

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{1}{\omega CR}. \quad (7.118)$$

В случае последовательного соединения (рис. 7.17б) имеем:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{IR}{I/\omega C} = \omega CR. \quad (7.119)$$

Следовательно, в зависимости от типа схемы замещения, результаты по $\operatorname{tg} \delta$ могут быть значимо разными: для параллельной схемы (7.118) зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты должна быть обратно пропорциональной, при последовательной схеме диэлектрические потери растут с ростом частоты.

Случай, соответствующий соотношению (7.118), очевидно, характеризует потери, обусловленные конечной электропроводностью диэлектрика за счет джоулева тепла (токи утечки). Естественно, что вклад этого механизма уменьшается с ростом частоты. Напротив, последовательная схема замещения (7.119) более точно соответствует собственно диэлектрическим потерям.

Таким образом, выбор той или иной схемы замещения при описании свойств диэлектрика определяется реальными частотными зависимостями $\operatorname{tg} \delta(\omega)$. Во многих диэлектриках имеется и более сложная зависимость $\operatorname{tg} \delta(\omega)$, что говорит о комбинации различных механизмов диэлектрических потерь.

Пусть конденсатор с диэлектриком подключен к источнику переменного напряжения $U_0 \exp(i\omega t)$. Реактивный ток в цепи с емкостью опережает напряжение по фазе на $\pi/2$:

$$\begin{aligned} I_C &= \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = i\omega C U_0 \exp(i\omega t) = \\ &= \omega C U \exp(i\pi/2) = I_0 \exp(i(\omega t + \pi/2)), \end{aligned} \quad (7.120)$$

где Q — заряд конденсатора, $I_0 = \omega C U_0$ — амплитуда силы тока. Через конденсатор может протекать ток проводимости (утечки)

$$I_a = gU, \quad (7.121)$$

где $g = 1/R_a$ — активная проводимость. Тогда полный ток через конденсатор имеет значение

$$I = I_C + I_a = (i\omega C + g)U = i\omega C^* U = i\omega \varepsilon^* C_0 U, \quad (7.122)$$

где C_0 — емкость конденсатора тех же размеров без диэлектрика, и введена комплексная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''. \quad (7.123)$$

Отметим, что иногда в определении (7.123) перед мнимой частью ставят знак «минус».

Следовательно, можно записать (7.122) так:

$$I = i\omega C^* U = \omega \varepsilon'' C_0 U + i\omega \varepsilon' C_0 U = I_a + iI_r. \quad (7.124)$$

Используя (7.122) и определение (7.117), можно вычислить

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{\omega \varepsilon'' C_0 U}{\omega \varepsilon' C_0 U} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (7.125)$$

Из (7.124) следует взаимосвязь между различными характеристиками диэлектрических потерь — $\operatorname{tg} \delta$ и ε'' .

Очевидно, что конечная электропроводность увеличивает параметры ε'' , $\operatorname{tg} \delta$, поскольку они зависят от плотности активного

тока. Пусть отсутствуют медленные механизмы поляризации, т. е. $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$, и ток утечки соответствует току насыщения. В слабых полях выполняется закон Ома, и для плотности активной составляющей тока имеем

$$j_a = \sigma E. \quad (7.126)$$

Плотность реактивной составляющей тока, текущей через конденсатор, вычисляется так:

$$j_r = \frac{I_r}{S} = \frac{\omega CU}{S} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E, \quad (7.127)$$

поскольку имеют место формулы:

$$E = \frac{U}{d}, \quad (7.128)$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty S}{d}, \quad (7.129)$$

где S — площадь плоского конденсатора, d — расстояние между его обкладками.

Тогда, используя определение (7.117) и соотношения (7.126) и (7.127), получим выражение для тангенса потерь и мнимой части диэлектрической проницаемости диэлектрика с активной проводимостью:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma E}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}, \quad (7.130)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (7.131)$$

Из (7.130) и (7.131) следует, что электропроводность сказывается на величине $\operatorname{tg} \delta$ и ε'' только на низких частотах (параллельная схема замещения, соотношение (7.117)). При низких температурах и высоких частотах влиянием электропроводности на диэлектрические свойства можно пренебречь. Интересно отметить, что на сверхвысоких частотах (СВЧ) $\operatorname{tg} \delta$ полупроводников, который обусловлен главным образом их проводимостью, обычно становится настолько низким, что эти кристаллы можно использовать как диэлектрики.

Для случая поляризации релаксационного типа явный вид величин ε' и ε'' дается уравнением Дебая и соотношениями (7.115) и (7.116). Учтем сейчас, наряду с электронным типом поляризации, наличие медленных механизмов поляризации, при этом будем считать ток проводимости равным нулю. Тогда имеем:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}. \quad (7.132)$$

Анализируя выражение (7.115), легко получить, что при низкой частоте $\varepsilon' = \varepsilon(0)$, а на высоких (в оптическом диапазоне) частотах $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_\infty$ (рис. 7.15). Анализ (7.116) показывает, что $\varepsilon'' \rightarrow 0|_{\omega \rightarrow 0}$ и $\varepsilon'' \rightarrow 0|_{\omega \rightarrow \infty}$. Следовательно, мнимая часть ε'' должна иметь максимум на дисперсионной зависимости:

$$\frac{d\varepsilon''}{d\omega} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\tau}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega^2\tau^3}{(1 + \omega^2\tau^2)^2} = 0. \quad (7.133)$$

Частота, на которой ε'' достигает максимума, имеет значение

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}, \quad (7.134)$$

что соответствует точке перегиба функции $\varepsilon'(\omega)$ (рис. 7.15). Аналогично можно показать, что функция $\operatorname{tg} \delta(\omega)$ также имеет максимальное значение, однако оно достигается на более высокой частоте

$$\omega'_{\max} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty}}. \quad (7.135)$$

Следовательно, для поляризации релаксационного типа на высоких частотах, при $\omega\tau \gg 1$, такие характеристики потерь, как ε'' , $\operatorname{tg} \delta$, будут уменьшаться вплоть до нуля, поскольку относительно медленные механизмы релаксационной поляризации будут отставать по фазе от переменного электрического поля и не будут давать вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость.

Когда в диэлектрике присутствуют механизмы упругой поляризации, то экспоненциальный закон (7.104) установления поляризации в релаксационных процессах при включении (выключении) электрического поля не имеет места. Например, при выключении электрического поля должны возникнуть затухающие колебания частиц, ответственных за данный тип поляризации. Поэтому динамические свойства упругой поляризации целесообразно описывать моделью гармонического осциллятора с затуханием, связанным с диэлектрическими потерями. Полученное при таких предположениях дифференциальное уравнение будет аналогичным уравнению, описывающему колебания маятника в среде с трением. Микроскопические механизмы, ответственные за такое «диэлектрическое трение», весьма сложны и многочисленны.

Так, потери в ионных кристаллах возникают вследствие энергетического обмена между оптическими (отвечающими за ионную поляризацию) и акустическими модами колебаний (последние представляют собой «тепловой резервуар» кристалла). В результате энергия электрического поля рассеивается, превращаясь в

тепло. На языке квазичастиц процесс такого рассеяния можно описать, если представить его как процесс *взаимодействия* фононов различных типов, идущий с изменением числа этих частиц — их рождением и уничтожением. В идеальном, не содержащем дефектов и примесей, кристалле, атомы которого колеблются по гармоническим законам, фононы не взаимодействуют. В реальных кристаллах существуют различные процессы, приводящие к фонон-фононному взаимодействию. Так, дефекты структуры кристалла (дислокации, точечные дефекты и примеси), вызывая локальные деформации решетки, меняют ее упругие свойства и приводят к *двухфононному взаимодействию* — рассеянию оптических фононов на статических полях деформаций. Даже если дефекты структуры отсутствуют, то фонон-фононное взаимодействие будет происходить вследствие ангармонизма колебаний атомов (трехфононное взаимодействие) и, очевидно, будет увеличиваться по мере увеличения температуры. Например, два оптических фонона могут породить акустический (тепловой) фонон.

Любые процессы диссипации электрической энергии в осцилляторной модели ионного кристалла учитывают, введением в уравнение движения приведенной массы μ члена с коэффициентом затухания $2\lambda'$:

$$\mu\ddot{x} + 2\lambda'\dot{x} + \beta x = eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t), \quad (7.136)$$

где $x = \eta - \xi$ — амплитуда относительного смещения разноименно заряженных атомных плоскостей (см. соотношения (7.60)–(7.64)). Обозначая $\lambda = \lambda'/\mu$ и $\omega_{01}^2 = \beta/\mu$, получим:

$$\ddot{x} + 2\lambda\dot{x} + \omega_{01}^2 x = \frac{eE_{\text{лок}}}{\mu} \exp(i\omega t), \quad (7.137)$$

где ω_{01} — собственная частота осциллятора без трения.

Если учесть только стационарное решение уравнения (7.137), получим:

$$x = \frac{eE_{\text{лок}} \exp(i\omega t)}{\mu(\omega_{01}^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega)}. \quad (7.138)$$

Принимая во внимание, что ионный вклад в поляризацию определяется соотношением $P = nex$ (n — концентрация ионов), уравнение (7.137) может быть записано так:

$$\ddot{P} + 2\lambda\dot{P} + \omega_{01}^2 P = \frac{ne^2}{\mu} E_{\text{лок}} \exp(i\omega t). \quad (7.139)$$

Если применить для $E_{\text{лок}}$ выражение (7.24), уравнение (7.139) примет вид

$$\ddot{P} + 2\lambda\dot{P} + \left(\omega_{01}^2 - \frac{ne^2}{3\varepsilon_0\mu} \right) P = \frac{ne^2}{\mu} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.140)$$

где E_0 — амплитуда среднего макроскопического поля. Из (7.140) следует, что учет поляризации среды приводит к понижению собственной частоты колебаний частиц:

$$\omega_0^2 = \omega_{TO}^2 = \omega_{01}^2 - \frac{ne^2}{3\mu\epsilon_0}. \quad (7.141)$$

Очевидно, что второй член в (7.141) не существует для оптических колебаний, не вызывающих осциллирующих дипольных моментов.

Следовательно, решение (7.139) для ионной поляризации имеет вид

$$P = \frac{ne^2/\mu}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega} E_0 \exp(i\omega t). \quad (7.142)$$

Из вида (7.142) можно заключить, что поляризация P становится комплексной и отстает по фазе от электрического поля на некоторый угол, связанный с диэлектрическими потерями:

$$P = P_0 \exp(i(\omega t - \alpha)). \quad (7.143)$$

Из (7.142) легко получить выражение для вклада в комплексную диэлектрическую проницаемость от ионной поляризации $\epsilon^* = 1 + \chi = 1 + P/(\epsilon_0 E)$:

$$\epsilon^* = 1 + \frac{ne^2}{\epsilon_0\mu(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega)}. \quad (7.144)$$

Учитывая наличие электронной поляризации и действуя аналогично § 7.6, получим:

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_{TO})^2 + i\Gamma\omega/\omega_{TO}}, \quad (7.145)$$

где ω_{TO} — частота поперечного оптического фонона, определяемая (7.141), и $\Gamma = 2\lambda/\omega_{TO}$ — нормированная константа затухания. Соотношение (7.141) — это *уравнение Друде-Лоренца*, описывающее резонансный дисперсионный диэлектрический спектр с учетом затухания.

Разделим в (7.145) действительную и мнимую части:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_\infty)(1 - \omega/\omega_{TO}^2)}{(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)^2 + \Gamma^2\omega^2/\omega_{TO}^2}, \quad (7.146)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_\infty)(\omega/\omega_{TO})\Gamma}{(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)^2 + \Gamma^2\omega^2/\omega_{TO}^2}, \quad (7.147)$$

Из (7.147) следует, что $\varepsilon''(\omega) > 0$ при любом значении частоты. Действительно, коэффициент потерь, характеризующий выделение тепла в диэлектрике за счет диссипации электрической энергии, должен быть всегда положителен вследствие второго начала термодинамики.

Из (7.146) и (7.147) следует, что при $\omega < \omega_{TO}$ ε' и ε'' возрастают при увеличении частоты и достигают максимума в окрестности $\omega \approx \omega_{TO}$.

Используя (7.146) и (7.147), можно получить величину $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Однако $\operatorname{tg} \delta$ не может служить удобной характеристикой потерь для любых частот электрического поля, поскольку, как и ε' , меняет знак при переходе через резонансную частоту. Поэтому более правильно использовать выражение для $\operatorname{tg} \delta$ в области СВЧ и радиочастотного (РЧ) диапазонов, т.е. при $\omega \ll \omega_{TO}$:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta(\omega) &= \frac{(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)(\omega/\omega_{TO})\Gamma}{\varepsilon_\infty + (\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)(1 - \omega^2/\omega_{TO}^2)} \approx \\ &\approx \left(1 - \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon(0)}\right) \left(\frac{\omega}{\omega_{TO}}\right) \Gamma. \quad (7.148) \end{aligned}$$

Анализ выражения (7.146) дает.

1. Для случая резонансной (осцилляторной) модели ионного кристалла тангенс угла диэлектрических потерь на СВЧ и РЧ прямо пропорционален частоте. Вспоминая, что для последовательной схемы замещения (рис. 7.17б) тангенс потерь также пропорционален частоте (7.118), можем сказать, что диэлектрик с такой частотной зависимостью потерь допускает корректное описание посредством последовательной схемы. Понятно также, что возрастание диэлектрических потерь с ростом частоты представляет собой серьезную проблему с точки зрения применения диэлектрических материалов на высоких частотах.

2. Для того чтобы диэлектрические потери на СВЧ были минимальными, следует использовать материалы с большими значениями ω_{TO} .

Вообще, применения диэлектрических материалов и кристаллов весьма разнообразны: элементы оптических систем (призмы, окна для распространения света в широком интервале длин волн — от инфракрасного до ультрафиолетового диапазона, оптические волноводы), изделия электротехники и электроники (электроизоляционные материалы, материалы для конденсаторов и микросхем, диэлектрические подложки и антенны, миниатюрные волноводы и резонаторы в технике СВЧ, элементы акустических систем).

7.11. Активные диэлектрики

Для всех типов вышерассмотренных диэлектриков поляризация возникала как реакция на действие электрического поля. Однако существует ряд диэлектрических кристаллов, в которых возникновение поляризации обусловлено не только внешним электрическим полем. К числу таких диэлектриков относят, прежде всего, пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики и электреты. Соответствующие эффекты — пьезоэлектричество и электрокалорический эффект, сегнетоэлектричество, прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты, электретный эффект — являются полярными и могут существовать только в анизотропных средах.

Сегнетоэлектричество — эффект возникновения и существования в некоторых кристаллах *спонтанной* (т.е. существующей в отсутствие внешних воздействий) поляризации \mathbf{P}_S . Особенностью сегнетоэлектрических кристаллов является то обстоятельство, что в них \mathbf{P}_S существует в определенной температурной области (сегнетоэлектрической или полярной фазе), отделенной от параэлектрической фазы точкой сегнетоэлектрического фазового перехода. К настоящему времени известно более тысячи кристаллов, обладающих сегнетоэлектричеством, например, титанат бария, дигидрофосфат калия (KDP), сегнетова соль, сульфат лития, триглицинсульфат, ниобат лития и др. Однако поляризованное состояние сегнетоэлектрического образца является энергетически невыгодным, вследствие чего в сегнетоэлектриках, если не принять специальных мер, возникают малые области (сегнетоэлектрические домены), где сохраняется спонтанная поляризация, однако в соседних доменах ее направление противоположно. Важно, что направление вектора \mathbf{P}_S в домене может быть изменено путем приложения электрического поля, причем новое положение также будет устойчивым и в отсутствие поля.

Сегнетоэлектрики с управляемой электрическим полем доменной структурой рассматривают в качестве перспективных элементов постоянных перепрограммируемых запоминающих устройств, не требующих источника энергии. Сегнетоэлектрики, имеющие большие значения диэлектрической проницаемости (порядка нескольких сот и тысяч единиц), широко применяют для производства миниатюрных конденсаторов большой емкости.

Пьезоэлектричеством (от греч. «пирос» — огонь) называют способность кристаллов определенной симметрии электрически поляризоваться при изменении температуры окружающей среды. Поскольку внешнее воздействие изотропно, а реакция кристалла имеет симметрию полярного вектора, источник анизотропии данного эффекта следует искать в строении кристалла. Критерием существования названных полярных эффектов (необходимым, но недостаточным условием) является отсутствие центра симметрии. Дей-

ствительно, наличие поляризации, вызванной неполярным воздействием, приводит к физической неравнозначности кристаллографического направления, которому коллинеарен вектор поляризации. Однако присутствие центра симметрии как раз делает эквивалентными все точки, лежащие на прямых, проходящих через центр симметрии и находящихся от него на равных расстояниях. Для существования пьезоэлектричества, помимо отсутствия центра симметрии, необходимо еще наличие единичного полярного направления. Уместно напомнить, что *единичным (особенным)* называют единственное, не повторяющееся в кристалле направление; *полярное* направление — такое, концы которого физически и геометрически неэквивалентны. Совместное действие указанных критериев ограничивает число классов симметрии пьезоэлектрических кристаллов десятью: 1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$, $6mm$. Ярким представителем кристаллов этого типа является турмалин.

В таких кристаллах, наряду с пьезоэлектрическим эффектом, существует и ему обратный — *электрокалорический эффект*, суть которого в изменении температуры образца пьезоэлектрика при наложении электрического поля определенного знака и направления.

Здесь следует отметить, что между пьезоэлектриками и сегнетоэлектриками существует определенная взаимосвязь. Действительно, симметрия сегнетоэлектрических кристаллов в полярной фазе обязательно должна совпадать с симметрией одного из пьезоэлектрических классов симметрии, тем самым сегнетоэлектрики обладают и пьезоэлектрическими свойствами, причем значения пьезоэлектрических коэффициентов у них гораздо выше, чем у пьезоэлектриков.

Специфические свойства пьезоэлектриков используются для высокоточного измерения изменений температуры, в приборах ночного видения, для определения мощности электромагнитного излучения.

Прямой пьезоэлектрический эффект состоит в поляризации кристалла вдоль некоторого направления при механическом деформировании определенного типа. Критерий его существования — только отсутствие центра симметрии, благодаря чему число классов симметрии, для которых пьезоэффект возможен, расширяется. Существует и *обратный пьезоэлектрический эффект* — пьезоэлектрический кристалл будет деформироваться под действием приложенного в определенном направлении электрического поля. Поскольку пьезоэлектрики являются подклассом пьезоэлектриков, все пьезоэлектрические кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами; обратное неверно. К практически важным пьезоэлектрическим материалам относятся кварц, ниобат и танталат лития, тетраборат лития, германо- и силикосиллениты и др.

Пьезоэлектрики применяются в массовом количестве в таких областях, как пьезотехника (высокостабильные резонаторы и фильтры, в том числе для производства часов, для стабилизации частоты приемно-передающих устройств и компьютеров; в качестве чувствительных элементов в датчиках давления, влажности, газового состава и др.), в устройствах акустоэлектроники (высокочастотные линии задержки, фильтры и резонаторы на поверхностных акустических волнах, сенсоры различного назначения), в качестве преобразователей акустического излучения в гидроакустике и для приборов медицинской акустики. При выборе кристаллов, помимо хороших пьезоэлектрических свойств, часто принимают во внимание такие важные свойства, как малые потери на распространение акустических волн, а также наличие срезов и направлений с термостабильностью упругих свойств.

В некоторых диэлектриках (*электретах*) существует *остаточная поляризация* (поляризация в отсутствие каких-либо воздействий). В известной мере для таких веществ уместна аналогия с постоянными магнитами. Как правило, электретный эффект в них — искусственного происхождения и достигается, например, путем выдержки соответствующего диэлектрического материала в постоянном электрическом поле при повышенных температурах (термоэлектреты). К числу веществ, в которых возможно создание и длительное существование остаточной поляризации, относятся и органические (карнаубский и пчелиный воск, церезин, некоторые полимеры), и неорганические (стекла, ситаллы, сера, галогениды, титанаты) диэлектрики. Важным применением электретов являются высокочувствительные электретные микрофоны.

Задачи

7.1. Вычислить дипольный момент, индуцированный в атоме протоном. Расстояние до протона 20 \AA , поляризуемость атома $10^{-40} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$.

7.2. Найти энергию атома, помещенного в электрическое поле E . Поляризуемость атома α .

7.3. Рассчитать отношение внутреннего поля к внешнему, полагая, что внутреннее поле равно полю в приближении Лоренца (7.24). Поляризуемость атомов $10^{-40} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$, концентрация $5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$.

7.4. Найти вклад дипольной поляризации в теплоемкость диэлектрика.

7.5. Найти диэлектрическую проницаемость кристалла, состоящего из осцилляторов с уравнением движения $m(d^2x/dt^2 + (1/\tau)dx/dt + \omega_0^2x) = qE_0 \exp(-i\omega t)$, где m — масса, q — заряд, ω_0 — резонансная частота, τ — время релаксации.

7.6. Основываясь на представлениях об ангармонических колебаниях частиц в кристаллической решетке, объяснить возможность изменения поляризации кристалла с изменением температуры (пироэлектрический эффект).