

ю.м.поплавко

DNBNKA ANBNEKTPNKOB

Ю.М. ПОПЛАВКО

ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования УССР в квчестве учебного пособия для студентов вузов



КИЕВ ГОЛОВНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ИЗДАТЕЛЬСКОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ВИЩА ШКОЛА» 1980

.

ББК 22.379я73 531.9 II57

YKK 621.537.226(07)

Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков: учеб. пособие для вузов. -- Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. 400 с. - 30407, 240200000.

Рассматриваются современные представления о поляризации, электропроводности, диэлектрических потерях, электрической прочности и фазовых переходах в диэлектриках. Особое внимание уделяется нелинейным свойствам диэлектриков, а также новым физическим явлениям в этих веществах. Приборы, в которых используются эти явления, находят применение в электронной технике. Автором учтена современная тенденция сближения учебных курсов по физике полупроводников и физике диэлектриков как физической основы электроники твердого тела. Некоторые из рассмотренных вопросов ранее в учебной и монографической литературе не освещались.

Для студентов, специализирующихся в области электронной техники, радиотехники и электротехиики, а также может быть полезным для инженеров, аспираитов и научных работников, занимаюшихся исследованиями и практическим применением диэлектриков.

Табл. 2. Ил. 148. Список лит.: 63 назв.

Редакция литературы по кибернетике, электронике и энергетике Зав. редакцией А. В. Пьячков

30407-148 П ______ БЗ-37-12-79.

2402000000



Издательское объединение "Внща школа», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

Диэлектрики занимают важное место не только в современной электротехнике и энергетике, но также в радиотехнике и технике связи, в автоматике и приборостроении, в вычислительной и электронной технике. Использование электротехнической и электронной аппаратуры в Арктике и тропиках, на космических и подводных кораблях, развитие вычислительной техники и миниатюризация аппаратуры, строительство мощных тепловых, атомных и гидроэлектростанций и высоковольтных сверхдальних линий электропередач предъявляют новые требования к диэлектрикам и стимулируют развитие научно-технических работ в области физики диэлектриков. При этом диэлектрики служат не только электроизолирующей частью различных элементов, конструкций или аппаратов, но могут быть также активными элементами электрических и электронных схем.

Принятые XXV съездом КПСС «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы» предусматривают расширение исследований в области новых материалов и технически ценных кристаллов. В создании и широком внедрении принципиально новой техники важная роль принадлежит диэлектрикам—кристаллам и поликристаллам, полимерам, пленкам и другим электроизолирующим материалам.

Синонимом термина диэлектрик раньше считалось слово изолятор, т. е. вещество, практически не проводящее постоянный электрический ток. Многие годы важнейшими свойствами диэлектриков считались именно их электроизоляционные свойства: от изоляторов требовалась минимальная величина проводимости и диэлектрических потерь, а также максимальная величина электрической прочности — способность сохранять изоляционные свойства при высоких электрических напряжениях. В настоящее время от электрической изоляции требуется сохранение свойств в широком температурном интервале, в условиях повышенной влажности, при воздействии переменных механических нагрузок (вибраций), а в некоторых случаях при воздействии радиоактивных излучений и химически агрессивной среды. Таким образом, требования к электроизоляционным свойствам диэлектриков для многих современных технических применений значительно возросли.

В то же время для современной техники важное значение приобрели другие свойства твердых и жидких непроводников электричества, позволяющие использовать их лля преобразования энергии и информации. Например, пьезоэлектрики, преобразующие механическую энергию в электрическую и обратно, находят применение в пьезофильтрах, излучателях ультразвука, пьезотрансформаторах и пьезодвигателях. Пироэлектрики, преобразующие тепловую энергию в электрическую, находят применение в чувствительных приемниках излучений, тепловых электронных трубках и других приборах. Нелинейные свойства сегнетоэлектриков и параэлектриков, постоянные электрические поля, создаваемые электретами, высокая оптическая активность жидких кристаллов позволяют использовать такие а к т и вные диэлектрики для модуляции, детектирования, усиления, регистрации, запоминания, отображения и других видов преобразования электрических и оптических сигналов, несущих информацию. Поэтому в современной физике диэлектриков (в отличие от ранней монографической и учебной литературы по диэлектрикам) необходимо исследовать и оценивать свойства диэлектриков не только с точки зрения их электроизоляционных характеристик, но и учитывать возможности преобразования диэлектриком электрических, ОПТИЧЕСКИХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ.

Настоящее учебное пособие написано на основе конспекта лекций, которые автор читает в течение ряда лет в Киевском ордена Ленина политехническом институте для студентов специальностей «Полупроводники и диэлектрики» и «Электроизоляционная и кабельная техника». Книга соответствует учебной программе высшей школы для указанных специальностей. Следует отметить, что последний учебник по диэлектрикам был издан около 15 лет назад (Теория диэлектриков. Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев. М., Энергия, 1965).

В данной книге автором учтены современные достижения в области исследования и технического применения диэлектриков. Большое внимание уделяется новым физическим явлениям в диэлектриках, нелинейным свойствам диэлектриков, фазовым переходам в этих веществах, дисперсии диэлектрической проницаемости (это явление используется как метод исследования диэлектриков — метод диэлектрической спектроскопии). Многие из рассмотренных в книге вопросов ранее в учебной литературе не освещались. Ряд физических моделей, трактовок и математических выводов являются оригинальными.

В соответствии с современной тенденцией курс «Физика диэлектриков» в значительной мере сближен с курсом «Физика полупроводников». Автором фактически рассматриваются «диэлектрические свойства» полупроводников и диэлектриков (электрическая поляризация, диэлектрические потери, электрический пробой, фононные спектры, фазовые переходы, в том числе превращение диэлектриков и полупроводников в металлы и сверхпроводники).

Логическое построение курса физики диэлектриков в данной книге остается традиционным. Первые две главы играют роль введения, затем излагаются макро- и микроскопические теории поляризации, электропроводности, диэлектрического поглощения и пробоя. Завершается учебное пособие новым разделом — рассмотрением фазовых переходов в диэлектриках.

Список литературы приводится в конце книги в виде основной и дополнительной литературы по главам. При подготовке книги автором использованы труды многих советских ученых, авторов известных монографий по диэлектрикам и сегнетоэлектрикам: Г. А. Смоленского, И. С. Желудева, Г. И. Сканави, Н. П. Богородицкого, В. В. Пасынкова, В. М. Тареева, Ю. М. Волокобинского, С. Н. Койкова, А. А. Воробьева, В. А. Исупова, Б. Н. Ролова, Н. Н. Крайник, Э. В. Бурсиана, А. С. Сонина, В. М. Фридкина и др. Использованы также монографии по диэлектрикам зарубежных авторов: Г. Фрелиха, А. Хиппеля, Л. Ван Флека, В. Брауна и др.

Автор выражает искреннюю благодарность рецензентам докт. физ.-мат. наук Д. Ф. Байсе и доц. А. Ю. Кудзину за ценные замечания и советы, способствовавшие улучшению книги, и весьма признателен канд. физ.-мат. наук Л. П. Переверзевой за помощь в подготовке рукописи, канд. физмат. наук Е. Н. Димаровой—за полезные рекомендации.

Отзывы и предложения просим направлять по адресу: 252054, Киев-54, ул. Гоголевская, 7, Головное издательство издательского объединения «Вища школа».

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектрики, к которым относятся все газы, почти все жидкие и аморфные вещества и большинство кристаллов, могут иметь различную структуру. Главным физическим свойством, которое объединяет столь различные по своей физической природе вещества, является их особенное поведение в электрическом поле: в диэлектриках происходит ограниченное в пространстве *смещение* электрических зарядов — поляризация и в то же время практически отсутствует *перемещение* зарядов через вещество — электропроводность.

Свойства газов, жидкостей, аморфных веществ и кристаллов настолько различны, что эти вещества изучаются в разных разделах физики, и сохранить единый подход к их исследованию в физике диэлектриков оказывается нелегкой задачей. Для ее решения следует определить те важнейшие черты, которые характеризуют вещество как диэлектрик. Известно, что при изучении любого вещества его свойства можно условно разделить на три основных класса: механические, тепловые и электрические¹. К м е х а н и ч е с к и м свойствам, отражающим внутренние связи между молекулами и атомами вещества, относятся упругость, прочность, твердость и вязкость. Тепловые свойства, обусловленные внутренней энергией движения молекул, атомов и электронов, характеризуются тепловым расширением, теплоемкостью и теплопроводностью. К электрическим свойствам, обусловленным перемещением электрических зарядов в веществе, относятся, главным образом, электропроводность и поляризация.

В физике диэлектриков из всего многообразия свойств газов, жидкостей, аморфных веществ и кристаллов выделяются в первую очередь их электрические свойства. Механические и тепловые свойства диэлектриков различных

¹ Магнитные свойства в диэлектриках не играют важной роли, а их оптические свойства обусловлены электрическими.

классов рассматриваются лишь постольку, поскольку они связаны с электрическими свойствами или с техническими применениями того или иного диэлектрика. Из электрических свойств диэлектриков, кроме поляризации и электропроводности, в физике диэлектриков детально изучаются *дизлектрические потери* — процессы поглощения диэлектриками электрической энергии, *электрическое старение* изменение свойств диэлектриков со временем во внешнем электрическом поле, а также *электрический пробой* — потеря диэлектриком его изоляционных свойств в сильном электрическом поле и превращение диэлектрика в проводящее вещество.

Следует отметить, что, кроме перечисленных чисто электрических свойств, в современной физике и технике большое внимание уделяется явлениям, с в я з ы в а ю щ и м электрические, механические и тепловые свойства диэлектриков. Как правило, такие явления происходят в кристаллах. Например, связь электрических и механических свойств диэлектриков наиболее ярко проявляется в *пьезоэлектриках*, а связь электрических и тепловых свойств диэлектриков проявляется в *пироэлектриках*. Электрооптические явления и фотоэффект характеризуют связь электрических и оптических свойств диэлектриков; электрические и магнитные свойства некоторых кристаллов связаны гальваномагнитными явлениями и т. п. Таким образом, явления в диэлектриках могут быть весьма сложны и разнообразны.

Различные электрические, тепловые и механические свойства диэлектриков полезно классифицировать на обратимые и необратимые. В случае обратимых явлений после устранения вызвавшей их причины первоначальное состояние вещества полностью восстанавливается. Примером электрических обратимых свойств может служить поляризация, к тепловым обратимым свойствам относится теплоемкость, а к механическим — упругая деформация. При необратимых явлениях следствия того или иного воздействия остаются и после устранения вызвавшей их причины: из электрических свойств диэлектриков — это потери, старение и пробой, из тепловых — плавление или испарение при нагреве, а к механическим необратимым явлениям можно отнести разрыв при растяжении или разрушение при сжатии. В ряде случаев в связи с исследованиями диэлектриков полезно выделить также я в ления перен о с а, при которых происходит фактическое перемещение вещества или энергии. Например, электропроводность --

перенос электрического заряда, а теплопроводность — перенос тепловой энергии. Пластическая деформация может служить примером необратимого механического переноса вещества.

Среди многообразия различных свойств диэлектриков необходимо определить их главное свойство, определяющее особенное поведение диэлектриков в электрическом поле и при других внешних воздействиях. Таким свойством является поляризации с электроповодностью, так как и электропроводность, и поляризация одновременно возникают при воздействии на вещество внешнего электрического поля.

Из макроскопических представлений об этих явлениях следует, что ток электропроводности изменяется синфазно с электрическим полем и существует все время, пока приложено поле. В то же время поляризация приводит к токам смещения, сдвинутым по фазе на $\pi/2$ относительно синусоидального электрического поля, причем ток смещения существует только при изменении электрического поля и отсутствует при неизменном папряжении.

утствует при неизменном папряжении. Относительно микроскопических различий обоих механизмов следует в первую очередь указать, что электропроводность относится к явлениям переноса, в то время как поляризация за редким исключением является обратимым свойством диэлектриков. Важно также отметить, что структура диэлектриков такова, что в них затруднено появление свободных носителей электрических зарядов, наличие которых определяет электропроводность веществ. Именно поэтому во внешнем электрическом поле в диэлектриках преобладает смещение связанных электрических зарядов на небольшое расстояние — т. е. поляризация. При этом в поляризации участвуют в с е составляющие диэлектрик частицы, изменяющие свое взаимное расположение (обычно смещающиеся на очень небольшое расстояние), в то время как только немногие из заряженных частиц, оказавшись сравнительно свободными, переносят через диэлектрик электрические заряды и приводят к появлению электропроводности.

Две важнейшие особенности диэлектриков — способность к поляризации и весьма малая электропроводность являются в значительной мере взаимообусловленными. Например, ионная проводимость в жидких диэлектриках тем выше, чем больше поляризуемость и диэлектрическая проницаемость, так как согласно закону Кулона диэлектрическая проницаемость ослабляет силы взаимного притяжения и тем самым повышает вероятность диссоциации молекул на ионы. Поэтому полярные жидкости, например вода, могут быть отнесены скорее к ионным проводникам, чем к изоляторам.

Иная взаимосвязь проводимости и поляризуемости может наблюдаться в диэлектрических кристаллах с электронной проводимостью. Низкая концентрация свободных носителей заряда в диэлектриках приводит к тому, что в них может существовать электростатическое поле, вызывающее поляризацию. Кроме того, способность к поляризации приводит к тому, что электроны проводимости, появляющиеся в дизлектрике по разным причинам в сравнительно небольшом количестве, переходят в состояние с малой подвижностью, так как они поляризуют своим полем некоторую область окружающего их диэлектрика и вынуждены перемещаться под действием электрического поля вместе с этой областью (полярон). Подвижность носителей заряда при этом уменьшается в тысячи раз. Вследствие этого даже та невысокая концентрация «свободных» электронов, которая возникает в диэлектрике за счет термической активации примесей, не может привести к заметной электронной проводимости именно по той причине, что в диэлектрике возможна поляризация, «стесняющая» перемещение носителей заряда. В свою очередь, и само явление поляризации возможно именно потому, что в диэлектрике мало свободных электронов и они имеют чрезвычайно низкую подвижность, так что они не могут экранировать электрическое поле, приводящее к поляризации (в проводниках электрическое поле экранируется свободными носителями заряда и поляризация при этих условиях невозможна; в металлах, например, радиус экранирования практически равен межатомному расстоянию). Таким образом, в диэлектриках возникает и существует сравнительно устойчивое состояние с чрезвычайно малой электронной проводимостью.

Эта устойчивость может быть нарушена нагревом до высоких температур или радиационным облучением высокой интенсивности — в обоих случаях носители заряда генерируются в большой концентрации и диэлектрик превращается в проводник. Устойчивое непроводящее состояние диэлектрика при нормальных условиях может быть нарушено сильным электрическим полем, при котором скорость электронов, движущихся под действием поля, становится настолько большой, что поляризация «не успевает» их захватить и перевести в «малоподвижное» состояние. Быстрые электроны¹ вызывают ударную ионизацию: концентрация носителей заряда в диэлектрике стремительно возрастает, что в конечном итоге приводит к электрическому пробою изолятор превращается в проводник.

Следует отметить, что в некоторых диэлектриках устойчивость непроводящего состояния может быть нарушена уже в слабых электрических полях и без сильного разогрева или облучения. Сравнительно небольшое изменение внешних условий — давления, температуры, магнитного или электрического поля — приводит к скачкообразному (на пять или десять порядков по величине) возрастанию электронной проводимости и превращению изолятора в проводник. В отличие от пробоя или перегрева эти превращения являются обратимыми. Такие явления экспериментально наблюдались, например, в окислах ванадия и других окислах переходных металлов, а также в полимерных соединениях типа TTF— TCNQ и известны под названием «фазовых переходов типа диэлектрик — металл» (гл. 12).

Резкое повышение электронной проводимости в диэлектриках и широкозонных полупроводниках иногда наблюдается в сильных электрических полях в связи с токами, ограниченными пространственным зарядом (гл. 10). Эти явления, в отличие от пробоя, также являются обратимыми.

Для описания основных физических явлений в диэлектриках предполагается проследить, как изменяются их свойства при различных внешних воздействиях. В первую очередь нас интересует изменение свойств диэлектриков при воздействии на них электрического поля (§ 1.2), затем рассматривается воздействие на диэлектрики магнитного поля и механических напряжений, а также температуры и освещения (§ 1.3 и 1.4).

При этом многие интересные для физики диэлектриков и важные для их технических применений явления возникают при совместном воздействии на диэлектрики нескольких факторов, например, при одновременном воздействии электрического поля и освещения или электрического поля с нагреванием диэлектрика и пр. Некоторые явления, возникающие в таких условиях, характерны только для диэлектриков, другие могут происходить также и в полупроводни-

¹ Ускорение ионов в электрическом поле не может привести к пробою вследствие большой массы ионов и их малой подвижности.

ках или даже в металлах. На основании такого подхода к изучению основных физических явлений в диэлектриках можно проследить различные черты сходства или отличия в ряду диэлектрик — полупроводник — металл (§ 1.5).

1.2. ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Приложение к диэлектрику электрического поля приводит к нескольким обратимым и необратимым физическим явлениям, причем не только электрическим, но также механическим и тепловым (рис. 1.1)



Рис. 1.1. Электрические, механические и тепловые эффекты, возникающие при воздействии на диэлектрик электрического поля *E*.



Рис. 1.2. Зависимость электрической индукции от напряженности электрического поля при поляризации диэлектрика (Д) в сравнении с вакуумом (В).

Из электрических явлений в первую очередь отметим поляризацию, вследствие которой электрическая индукция в диэлектриках оказывается больше, чем в вакууме. В самом деле, если в пространстве между металлическими электродами диэлектрик отсутствует (вакуум), то величина электрической индукции равна $D = \varepsilon_{\rm B} E$, где $\varepsilon_{\rm B} =$ $= 8,854 \cdot 10^{-12} \Phi/_{M}$ — электрическая постоянная. xaрактеризующая абсолютную диэлектрическую проницаемость вакуума. Если между электродами поместить диэлектрик, то в нем положительные и отрицательные заряды атомов и молекул смещаются друг относительно друга - происходит поляризация, вследствие чего возникает суммарный электрический момент. Удельный электрический момент (отнесенный к объему поляризованного диэлектрика) называется поляризованностью Р. Величина поляризованности тем выше, чем больше напряженность электрического поля (рис. 1.2); таким образом, в диэлектрике электрическая индукция определяется суммой: $D = \varepsilon_{\rm p} E + P$.

Способность диэлектрика к поляризации во внешнем электрическом поле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью ε , которая показывает, во сколько раз электрическая индукция в диэлектрике больше, чем в вакууме: $D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E$ (рис. 1.1). Отклонение от линейной зависимости D (E) наблюдается в сильных электрических полях (рис. 1.2.). Нелинейность диэлектрика тем выше, чем больше его диэлектрическая проницаемость, которая в этом случае зависит от величины электрического поля: $\varepsilon = \varepsilon$ (E).

На процессы поляризации диэлектриков обычно влияет изменение температуры, вследствие чего є зависит и от температуры: $\varepsilon = \varepsilon$ (*T*). Кроме того, в случае переменного напряжения диэлектрическая проницаемость может изменяться с частотой, т. е. $\varepsilon = \varepsilon$ (ω). Таким образом, этот важнейший для диэлектриков параметр в ряде случаев является сложной функцией внешних воздействий: $\varepsilon = \varepsilon$ (ω , *T*, *E*).

Вторым по значимости явлением, возникающим в дизлектриках при воздействии на них электрического поля, является э л е к т р о п р о в о д н о с т ь. Если электрическое поле невелико, то плотность возникающего тока пропорциональна $E: j = \sigma E$, где $\sigma - удельная$ объемная проводимость (рис. 1.1). В сильных электрических полях закон Ома в диэлектриках нарушается, вследствие чего наблюдается нелинейность проводимости (рис. 1.3), так что $\sigma =$ $= \sigma (E)$.

Возрастание проводимости диэлектриков в сильном электрическом поле играет определяющую роль при нарушении их электрической прочности — устойчивого состояния с малой и неизменной во времени электропроводностью. В сильном электрическом поле возрастание проводимости при увеличении напряжения может стать настолько большим, что возникает явление э л е к т р и ч е с к о г о п р об о я. Перед пробоем резко возрастает электронный ток изза явления ударной ионизации, при которой движущиеся в поле электроны приобретают энергию, достаточную для генерации новых электронов при их соударениях с молекулами и атомами.

Проводимость диэлектриков зависит также от температуры, так как тепловое движение атомов и молекул приводит к активации новых свободных носителей заряда: $\sigma = \sigma$ (*T*). В большинстве диэлектриков наблюдается также частотная зависимость проводимости: $\sigma = \sigma$ (ω). Эта зависимость может отсутствовать лишь в тех случаях, когда ток переносится «зонными» электронами — практически безынерционными частицами с высокой подвижностью. Однако в диэлектриках электронная проводимость большей частью носит прыжковый (или поляронный) характер, при этом носители заряда имеют большую эффективную массу и низкую подвижность. В случае ионной электропроводности, а также при переносе тока заряженными макрочастицами — молионами высокая инерционность носителей заряда, а следователь-



ио, и заметная частотная зависимость проводимости становятся очевидными.



Рис. 1.3. Зависимость плотности тока от напряженности электрического поля.

Рис. 1.4. Пьезоэффект (П) и электрострикция (Э).

Таким образом, удельная объемная проводимость диэлектриков, как и диэлектрическая проницаемость, может зависеть не только от температуры, но и от напряженности и частоты поля: $\sigma = \sigma$ (*T*, *E*, ω).

Остановимся теперь на различных упругих механических эффектах, возникающих под действием электрического поля, приложенного к диэлектрику. Во всех диэлектриках во внешнем поле возникает э л е к т р о с т р и к ц и я (рис. 1.1). При этом поле вызывает механическую деформацию диэлектрика: $x = \varkappa E^2$, так что этот эффект является электромеханическим. Квадратичная зависимость деформации x от поля означает, во-первых, что знак деформации не изменяется при изменении знака электрического поля. Практически во всех диэлектриках $\varkappa > 0$, т. е. воздействие электрического поля приводит к растяжению диэлектрика в направлении приложенного поля. Во-вторых, квадратичность электрострикции объясняет весьма малую величину самого эффекта, который заметно проявляется лишь в весьма сильных электрических полях.

Физическая природа явления электрострикции та же, что и поляризации, — упругое смещение электрических зарядов в электрическом поле приводит не только к появлению электрического момента (поляризованности), но и к механической деформации поляризованного диэлектрика. Поэтому электрострикция, как и поляризация, является обратимым эффектом. Но в отличие от поляризации, которая в слабых полях всегда линейна, электрострикция представляет собой квадратичный эффект.

В некоторых твердых диэлектриках (обладающих нецентросимметричной структурой) кроме квадратичного электромеханического эффекта наблюдается еще и линейный эффект, когда деформация диэлектрика пропорциональна первой степени электрического поля: x = dE (рис. 1.1). Как видно из рис. 1.4, знак механической деформации диэлектрика в этом случае изменяется при перемене полярности электрического напряжения, причем уже в достаточно слабых полях величина x может быть значительной. Это явление называется о б р а т н ы м п ь е з о э ф ф е к т о м. Прямой пьезоэффект заключается в появлении поляризации при механическом сжатии или растяжении некоторых кристаллов-диэлектриков, называемых *пьезоэлектриками*. Так же, как и электрострикция, пьезоэффект представляет собой обратимое явление.

В общем случае деформация диэлектрика при воздействии на него электрического поля может состоять из линейиой и квадратичной частей: $x = dE + \kappa E^2$. Линейная часть, обусловленная обратным пьезоэффектом, наблюдается только в твердых диэлектриках с нецентроссимметричной структурой и заметно проявляется уже в слабых полях. Квадратичный эффект должен иметь место во всех диэлектриках, но в слабых электрических полях практически незаметен (за исключением сегнетоэлектриков). Коэффициент d называется пьезомодулем, а коэффициент $\kappa - электро$ стрикционной константой.

Кроме электрических и механических «откликов» воздействие поля E на диэлектрики приводит к тепловым эффектам. На рис. 1.1 уравнение $\Delta Q = \eta E^2$ показывает еще один квадратичный по полю эффект — д и э л е к т р и ч е с к и е п о т е р и, характеризующие необратимый переход электрической энергии в тепловую. В переменных электрических полях потери в диэлектриках обусловлены главным образом инерционностью сравнительно медленных видов поляризации, а также потерями на электропроводность. В постоянном поле потери обусловлены только электпотери и электропроводность пропорциональны квадрату напряженности электрического поля.

Однако в кристаллах-*пироэлектриках* возможен не только квадратичный, но и линейный электротепловой эффект, при котором $\Delta Q = \xi E$. Как видно из формулы, в зависимости от полярности электрического поля возможен не только нагрев, но и охлаждение диэлектрика в приложенном извне электрическом поле. Этот эффект является обратимым и называется электрокалорическим, а параметр $\xi - электрокалорической$ константой.

Некоторые физические явления, возникающие в диэлектриках при воздействии на них электрического поля, выражены ярко и характерны только для диэлектриков (поляризация), другие выражены в диэлектриках слабее, но возможны во всех веществах (электропроводность). Одни из перечисленных явлений происходят во всех диэлектриках (поляризация, электропроводность, потери, электрострикция), другие возможны лишь в кристаллах с особенной структурой (пьезоэффект, электрокалорический эффект).

1.3. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ, МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Магнитное поле *Н* приводит к намагничению диэлектриков — появлению магнитной индукции (рис. 1.5) и некоторым другим эффектам. Большинство диэлектриков, за исключением ферритов и некоторых изолирующих магнит-



Рис. 1.5. Отклики при воздействии иа диэлектрик магнитного поля.

ных смесей, не обладают ферромагнитными свойствами и представляют собой диамагнетики или парамагнетики. В этих случаях зависимость *B* от *H* даже в сильных магнитных полях практически не отличается от линейной: $B = \mu_0 \mu H$, где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \Gamma H/M$ — магнитная постоянная, или абсолютная магнитная проницаемость вакуума, а μ относительная магнитная проницаемость, которую обычно называют

просто магнитной проницаемостью. Только в ферромагнетиках величина μ велика, а в других веществах $\mu \approx 2$, причем в диамагнетиках $\mu \leqslant 1$, а в парамагнетиках $\mu \geqslant 1$. В магнитодиэлектриках (смесях) и в ферритах магнитная проницаемость зависит от температуры, напряжен-

ности и частоты магнитного поля: $\mu = \mu$ (T, H, ω). В неферромагнитных диэлектриках изменения μ в зависимости от этих параметров являются незначительными, магнитные свойства большинства диэлектриков при рассмотрении их электрических свойств можно не учитывать, полагая $\mu = 1$.

Тем не менее, при изучении микроструктуры и влияния дефектов на свойства твердых диэлектриков широко используются методы магнитной спектроскопии — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), двойной электронноядерный резонанс (ДЭЯР).

В связи с намагничением в диэлектриках наблюдается м а г н и т о с т р и к ц и я (рис. 1.5), при которой деформация пропорциональна квадрату магнитного поля: $x = \gamma H^2$. Этот эффект аналогичен электрострикции и становится заметным только в очень сильных магнитных полях. В ферромагнитных диэлектриках наблюдается также и линейный магнитомеханический эффект, который называется п ь е з о м а г н и т н ы м: $x = \alpha H$ (рис. 1.5). Для описания магнитомеханических эффектов вводятся константа магнитострикции γ и пьезомагнитный модуль α . В неферромагнитных диэлектриках эти параметры практически равны нулю.

Из других магнитных явлений в диэлектриках следует отметить м а г н и т о к а л о р и ч е с к и й эффект $\Delta Q =$ = βH (рис. 1.5), который имеет большое значение для техники низких температур — криогенной техники. Благодаря именно этому эффекту при размагничивании парамагнитных диэлектриков удается получать сверхнизкие температуры $10^{-1}...10^{-7}$ К. Магнитокалорический эффект аналогичен рассмотренному выше электрокалорическому и представляет собой линейный эффект. Квадратичный магнитотепловой эффект $\Delta Q = mH^2$ представляет собой магнитные потери и может учитываться только в ферромагнитных диэлектриках.

При одновременном воздействии на вещество магнитного и электрического полей могут возникать гальваномагнитные эффекты. В диэлектриках эти эффекты выражены слабо изза малой концентрации свободных носителей заряда. В зависимости от взаимной ориентации полей E и B, а также от симметрии кристаллов возможны несколько продольных и поперечных гальваномагнитных явлений. Из поперечных явлений ($E \perp B$) наиболее важным является э ф ф е к т X о л л а: появление разности потенциалов в направлении, перпендикулярном как *E*, так и *B*. Полярность э. д. с. Холла зависит от природы носителей заряда (электроны или дырки), а величина ее пропорциональна концентрации и подвижности этих носителей. Эффект Холла иногда используется при исследовании электронной проводимости диэлектриков и особенно важен при исследовании свойств полупроводников.

Таким образом, магнитные свойства диэлектриков за некоторыми исключениями не являются их характерными





Рис. 1.6. Отклики при воздействии на диэлектрик механического напряжения.

Рис. 1.7. Физика теплового воздействия на диэлектрик.

особенностями, а магнитные методы используются в основном при спектроскопическом исследовании свойств диэлектриков.

Механическое напряжение X приводит, главным образом, к возникновению деформации в твердых диэлектриках: x = sX (рис. 1.6). Прямая пропорциональность x и X представляет собой известный закон Гука, который выполняется для небольших механических напряжений, когда деформация является упругой и обратимой. Параметр s называется упругой податливостью.

Особыми свойствами обладают нецентросимметричные диэлектрики: в них при воздействии механического напряжения возникает прямой пьезоэффект — поляризованность, пропорциональная механическому напряжению: P = eX (рис. 1.6). Параметр *е* называется пьезоэлектрической константой давления.

Следовательно, линейный электромеханический эффект (пьезоэффект) может быть как прямым, так и обратным. В то же время квадратичный электромеханический эффект (электрострикция) не имеет механоэлектрического аналога: в диэлектрике с центросимметричной структурой никакие механические напряжения или деформации не могут вызвать электрическую поляризацию.

В ферромагнитных диэлектриках возможен пьезомагнитный эффект $H = \xi X$, аналогичный пьезоэлектрическому эффекту. При упруготепловом эффекте $\Delta Q = gX$ (рис. 1.6.) вследствие механической деформации диэлектрика изменяется его температура. Величина этого эффекта обычно невелика.

Из перечисленных явлений, возникающих в диэлектриках при воздействии на них механических напряжений, наибольшее значение имеет пьезоэффект, который находит в настоящее время широкое техническое применение.

Тепловое воздействие на диэлектрики (рис. 1.7) изменяет практически все их электрические свойства, так как влияет на электропроводность, на поляризацию, на электрическое старение и пробой. Как и любое вещество, диэлектрик при нагревании или охлаждении запасает или отдает некоторое количество теплоты, пропорциональное изменению температуры: $\Delta Q = C_p \Delta T$, где \dot{C}_p — теплоемкость при постоянном давлении. Неоднородный нагрев диэлектрика в случае образования градиента температур приводит к переносу теплоты (явление теплопроводности): $Q = -\lambda \Delta T$, где λ коэффициент теплопроводности. Изменение температуры приводит также к термоупругим явлениям, например, температурному расширению или сжатию $x = \beta \Delta T$, что обусловлено асимметрией колебаний атомов и ионов, роль которой усиливается с повышением интенсивности тепловых колебаний атомов и молекул.

Кроме этих тепловых и термоупругих явлений, характерных для всех веществ, в диэлектриках в ряде случаев при изменении температуры возникают различные электрические явления. В зоне контакта различных диэлектриков и полупроводников может возникнуть *термо-э. д. с.*, величина которой зависит от разности температур между контактами и различия в работе выхода электронов. При высоких температурах возможны *термоэлектронная* и *термоионная* эмиссии с поверхности диэлектриков. В диэлектриках, подвергавшихся предварительному воздействию сильного электрического поля, нагревание приводит к появлению *термостимулированных токов деполяризаций* (ТСД), при которых исчезает остаточная поляризация, обусловленная наличием дефектов структуры и неоднородностей.

В-некоторых диэлектрических кристаллах при изменении температуры наблюдается пироэлектричес к и й э ф ф е к т ¹: возникает электрическое напряжение, полярность которого изменяется в зависимости от нагрева или охлаждения кристалла: $E = \xi \Delta T$ (рис. 1.7). Пироэлектричество объясняется спонтанной (самопроизвольной) поляризованностью таких кристаллов. В равновесном состоянии при неизменной температуре электрическое поле, вызванное спонтанной поляризованностью, не заметно, так как оно экранировано электрическими зарядами, притекающими из внешней среды или за счет электропроводности кристалла. Однако при изменении температуры изменяющаяся поляризованность не успевает скомпенсироваться, вследствие чего и наблюдается пироэффект.

Упомянутый ранее электрокалорический эффект является обратным пироэлектрическому. Оба эти эффекта представляют собой важнейшее из электротепловых свойств диэлектриков. Разумеется, изменение температуры существенно влияет на все физические свойства диэлектриков (поляризацию, электропроводность, диэлектрические потери, пробивную прочность). Однако лишь пироэлектрики обнаруживают качественно новое свойство: появление поляризации при изменении температуры.

1.4. ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Прозрачность в оптическом диапазоне отличает диэлектрики от полупроводников и металлов: на границе вакуумдиэлектрик свет не только отражается от поверхности диэлектрика, но и проникает в него, преломляясь и изменяя свою скорость в *n* раз ($n = \varepsilon^{1/2}$ — коэффициент преломления). В связи с этим различные оптические эффекты в диэлектриках оказываются весьма важными для их применения в таких современных областях техники, как оптическая связь, квантовая электроника, оптоэлектроника. Некоторые из этих эффектов перечислены ниже и показаны на рис. 1.8 и 1.9.

Прежде всего отметим, что несмотря на прозрачность диэлектриков часть световой энергии в них все же рассеивается и поглощается, превращаясь в теплоту: $\Delta Q(\Phi)$ (рис. 1.8). Объясняются эти световые потери тепловыми флуктуациями плотности и примесями. Количественно поглощение света характеризуется коэффициентом \varkappa . Ин-

¹ Происхождение термина — от греческого слова «пиро» — нагрев, так же как и «пьезо» — давление.

тересно отметить, что в некоторых диэлектриках этот коэффициент может изменяться в зависимости от величины освещенности: \varkappa (Ф). Такой эффект называется ф о т ох р о м н ы м. Природа фотохромного эффекта сложна и в основном объясняется фотоактивацией поглощения света примесными центрами. В результате прозрачность фотохромных диэлектриков (стекол, ситаллов, монокристаллов) автоматически изменяется от интенсивности освещения: чем ярче свет, тем темнее становится фотохромный диэлектрик.

ΔQ(Ψ)

Δn(Φ)

∆n(Q;t)

ባ_{ው,Γው}(ዋ) ዋ(ν) E(ዋ) E(ዋ) E(γ) ዋ(ν₁)





Рис. 1.8. Воздействие на диэлектрик светового облучения.

Рис. 1.9. Одновременное воздействие на диэлектрик электрического поля и света.

От интенсивности света может изменяться также и коэффициент преломления n, при этом Δn (Ф). Это явление нафоторефракцией. Обычно зывается фоторефракция заметна только при очень больших интенсивностях света, источниками которого служат оптические квантовые генераторы — лазеры. Особенный интерес представляет эффект фоторефракции «с памятью», который может иметь место в кристаллах со спонтанной поляризованностью -в сегнетоэлектриках и пироэлектриках. Суть этого явления заключается в том, что при воздействии света за счет фотоэффекта на примесях и дефектах структуры возникает перераспределение электрических зарядов, вследствие чего в кристалле изменяется внутреннее электрическое поле и таким образом происходит «запоминание» вызванного светом *изменения* коэффициента преломления Δn . В результате индуцированное светом «оптическое повреждение» может оставаться в кристалле достаточно длительное время: Δn (Φ , *t*), что может быть использовано для записи оптической информации, например, для быстрой записи голограмм в объеме диэлектрика.

Световая волна, падающая на анизотропный диэлектрик (кристалл), обычно разделяется на две компонен-

ты — два луча, распространяющиеся в кристалле по несколько отличающимся направлениям. Причина заключается в том, что свет в кристалле становится поляризованным. В поляризованном луче электрические векторы электромагнитной волны ориентированы параллельно. Плоскости поляризации обоих лучей направлены взаимно перпендикулярно, а распространяются эти лучи в кристалле с разной скоростью, поэтому их коэффициенты преломления n₀ и n_e различны (двойное лучепреломление). В том случае, когда на кристалл, не обладающий центром симметрии, надает плоскополяризованный свет, то по мере распространения в толще диэлектрика плоскость поляризации света новорачивается. Этот эффект называется оптической акпивностью. Угол поворота ф (v) зависит от свойств кристалла и его толщины, а также от частоты света v. В ряде случаев величина этого угла может изменяться при приложении к кристаллу электрического поля; такой эффект называется электрогирацией.

При интенсивном освещении нецентросимметричных диэлектриков могут возникать и другие оптические явления. Например, оптическое детектирование (или фотополяризация), при котором в диэлектрике возникает электрический момент и электрическое поле $E(\Phi)$, изменяющееся с частотой модуляции света (или имеющее постоянную величину, если интенсивность света постоянна). Эффект фотополяризации — обратный линейному электрооптическому эффекту, который рассматривается в конце этого раздела.

В диэлектриках с неширокой запрещенной зоной и имеющих электронно-дырочные переходы при освещении может появляться фотоэлектродвижущая сила E (Ф). В этом случае световая энергия превращается в электрическую, но наиболышая эффективность такого преобразования достигается не в диэлектриках, а в полупроводниках, в частности, в кремнии (кремниевые солнечные батареи).

В случае весьма высокой интенсивности света, которая может быть получена при импульсных излучениях мощных лазеров, в диэлектриках возникает вторичное излучение световых волн на более высоких частотах, кратных частоте v основного излучения. Этот эффект представляет собой частный случай диэлектрической нелинейности, появляющейся на оптических частотах. При такой оптической нелинейности в диэлектриках с центросимметричной структурой должны возникать нечетные гармоники (3v, 5v, ...), а в нецентросимметричных кристаллах — четные гармоники света (2v, 4v, ...). Интенсивность вторичного света быстро убывает с ростом частоты. Наибольшей интенсивностью, имеющей практическое значение для нелинейной оптики, обладает вторая гармоника света. Поэтому основными материалами для нелинейной оптики являются сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические кристаллы, структура которых не имеет центра симметрии.

Изменение частоты распространяющегося в днэлектрике света может происходить и за счет л и н е й н о г о эффекта, называемого комбинационным рассеянием. В кристаллах колебания решетки, обладающие более низкой частотой Ω по сравнению с частотой света v, изменяют электронную плотность структуры и тем самым влияют на оптический коэффициент преломления. В результате рассеянный кристаллом свет содержит, кроме интенсивной основной компоненты с частотой v, более слабые, но четко различимые компоненты с частотами $v + \Omega$ и $v - \Omega$ (стоксова и антистоксова компоненты). При весьма высокой интенсивности света наблюдаются и другие комбинационные частоты. Эффект комбинационного рассеяния света широко используется в современной физике для изучения динамических и структурных свойств диэлектриков.

Изменение частоты «вторичного света» происходит также в случае люминесценции. Это явление обусловлено наличием в диэлектрике примесных центров, поглощающих кванты света — фотоны — с частотой v, которые приводят к возбужденным нестационарным состояниям и ко вторичному излучению света на частоте $v_1 < v$. Например, кристалл, поглощающий невидимое ультрафиолетовое излучение, может при этом излучать свет в видимом диапазоне.

В том случае, когда вторичное излучение происходит непосредственно во время облучения кристалла более «жесткими» электромагнитными волнами, описанное явление называют флуоресценцией (рис. 1.8, Φ_1 ($v_1 < v$)). Когда вторичное излучение происходит со значительной временной задержкой Φ_1 (v_1 , t), то эффект называют фосфоресценцией. Оба эти явления используются в технике.

Из сказанного следует, что оптические свойства диэлектриков весьма разнообразны и в ряде случаев сложны. Многие возникающие при освещении диэлектриков явления уже находят техническое применение или весьма перспективны в связи с развитием лазерной техники и оптоэлектроники научно-технического направления, основной задачей которого является использование оптических методов для передачи, приема и обработки информации. Ряд новых явлений имеет место в том случае, когда на диэлектрик воздействует не только световой поток, но и электрическое, механическое или магнитное поле.

При о д н о в р е м е н н о м воздействии электрического поля E и светового потока Φ (рис. 1.9) следует различать два основных случая: когда напряженность электрического поля невелика и поле служит только для *исследования* того или иного явления и, напротив, случай высокой напряженности поля, которое *управляет* оптическими свойствами диэлектрика.

Наиболее распространенным явлением, возникающим в диэлектриках при освещении, следует считать фотоэффект, вследствие которого проводимость диэлектриков σ (Ф) может возрастать в тысячи и миллионы раз. Фотоэффект появляется, если энергия фотонов достаточна для активации свободных носителей заряда — электронов и дырок. На оптических частотах обычно активируется примесная фотопроводимость, так как энергия этих фотонов недостаточна для освобождения основных носителей заряда. Эффект усиливается при облучении диэлектриков ультрафиолетовыми или еще более жесткими рентгеновскими лучами, так как в этом случае начинается собственная фотопроводимость.

В некоторых диэлектриках при освещении во внешнем электрическом поле можно наблюдать фотодиэлектрический эффект, заключающийся в изменении диэлектрической проницаемости є (Ф). Природа его заключается в возникновении в кристалле оптически возбужденных состояний экситонов, которые приводят к дополнительному механизму поляризации диэлектрика и изменению его проницаемости.

В сильных электрических полях наиболее важны электрооптические эффекты — изменение оптического коэффициента преломления ¹ диэлектрика при воздействии электрического поля (рис. 1.9). Так же, как и описанный

¹ Электрическое поле может изменять также оптическое поглощение диэлектриков и полупроводников. Механизмы электропоглощения могут быть различными. Например, в жидких кристаллах (§12.10) поле изменяет ориентацию диполей и поэтому влияет на интенсивность рассеяния проходящего света. В оптически прозрачной сегнетокерамике электрическое поле изменяет доменную и фазовую структуры, регулируя в больших пределах прозрачность этого вещества. На основе таких диэлектриков разработаны световые вентили, транспаранты, панели, и другие устройства отображения информации. В полупроводниках к электропостриению приводит эффект Франца — Келдыша — смещение края собственного поглощения в длинноволновую область под воздействием электрического поля.

выше электромеханический, электрооптический эффект может быть линейным (эффект Поккельса), когда $\Delta n \sim E$, или квадратичным (эффект Керра), при котором $\Delta n \sim E^2$. Квадратичный эффект наблюдается в любых диэлектриках, в то время как линейный электрооптический эффект имеет место только в оптически анизотропных кристаллах и жидкостях.

Одновременное воздействие на твердый диэлектрик механического напряжения и света позволяет наблюдать фотоупругие эффекты. Пьезооптический эффект заключается в изменении оптического показателя преломления при неоднородной деформации кристаллов. В динамическом режиме упругие звуковые волны большой амплитуды могут служить своеобразной «дифракционной решеткой» в кристалле, изменяющей по заданному закону направление распространения узкого светового луча лазера. Такой акустооптический эффект широко используется в настоящее время в электронике и вычислительной технике.

При одновременном воздействии магнитного поля и освещения на прозрачные кристаллы ферромагнетиков-диэлектриков наблюдаются различные магнито оптические эффекты, из которых наиболее важным для техники оказался эффект Фарадея — вращение плоскости поляризации светового луча в магнитном поле. Кроме того, в диэлектриках с повышенной электропроводностью возможен фотомагнитный эффект, заключающийся в появлении э. д. с. при освещении кристалла в магнитном поле.

Таким образом, при воздействии на диэлектрики различных полей — электрического, магнитного или механического, а также при изменении температуры или освещенности диэлектриков в них возникают разнообразные физические явления, большинство которых обусловлены поляризацией и поэтому характерны только для диэлектриков. В то же время некоторые из перечисленных явлений наблюдаются также в полупроводниках и проводниках. В связи с этим следует обсудить вопрос о принципиальных различиях между этими классами веществ.

1.5. ОТЛИЧИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ ОТ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Диэлектрики и металлы существенно отличаются друг от друга как по электрическим и оптическим, так и по тепловым и механическим свойствам. Остановимся сначала на электрически х свойствах. Температурные зависимости проводимости диэлектриков и металлов противоположны (рис. 1.10): в диэлектриках величина о растет с увеличением температуры по экспоненциальному закону (поскольку тепловое движение генерирует новые носители заряда), а в металлах — изменяется примерно как 1/*T* из-за рассеяния носителей заряда вследствие тепловых колебаний кристаллической решетки. При достаточно низких температурах проводимость металлов резко возрастает, стремясь к бесконечности, а в диэлектриках —



Рис. 1.10. Температурная зависимость проводимости диэлектриков (Д), металлов (М) и полупроводников (П).

приближается к нулю, так как при отсутствии теплового движения свободные носители заряда не генерируются.

Электрическая поляризация, представляющая собой важнейшее явление для диэлектриков, в металлах не возникает из-за высокой концентрации свободных электронов ($10^{28}...10^{28}$ см⁻³). Валентные электроны в металлах образуют почти свободный электронный газ, окружающий положительно заряженные ионы. Поляризация такого газа невозможна, так как отсутствует локальная упругая связь этих электронов с ионами: они движутся практически свободно и экранируют электрическое поле. Лишь при очень высоких частотах, значительно превышающих частоту видимого глазом света (около 10^{16} Гц), электронный газ в металлах уже не успевает взаимодействовать с электромагнитным полем, в результате чего становится возможной поляризация смещения глубинных электронных оболочек ионов относительно ядер. Эти процессы поляризации металлов, происходящие на частотах больших, чем оптические, исследованы мало и здесь не рассматриваются.

Сравнивая оптические свойства диэлектриков и металлов, следует отметить, что свободные электроны приводят к практически полному *отражению* электромагнитных волн от поверхности металлов, чем и объясняется их характерный блеск. Напротив, в диэлектрики электромагнитные волны оптической частоты проникают легко, причем большинство диэлектриков оптически прозрачны (непрозрачность некоторых из них объясняется наличием поглощающих свет примесей или рассеянием света на неоднородностях структуры).

Тепловые свойства диэлектриков и металлов отличаются, главным образом, величиной теплопроводности. Высокую теплопроводность металлов можно объяснить участием газа свободных электронов в переносе теплоты, в то время как в твердых диэлектриках теплота распространяется, главным образом, за счет колебаний кристаллической решетки. В то же время по величине теплового расширения, а также по величине теплоемкости металлы и диэлектрики качественно не различаются (теплоемкость электронного газа металлов за счет квантовых эффектов очень невелика по сравнению с теплоемкостью от колебаний кристаллической решетки).

Механические свойства кристаллических диэлектриков отличаются большей хрупкостью и твердостью, в то время как металлы более пластичны и упруги. В этих свойствах снова сказывается влияние свободных электронов на свойства металлов, которые кристаллизуются в *простые*, плотно упакованные решетки, где преобладающей силой взаимодействия является *металлическая связь* (другие виды электрической связи электронами экранируются). В диэлектриках, напротив, часто образуются *сложные* многоатомные структуры с весьма различными по физической природе взаимодействиями структурных элементов. При этом возможны ионные, ковалентные и вторичные (в частности — водородные) связи, сближающие в единый кристалл соответственно ионы, атомы и молекулы.

Природа любых связей атомов, ионов и молекул — электрическая.

И о н н ы е с в я з и наиболее характериы для диэлектриков и образуются, когда одни атомы имеют иизкие эиергии ионизации, а другие — высокое сродство к электронам. Характерным примером являются щелочные металлы и галогены: атомы первого типа отдают электроны атомах второго и образуют соответственно положительные и отрицательные одновалентные ионы. В ионных кристаллах кулоновское притяжение между ближайшими соседями преобладает над силами отталкивания одноименных ионов. Как показано на рис. 1.11, a, энергия притяжения сравнительно медленно. изменяется с расстоянием: $V \sim r^{-1}$, где r — расстояния между центрами ионов. Вследствие притяжения ионы сближаются до тех пор, пока быстро изменяющаяся с величной r сила отталкивания электронных оболочек ионов (вследствие причципа Паули) не приведет к образованию устойчивой конфигурации — ионной решетки — с минимумом энергии, соответствующей



Рис. 1.11. Сравнение энергетических диаграмм кристаллов различного типа.

равновесному расстоянию *г* = *а*, при котором силы кулоновского притяжения в точности уравновешивают силы отталкивания электронных оболочек.

Ионные решетки характеризуются высоким координационным числом, показывающим количество ближайших ионов противоположного знака (например, 6 — для кристалла NaCl или 8 — для CsCl). Энергия связи в различных ионных кристаллах равна 2...4 эВ на один ион, что обусловливает их достаточную прочность и высокие температуры плавления. Чередование положительных и отрицательных ионов в структуре кристаллов объясняет их хрупкость (в то время как металлы пластичны — в них возможно скольжение одннх атомных слоев относительно других). Особенный характер ионной связи приводит к тому, что ионные кристаллы легко растворяются полярными жидкостями, например водой, в то время как неполярные жидкости (бензин) ионных связей ие нарушают и кристалл не растворяются. Ковалентные связи предполагают наличие между соседними атомами общих, спаренных электронов (с противоположным спином). Эти связи определенным образом ориентированы в пространстве и образуются только между ближайшими соседними атомами (рис. 1.11, б). Энергия ковалентной связи составляет обычно 3...5 эВ на атом, а сила притяжения соседних атомов более резко, чем в случае ионной связи, убывает с увеличением расстояния. Ковалентные кристаллы обладают высокой твердостью (например алмаз С или карборунд SiC), имеют высокие температуры плавления и нерастворимы в жидкостях. Координационные числа в случае ковалентных связей меньше, чем в кристаллах с ионной связью: атомы углерода (алмаз), кремиия, германия не могут образовать более четырех ковалентных связей с соседними атомами. Многие ковалентные кристаллы являются полупроводниками.

В торичиые (ван-дер-ваальсовы, или дисперсконные) связи являются сравнительно слабыми, их энергия составляет 0,01...0,1 эВ на одну молекулу или атом. Поэтому молекулярные кристалы, основной силой притяжения которых являются такие связи, имеют низкую температуру плавления и малую механическую прочность. Вторичные связи возникают за счет статистической неоднородности распределения электронов в атомах и молекулах, что приводит к образованию внутренних дипольных моментов, изменяющихся со временем (флуктуации). Такие эффекты называют иногда дисперсионными: при усреднении электронных состояний во времени электроны распределены симметрично, но за счет того, что это распределение во времени не постоянно (дисперсия), возникают электрические моменты, притягивающие молекулы или атомы друг к другу (рис. 1.11, *в*). Благодаря вторичным связям возможно образование кристаллов инертных «газов», в которых отсутствуют все остальные виды связей.

Средний дипольный момечт молекулы не во всех случаях равен нулю: бывают молекулы полярные, обладающие постоянным дипольным моментом. Примером может служить чолекула воды, в которой концентрация электронов вокруг атома кислорода, с одной стороны, и положительные протоны — с другой, приводят к постоянному диполю с моментом $p_0 = ql$. Обладая собственным электрическим полем. полярные молекулы притягиваются друг к другу, образуя полярные кристаллы. Энергия связи в таких диэлектриках значительно выше, чем в простейших кристаллах с индуцированной вторичной связью.

Повышенная температура плавления и многие другие свойства некоторых диэлектрических кристаллов объясняются водородной связью. Хотя водородная связь представляет собой лишь частный случай вторичных связей, ее энергия гораздо больше — около 1 эВ на молекулу. Природа этой связи заключается в том, что в отличие от других атомов, соединенных ковалентной связью, ядро атома водорода — протон — не экранирован электронными оболочками и поэтому может вступать в дополнительную связь с электронами других атомов (рис. 1.11, г). Межмолекулярные силы таких важных диэлектриков, как H₂O, NH₃, HCl, и многих органических соединений обусловлены водородными связями, более прочными, чем обычные дисперсионные связи, но более слабыми в сравнении с ионной, ковалентной или металлической связью.

Энергия металлической связи составляет примерно 2... 4 эВ на атом. Эта связь возникает, когда притяжение между положительными ионами металла и электронным газом превосходит взаимное отталкивание электронов в этом газе. Чем больше валентных электронов, тем больше их отталкивание, так что к металлам в основном относятся элемеиты первых трех групп таблицы Менделеева. Валентные электроны в металлах становятся общими для всего кристалла, образуя элек гронный газ. Металлическую связь можно рассматривать как случай ненасыщенной ковалентной связи. Следствием этого является пластичность металлов — легкость, с которой они подвергаются деформации. Не имея локализованных связей, металлические кристаллы не разрушаются при изменении положений атомов.

(ледует отметить, что во многих кристаллах иаблюдаются промежуточиме типы связей. Например, в окислах металлов иаряду с ионной обычно сосуществует и ковалентная связь. Все же по принципу преобладающей связи кристаллы делятся на металлические, ковалентные, ионные и молекулярные. Последние три типа связей характериы для диэлектриков и полупроводников.

Таким образом, сложность кристаллической структуры диэлектриков объясняется большим разнообразием связей



Рис. 1.12. Расщепление энергетических уровней и образование энергетических зон электронов при сближении атомов:

ВЗ — валентная зона, ЭЩ энергетнческая щель (запрещенная зона) н ЗП — зона проводнмости. между атомами. Проведенные выше сравнения микроскопических свойств дйэлектриков и металлов показывают, что их основные различия обусловлены наличием в металлах свободных электронов. С микроскопической точки зрения эти различия объясняются з о н н о й теорией.

Структура энергетических зон электронов в кристаллических диэлектриках и металлах качественно различна (рис. 1.12). При сближении атомов и образовании твердого тела электронные уровни энергии за счет взаимодействия расщепляются, образуя зоны. Особенно сильно расщепляются энергетические уровни внешних (валентных) электронов, так как они взаимодействуют друг с другом сильнее, чем

электроны глубинных оболочек атомов. Энергетическая зона практически является непрерывной, так как состоит из огромного числа уровней — их столько же, сколько в кристалле атомов. Электроны занимают уровни попарно (с противоположными спинами), начиная с самых низкоэнергетичных. При этом в металлах заполненная электронами энергетическая зона, которая называется валентной, перекрывается с соседней, незаполненной зоной проводимости (рис. 1.12). Поэтому при включении сколь угодно малого электрического поля электроны металлов легко возбуждаются, приводя к большой электропроводности, величина которой ограничивается только рассеянием на тепловых колебаниях решетки и на дефектах структуры.

В диэлектриках валентная зона отделена от зоны проводимости запрещенной зоной. Для того, чтобы электроны смогли участвовать в проводимости, они должны приобрести значительную энергию, необходимую для преодоления запрещенной зоны. Эта энергия с определенной вероятностью



Рис. 1.13. Энергетические зоны металла (а), полуметаллов (б), полупроводников (в) и диэлектриков (г).

может возникать за счет тепловых колебаний — в таком случае возникают (генерируются) тепловые, или р а в но в е с н ы е, носители заряда, концентрация которых тем выше, чем больше температура и чем меньше ширина запрещенной зоны. Электроны проводимости могут возникать в диэлектриках также за счет фотоэффекта — при облучении квантами электромагнитных волн (фотонами), энергия которых превосходит ширину запрещенной зоны. Такие носители заряда называют н е р а в н о в е с н ы м и, так как при выключении источника облучения их концентрация быстро снижается. Кроме фотоэффекта, источниками неравновесных носителей заряда в диэлектриках могут служить инжекционные контакты диэлектрика с металлом.

Из зонной модели становится понятной температурная зависимость проводимости диэлектриков и металлов: в металлах при понижении температуры число электронов, участвующих в электропроводности, не изменяется, но снижается интенсивность их рассеяния, вследствие чего о растет (рис. 1.10). В диэлектриках при понижении температуры концентрация равновесных носителей заряда резко уменьшается, так что при $T \rightarrow 0 \sigma \rightarrow 0$.

Таким образом, зонная модель объясняет, почему свойства металлов и диэлектриков качественно различны. Между

этими классами твердых веществ находятся полуметаллы и полупроводники, различие которых от основных классов является уже количественным.

Полуметаллы, к которым относятся, например, висмут, сурьма и графит, отличаются от металлов, прежде всего, меньшей величиной проводимости, которая при нормальной температуре лежит в пределах 10...10² См/м. Валентная зона и зона проводимости полуметаллов перекрываются очень мало — практически они лишь касаются друг друга (рис. 1.13). Это несколько затрудняет переход электронов в зону проводимости и резко уменьшает проводимость, температурная зависимость которой, однако, имеет металлический характер.

Введение небольшой концентрации примесей в полуметаллы или нарушение их структуры может привести к образованию в них узкой энергетической щели между зоной проводимости и валентной зоной. В этом случае на основе полуметаллов можно выполнить ряд технических устройств, обладающих важными свойствами, например фоточувствительностью в инфракрасном диапазоне волн и пр. При этом полуметаллы уже фактически превращаются в полупроводники.

Полупроводники, как и диэлектрики, обладают запрещенной зоной, но меньшей по ширине (рис. 1.13). Поэтому величина электропроводности полупроводников заключена в широком интервале, разделяющем проводимость металлов и диэлектриков. Например, для наиболее изученных и широко применяемых в технике полупроводников — кремния и германия — проводимость при 300 К соответственно равна 5 · 10⁻⁴ См/м и 2,5 См/м, т. е. в 10⁶...10¹⁰ раз превышает проводимость диэлектриков и в то же время в 10⁶... 10¹⁰ раз уступает проводимости металлов.

Температурная зависимость проводимости полупроводников лишь в исключительных случаях (при большом содержании примесей) и в небольшом температурном интервале может носить металлический характер. Как правило, в полупроводниках и диэлектриках зависимости $\sigma(T)$ подобны (рис. 1.10). Ширина запрещенной зоны в германии W = 0,72 эВ, в кремнии W = 1,12 эВ, в то время как в алмазе — диэлектрике с такой же кристаллической структурой — W = 7 эВ. Следовательно, с точки зрения зонной теории, полупроводники принципиально отличаются от металлов наличием запрещенной зоны, однако между диэлектриками и полупроводниками есть только количественное отличие. Обычно считается, что при *W* ≤ 2...3 эВ кристалл можно отнести к полупроводникам, а в случае больших *W* — к ди•электрикам.

Тем не менее, количественное различие в ширине запрещенной зоны и величине проводимости приводит к существенной разнице в оптических, магнитных и электрических свойствах полупроводников и диэлектриков.

Диэлектрики и полупроводники по-разному ведут себя в оптическом диапазоне волн: *диэлектрики прозрачны, а полупроводники отражают свет* и обладают почти металлическим блеском. Дело в том, что узкая запрещенная зона полупроводников позволяет световым квантам с энергией $e_{cB} = hv \approx 3$ эВ возбуждать свободные электроны, которые и приводят (как в металлах) к отражению света. В диэлектриках такое отражение происходит в невидимой для глаза ультрафиолетовой области спектра.

В то же время полупроводники с ковалентной связью атомов (Ge, Si) прозрачны в инфракрасной области спектра (также невидимой для глаза), так как энергия квантов этой частоты недостаточна для возбуждения свободных электронов, которые не могут преодолеть запрещенной зоны полупроводника. Поэтому германий и кремний на частотах $10^{11}...10^{13}$ Гц используются в качестве весьма совершенных линз для инфракрасной техники, в которых велик коэффициент преломления и практически отсутствует поглощение, т. е. эти «типичные полупроводники» в данном случае являются высококачественными диэлектриками. Напротив, многие диэлектрики — ионные кристаллы — в инфракрасной области сильно поглощают и отражают электромагнитные волны, потому что в этом частотном диапазоне находятся собственные частоты колебаний кристаллической решетки.

Таким образом, правильнее разделять не в е щ е с т в а на полупроводники и диэлектрики, а полупроводниковые и диэлектрические с в о й с т в а кристаллов, обладающих запрещенной зоной (для которых электропроводность является возбужденным состоянием). При этом в области весьма высоких частот, а также низких температур явление поляризации преобладает над проводимостью даже в узкозонных кристаллах, и они ведут себя как диэлектрики. В то же время при высоких тампературах, низких частотах, а также при воздействии жестких излучений проводимость преобладает над поляризацией даже в кристаллах с широкой запрещенной зоной, которые ведут себя как полупроводники. Резюме. 1. Диэлектрики могут иметь различную структуру — газы, жидкости, аморфные вещества, кристаллы. Из разнообразных физических свойств — тепловых, электрических, механических — в физике диэлектриков изучаются главным образом электрические свойства.

2. При воздействии на диэлектрики различных полей, механических сил, теплоты и облучений их электрические свойства изменяются, приводя к многим эффектам, обусловленным явлением электрической поляризации. Поэтому важнейшим из электрических свойств диэлектриков является их поляризация.

3. К диэлектрикам относят такие вещества, в которых: проводимость при нормальных условиях обычно ниже, чем 10⁻¹⁰ См/м:

ширина запрещенной зоны больше 2...3 эВ (для кристаллов);

токи электрического смещения превышают токи электропроводности (на переменном напряжении);

может существовать электростатическое поле;

паиболее существенным физическим свойством является поляризация.

ГЛАВА 2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

2.1. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ Электропроводность диэлектриков

Вследствие электрической поляризации при воздействии на диэлектрик *переменного* электрического напряжения через него проходит ток смещения. Но в случае *постоянного* напряжения идеальный диэлектрик не должен пропускать электрический ток. Именно поэтому диэлектрики часто называют изоляторами, т. е. непроводниками электричества. На самом деле, однако, идеальных изоляторов не существует и в любом реальном диэлектрике современные высокочувствительные методы измерений позволяют обнаружить электропроводность. В зависимости от структуры диэлектриков, концентрации примесей и степени внешних воздействий (облучение, освещение) величина проводимости диэлектриков обычно составляет 10⁻⁸...10⁻²⁰ См/м. Макроскопические представления об электропроводности основаны на законе Ома, который предполагает прямую пропорциональность тока *I*, протекающего через диэлектрик (иногда этот ток называют током утечки), и электрического напряжения *U*:

$$U = RI; \quad I = GU, \tag{2.1}$$

где R — сопротивление, G — проводимость диэлектрика. Закон Ома выполняется в диэлектриках только в относительно слабых электрических полях. Для газов отклонение от закона Ома наблюдается уже при напряженности поля, превышающей 10 В/м, в жидких диэлектриках нарушение пропорциональности между I и U можно заметить в полях порядка 10⁶ В/м. В твердых диэлектриках закон Ома сохраняется до 10⁷ В/м, но в некоторых случаях (инжекционные токи, § 10.5) отклонения от прямой пропорциональности I в U возникают уже при 10⁴ В/м.

В твердых диэлектриках принято различать объемную G_V и поверхностную G_S проводимости (соответственно объемное и поверхностное сопротивления R_V и R_S). Теоретически поверхностная проводимость должна составлять лишь небольшую долю объемной. Но в действительности поверхностная проводимость обычно превышает объемную, так как на поверхности концентрация дефектов повышена, имеются примеси и загрязнения и, кроме того, возможны особенные поверхностные состояния для носителей заряда. Вследствие этих причин обычно $G_S > G_V$.

Для плоского образца диэлектрика с однородной толщиной *d* и площадыо *S* по величине объемной проводимости *G_V* можно рассчитать удельную объемную проводимость

$$\sigma = G_V dS^{-1}. \tag{2.2}$$

Аналогично вводится понятие удельной поверхностной проводимости σ_S , которая определяется через проводимость прямоугольного участка на поверхности диэлектрика шириной *a* и длиной *b*:

$$\sigma_s = G_s b a^{-1}. \tag{2.3}$$

В ряде случаев на практике пользуются понятиями удельного объемного сопротивления $\rho = \sigma^{-1}$ и удельного поверхностного сопротивления $\rho_S = \sigma_S^{-1}$.

Закон Ома можно записать как связь векторов плотности тока *j* и напряженности электрического поля *E*, учитывая,
что $U = Ed^{-1}$ и $j = IS^{-1}$:

$$j = \sigma E. \tag{2.4}$$

Удельная объемная проводимость σ_{kl} представляет собой тензор второго ранга, преобразуя вектор напряженности поля E_k (который является тензором первого ранга) в вектор плотности тока j_l (также тензор первого ранга). Так же, как и тензор диэлектрической проницаемости ε_{mn} (§ 3.2), тензор проводимости является симметричным. Тензорный характер проводимости важен при исследовании кристаллов, в которых анизотропия свойств бывает резко выраженной — в зависимости от направления приложенного поля проводимость кристаллов может существенно различаться.

Представляя собой *макроскопический параметр* диэлектрика, величина о может быть в принципе рассчитана, если известны молекулярные (микроскопические) свойства диэлектрика и выбрана модель, представляющая тот или иной механизм прохождения электрического тока в диэлектрике.

Микроскопические представления об электропроводности связаны с тремя основными параметрами, описывающими носители тока: концентрацией *n*, электрическим зарядом *q* и подвижностью *u*. Подвижность характеризует среднюю скорость направленного движения заряженной частицы *v* при воздействии электрического поля *E*:

$$v = \mu E. \tag{2.5}$$

Связывая две векторные величины — скорость и поле, подвижность представляет собой тензор второго ранга и в кристаллах может различаться для различных направлений тока.

Из определения плотности тока как количества электричества, проходящего за единицу времени через единичную площадку, выбранную в веществе и ориентированную перпендикулярно вектору *E*, следует

$$j = nqv$$
.

В случае смешанной электропроводности в переносе тока участвуют несколько (*i*) различных видов частиц. Тогда плотность тока может быть представлена суммой

$$j=\sum_i n_i q_i v_i,$$

где n_i — концентрация, q_i — заряд и v_i — средняя скорость частиц i-го вида.

Выражая среднюю скорость частиц через их подвижность и учитывая закон Ома (2.4), можно получить для удельной объемной проводимости общую формулу

$$\sigma = \sum_{i} n_i q_i u_i, \qquad (2.6)$$

позволяющую определить эту макроскопическую величину через микроскопические параметры q_i и u_i . Для каждого вида микроскопических механизмов проводимости эти параметры оказываются различными и предопределяют зависимость σ от температуры, напряженности электрического поля и частоты: σ (T, E, ω).

2.2. МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Электрический ток, как известно, представляет собой направленное движение заряженных частиц. В случае постоянного тока эти частицы должны относительно легко переносить электрические заряды сквозь вещество. Диэлектрики отличаются от проводников тем, что для них наличие свободных заряженных частиц — носителей заряда не является характерным свойством. Напротив, носители заряда появляются в диэлектриках только в относительно небольшом количестве за счет различных возбуждений. Если нет возбуждений (теплового движения, облучений, сильных полей), то и носители заряда в диэлектриках должны отсутствовать. Но в реальных условиях концентрация свободных заряженных частиц в диэлектриках может быть достаточно высокой для появления заметной электропроводности.

При отсутствии электрического поля и градиентов температуры движение свободных заряженных частиц является хаотическим. При включении поля эти частицы ва счет энергии поля приобретают ускорение на пути свободного пробега — между столкновениями с другими частицами. В процессе перемещения через вещество носители заряда теряют часть приобретенной энергии при соударениях и других взаимодействиях с молекулами, атомами и ионами вещества, но в целом приобретают некоторую скорость в соответствии с направлением приложенного электрического поля. Так возникает электропроводность.

Электрический ток в диэлектриках представляет собой достаточно сложное физическое явление из-за разнообразия как в природе несвязанных носителей заряда, так и в механизмах *генерации* (возбуждения) этих носителей, в механизмах *переноса* заряда в диэлектрике, а также в *различии причин* появления направленного потока заряда электрического тока (рис. 2.1).

В соответствии с природой носителей заряда электропроводность диэлектриков можно классифицировать на электронную, при которой ток переносят отрицательно заряженные электроны или положительно заряжен-



Рис. 2.1. Классификация механизмов электропроводности.

ные электронные вакансии (дырки); поляронную — когда эти электроны и вакансии сильно связаны с кристаллической решеткой; ионную — при которой ток переносят положительно заряженные катионы или отрицательно заряженные анионы (или ионные вакансии), а также молионную если носителями являются заряженные группы молекул или даже макроскопические частицы. В случае положительного заряда молионов явление проводимости называется катафорезом, а при отрицательных молионах происходит анафорез.

Ранее предполагалось, что для диэлектриков в основном характерны ионная и молионная проводимости. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, диэлектрики назывались «электролитами», потому что при ионной электропроводности на постоянном напряжении происходит перенос вещества — электролиз. Очевидно, при этом величина проводимости должна зависеть от времени из-за истощения носителей тока: по этой причине такая электропроводность не является стационарным процессом. Ионная и молионная проводимости могут быть одним из механизмов электрического старения диэлектриков, при котором их свойства изменяются со временем, вследствие чего в сильных электрических полях может произойти электрический пробой (гл. 11).

Исследования последних лет позволяют утверждать, что и электронная проводимость представляет собой важный механизм переноса электрического заряда в диэлектриках. В отличие от ионной и молионной, эта проводимость является стационарным процессом (не изменяется со временем), так как между диэлектриком и металлическими электродами происходит обмен одинаковыми по физической природе носителями заряда — электронами.

Электронная проводимость возможна в газах, жидких диэлектриках и в кристаллах. Во всех случаях электроны проводимости — свободные носители заряда — появляются в диэлектрике из-за различных процессов возбуждений (космическое облучение, свет, термическая активация и т. п.). В сильных электрических полях электронная проводимость во всех диэлектриках резко возрастает вследствие ударной ионизации молекул, атомов или ионов электронами, ускоренными приложенным электрическим полем. Образующиеся при этом лавины электронов являются основной причиной пробоя диэлектриков.

В твердых диэлектриках механизмы активации электронов и дырок проводимости в принципе не отличаются от аналогичных процессов в полупроводниках. К диэлектрикам обычно относят такие кристаллы, в которых величина запрещенной зоны превышает 2...3 эВ. Естественно, что термическая активация (генерация) собственных носителей при нормальных условиях, т. е. при температуре около 300 К, не может привести в случае столь широкой запрещенной зоны к заметной собственной проводимости. Поэтому при нормальных и низких температурах электронная проводимость диэлектриков всегда носит примесный характер.

В случае донорной примеси основными носителями заряда являются электроны, а неосновными — дырки (так условились называть вакантное квантовое состояние в валентной зоне диэлектрика или полупроводника). Такой диэлектрик (как и полупроводник) называется электронным, или *n*-типа. В случае акцепторной примеси электроны захватываются примесными атомами и основными носителями будут дырки. Такой диэлектрик называется дырочным, или *p*-типа.

Как собственные, так и примесные носители заряда в твердых диэлектриках возникают преимущественно за счет термической активации. При этом кроме процесса генерации электронов и дырок происходят процессы их рекомбинации, при которых электрон и дырка взаимно уничтожаются. В диэлектриках и полупроводниках между тепловой генерацией и рекомбинацией носителей устанавливается динамическое равновесие, зависящее от глубины залегания примесных уровней и от температуры. Поэтому носители заряда, образующиеся при термической активации, называются *равновесными*. Если носители возникают при освещении или облучении диэлектрика, а также в сильном электрическом поле, то их называют *неравновесными*, так как после выключения активирующего фактора их концентрация резко падает.

По современным представлениям, электронам и дыркам в кристаллах соответствуют квантовые возбужденные состояния, характеризуемые отрицательным (—e) и положительным (+e) зарядом соответственно. Важно отметить, что масса электрона или дырки в кристалле может в десятки и сотни раз отличаться от массы m_0 электрона в вакууме и зависит от направления движения электронов или дырок, являясь анизотропной (тензорной) величиной. При описании электронной проводимости диэлектриков и полупроводников вводится представление об эффективной массе $m_{3\phi}$.

В диэлектриках эффективная масса электронов и дырок очень часто оказывается аномально высокой, превосходящей в тысячи раз величину $m_{\mathfrak{s}\phi}$ в металлах и полупровод-никах. Дело в том, что «свободные» электроны в диэлектриках оказываются в частично связанном — поляронном состоянии. Это явление характерно для ионных кристаллов, поскольку кулоновское взаимодействие особенно велико между электронами и ионами кристаллической решетки. Вследствие этого в окрестности электрона или дырки происходит деформация кристаллической решетки, так что поляроном называется область искаженной решетки вместе с электроном или дыркой, вызвавшей это искажение. Смысл этого термина заключается в том, что электрон (дырка) поляризует своим электрическим полем решетку диэлектрика и локализуется в области этого искажения. При этом локализация происходит, как правило, в весьма малом объеме (несколько элементарных ячеек) и на длительное время. Перемещение полярона в кристаллической решетке происходит за счет тепловых флуктуаций быстрым «прыжком» на соседний узел решетки, причем время самого прыжка намного меньше, чем время автолокализации. Вместе с

электроном или дыркой при этом перемещается и искаженная область, что и объясняет повышение эффективной массы.

Подводя итоги, возвратимся теперь к вопросу о различных аспектах явления электропроводности диэлектриков (рис. 2.1). Кроме рассмотренной классификации электропроводности по природе носителей заряда, следует разграннчить также м е х а н и з м ы г е н е р а ц и и и носителей заряда в диэлектриках. Только в случае термической генерации образуются равновесные носители заряда. При процессах инжекции электронов или дырок с металлических электродов, а также при фотогенерации и при различных облучениях появляющиеся носители являются неравновесными. Ударная ионизация возникает в сильных электрических полях и также приводит к генерации неравновесных носителей, при значительной концентрации которых может возникнуть электрический пробой.

Третьим важным аспектом явления электропроволности диэлектриков следует считать механизм переноса заряда (рис. 2.1). Этот механизм называется дрейфовым, если большую часть времени носители заряда тратят на движение (в том числе и ускоренное движение в электрическом поле), а меньшую — на соударения и рассеяние на других частицах. Однако дрейфовая скорость заряженных частиц под воздействием электрического поля обычно гораздо ниже, чем скорость их хаотического перемещения. Вторым важным механизмом следует считать прыжковый, о котором уже говорилось выше в связи с поляронной проводимостью. При этом механизме носители заряда большую часть времени находятся в локализованном состоянии и лишь незначительную часть времени тратят на движение — перескок на соседний узел кристаллической решетки. И, наконец, возможен диффизионный механизм переноса заряда, при котором за счет беспорядочных хаотических движений носителей заряда выравнивается их концентрация в диэлектрике. При этом носители заряда перемещаются из области повышенной концентрации в область меньшей концентрации одинаковых частиц.

На рис. 2.1 перечислены также поля, вызывающие направленный поток носителей заряда. Прежде всего, это электрическое поле (градиент потенциала), которое приводит к току, в слабых полях пропорциональному величине поля: $j = \sigma E$ (закон Ома). Во-вторых, электрический ток может возникнуть при наличии градиента температуры — «температурного поля», вследствие чего $j = \beta \Delta T$. При сочетании обоих этих факторов — в случае $\Delta T + E$ в связи с электропроводностью возникают такие важные явления, как эффект Пельтье (нагрев или охлаждение вещества в зависимости от направления тока, протекающего в месте контакта) и эффект Томсона (нагрев или охлаждение вещества, в котором протекает ток, и есть градиент температуры). Интересные физические эффекты появляются также в случае проводимости при участии магнитного поля (рис. 2.1): гальваномагнитные явления при сочетании E + H, о которых уже сообщалось в § 1.4, и термомагнитные — при сочетании $\Delta T + H$. Например, появление поперечного электрического поля (эффект Нернста — Эттингаузена), поперечного температурного градиента (эффект Риги — Ледюка), изменение теплопроводности вещества и пр.

Однако, несмотря на разнообразие механизмов и эффектов, возникающих в связи с электропроводностью, это физическое явление не может быть положено в основу классификации диэлектриков, потому что в них почти все эти эффекты проявляются очень слабо, уступая по величине на много порядков аналогичным эффектам в полупроводниках. По этой причине классификацию диэлектриков обычно проводят, основываясь на явлении поляризации.

2.3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ПОЛЯРИЗАЦИЮ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Для описания явления поляризации в диэлектриках вводятся различные параметры (как макроскопические, так и микроскопические), которые можно рассчитать на основе различных модельных представлений о механизмах поляризации. Этим расчетам в дальнейшем посвящены главы 3 и 5, поэтому ниже с целью классификации будут приведены только начальные представления о механизмах поляризации и даются основные определения.

Вектор поляризации *Р* характеризует удельный электрический момент диэлектрика (электрический момент единицы объема). Макроскопическая поляризованность состоит из суммы элементарных (микроскопических) дипольных моментов *p_i*:

$$P = \sum_{i=1}^{n} p_i, \qquad (2.7)$$

где *п* — число диполей в единице объема диэлектрика.

Элементарный диполь возникает тогда, когда не совпадают центры положительного и отрицательного электрических зарядов $\pm q$, причем p = qx, где вектор *x* направлен от отрицательного заряда к положительному и численно равен расстоянию между их центрами. В том случае, когда все элементарные диполи ориентированы одинаково и равны по величине, сумма (2.7) может быть заменена произведением P = np.

Поляризованное состояние диэлектрика обычно¹ возникает как отклик на приложенное извне электрическое поле. В слабых электрических полях имеются основания считать величину отклика P прямо пропорциональной возмущению -- напряженности поля E. Коэффициент пропорциональности, так же как поляризованность P и напряженность поля E, является еще одним макроскопическим параметром, характеризующим явление поляризации диэлектриков.

Диэлектрическая восприимчивость х показывает, в какой мере увеличивается поляризуемость при возрастании поля, т. е. характеризует «эффективность» процесса поляризации в том или ином диэлектрике:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{E}. \tag{2.8}$$

В вакууме электрических зарядов нет, следовательно, $\chi = 0$. В газах концентрация молекул или атомов мала, вследствие чего для газов $\chi \ll 1$. В обычных жидких и твердых диэлектриках восприимчивость равна нескольким единицам, но в отдельных случаях, например в сегнетоэлектриках, восприимчивость может достигать нескольких тысяч.

Уравнение (2.8) показывает, как макроскопический удельный электрический момент P зависит от макроскопического поля E. Как упоминалось выше (2.7), появление поляризованности обусловлено микромеханизмами поляризации — образованием элементарных моментов p_i во внутреннем микроскопическом поле F. Лишь для газов это поле примерно равно E из-за удаленности молекул, взаимным влиянием которых можно пренебречь. Но в общем случае микроскопическое поле $F \neq E$, хотя и зависит от величины поля E (их связь рассматривается в гл. 4). Существует микроскопический «аналог» уравнения (2.8), в котором

¹ Поляризованное состояние может возникать и в отсутствие внешнего электрического поля: например, за счет механической деформации диэлектрика (пьезоэлектричество) или при изменении его температуры (пироэлектричество).

связываются микропараметры, характеризующие поляризацию.

Поляризуемость а показывает, как изменяется величина элементарного момента, индуцированного внутренним полем:

$$p = \alpha F$$
.

Величина поляризуемости может быть рассчитана с помощью различных модельных представлений о процессах поляризации (гл. 3). Определив таким образом величину α из основных микроскопических характеристик диэлектрика размеров молекул и атомов, их зарядов и дипольных моментов, данных об энергии их притяжения и отталкивания, о структуре и состоянии электронных оболочек — и зная, кроме того, что связь между полями E и F в принципе можно найти из микроскопических характеристик диэлектрика, рассчитаем его макроскопические параметры P, χ и пр. Некоторую сложность при этом представляет излишнее многообразие макроскопических параметров диэлектрика, которое сложилось исторически и не является необходимым, но стало традиционным. К таким параметрам относятся электрическая индукция и диэлектрическая проницаемость.

Вектор электрической индукции D, так же как и вектор поляризованности P, является макроскопическим параметром и количественно характеризует поляризованность диэлектрика. Взаимосвязь D и P ясна из рис. 1.2. Индукция состоит из двух частей: первая обусловлена присутствием диэлектрика, т. е. поляризованностью P, а вторая часть индукции имеет место и при отсутствии диэлектрика и равна $\varepsilon_n E$:

$$\boldsymbol{D} = \boldsymbol{P} + \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}} \boldsymbol{E}. \tag{2.9}$$

Из приведенного выражения следует, что в принципе для описания явления поляризации диэлектриков достаточно любой одной из двух макроскопических характеристик *D* и *P*, но принято использовать обе. При этом зависимость *D* от величины поля *E* приводит к еще одному макроскопическому параметру, характеризующему поляризацию.

Диэлектрическая проницаемость є_вє определяется произведением электрической постоянной є_в и относительной диэлектрической проницаемости є, которая в дальнейшем будет называться просто диэлектрической проницаемостью. Величина є_вє характеризует пропорциональность электрической индукции и поля:

$$D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E. \tag{2.10}$$

Из формул (2.8) — (2.10) можно получить соотношение между восприимчивостью и электрической проницаемостью:

$$\varepsilon = 1 + \chi. \tag{2.11}$$

Таким образом, обе макроскопические характеристики χ и є равноправны при описании поляризации диэлектриков во внешнем электрическом поле. Однако на практике для этого чаще используется диэлектрическая проницаемость. Как уже отмечалось в § 1.2, этот важнейший параметр диэлектриков зависит от температуры, частоты и напряженности электрического поля: є (T, ω, E) .

Температурная зависимость є обусловлена влиянием теплового движения молекул, атомов или ионов диэлектрика на процессы поляризации. Для различных диэлектриков величина є может как возрастать, так и понижаться при повышении температуры. Количественной характеристикой изменения є (T) является температурный коэффициент диэлектрической проницаемости:

$$TK_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} \cdot$$
 (2.12)

В меньшей степени и реже проявляется зависимость диэлектрической проницаемости от н а п р я ж е н н о с т и э л е к т р и ч е с к о г о п о л я. В большинстве диэлектриков изменение ε (*E*) вообще не удается зарегистрировать экспериментально, так как их нелинейность становится заметной лишь в очень сильных электрических полях. Только в сегнетоэлектриках и близких к ним веществах зависимость ε (*E*) значительна уже при напряженности поля $10^4...10^5$ В/м. Для количественного описания нелинейности по аналогии с температурной зависимостью вводится также дифференциальный параметр

$$N_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dT} \cdot$$
 (2.13)

Частотная зависимость є имеет место вследствие инерционности некоторых механизмов поляризации, которые при повышении частоты электрического поля $\omega = 2\pi v$, т. е. при возрастании скорости изменения поля, не успевают следовать за изменением E(t).

Понятие поляризации диэлектриков и первоначальное представление о диэлектрической проницаемости возникли из работ Фарадея, проведенных на постоянном напряжении: между металлическими обкладками электрического

конденсатора помещались различные диэлектрики, причем емкость конденсатора возрастала в ε раз по сравнению с вакуумом. На самом деле в таком эксперименте полученные данные относятся к *статической* диэлектрической проницаемости ε_0 , так как при очень низких частотах (в пределе $\omega \rightarrow 0$) все процессы поляризации успевают установиться. Для всех диэлектриков $\varepsilon_0 > 1$.

В динамическом режиме E = E(t), следовательно, D = D(t); проницаемость зависит от частоты и называется *динамической* диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, которая может иметь любое (не только положительное) значение. Зависимость $\varepsilon(\omega)$ называется *дисперсией* диэлектрической проницаемости. При исследовании дисперсии ε диэлектриков можно получить важные экспериментальные данные о природе поляризации и об инерционности различных механизмов поляризации.

2.4. МЕХАНИЗМЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

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

Строгий расчет электрических явлений, происходящих в веществе, представляет собой весьма сложную проблему в связи с тем, что микроскопические электромагнитные поля в атомах и молекулах быстро изменяются в пространстве и во времени, и только в принципе все особенности этих взаимодействий могут быть рассчитаны методами квантовой механики. В действительности строгие расчеты взаимодействий электронных оболочек и ядер атомов проведены лишь для простых структур типа атома или молекулы водорода. Расчеты полей даже сравнительно простых молекул типа аммиака, метана или воды проводятся с большими приближениями. К тому же в диэлектрике между такими молекулами существуют дополнительные электрические взаимодействия, которые еще более усложняются из-за тепловых колебаний и броуновского движения. Поэтому вместо строгого последовательного квантово-механического рассмотрения физического явления поляризации диэлектриков на первом этапе изучения необходимо вводить многие упрощающие предположения и, таким образом, сводить исследуемое явление к грубым, но зато простым и ясным моделям этого процесса.

Модельные представления о механизмах поляризации целесообразно классифицировать по ряду характерных особенностей. Прежде всего, следует отметить, что в поляризации, как и в электропроводности, могут участвовать различные ч а с т и ц ы, смещение которых при приложении к диэлектрику электрического поля или по другим причинам приводит к появлению электрического момента. К ним относятся электроны, смещающиеся в электрическом поле из равновесного положения в атомах или молекулах; ионы. отклоняющиеся при воздействии электрических полей или механических деформаций из равновесного состояния в молекулах или узлах кристаллической решетки; диполи (полярные молекулы или молекулярные группы — радикалы), изменяющие свою ориентацию при приложении электрического поля, а также другие заряженные или полярные группы в диэлектриках (назовем их «макродиполи»), изменяющие свою локализацию или ориентацию таким образом, что в диэлектрике возникает электрический момент. Следовательно, в соответствии с различной природой заряженных частиц, образующих в диэлектрике электрический момент, поляризация может быть электронной, ионной или дипольной; в некоторых многокомпонентных или неоднородных диэлектриках к поляризации приводят также макродиполи.

Электроны, ионы или диполи, которые приводят к электрической поляризации, могут по-разному входить в с т р у кт у р у диэлектриков. Если они-являются основными структурными элементами диэлектрика, то поляризацию, по аналогии с проводимостью, можно называть собственной. В том случае, когда эти частицы локализованы в окрестности дефектов структуры твердого диэлектрика или входят как примеси в жидкие или газообразные диэлектрики, поляризация является примесной. В неоднородных по структуре диэлектриках к поляризации приводит накопление электрических зарядов на границах разных фаз, а в ряде случаев она возникает также за счет переориентации макродиполей. Эти виды поляризации объединяются под названием поляризация *неоднородных диэлектриков*.

Электроны, ионы или диполи могут приводить к появлению электрического момента (поляризованного состояния) посредством различных м е х а н и з м о в. Если эти частицы связаны в структуре диэлектрика достаточно «жестко», то внешнее электрическое поле может привести лишь к очень малым (даже по сравнению с атомными размерами) отклонениям этих частиц из равновесного неполяризованного состояния. Например, при напряженности поля 10⁷ В/м упругое смещение электронов в атоме или ионов в молекуле из равновесного положения обычно не превышает 10^{-4} Å, поскольку примерно во столько же раз внешнее поле меньше внутренних полей, действующих в атомах или молекулах. Тем не менее, если в такой поляризации участвуют все атомы (ионы, молекулы) диэлектрика, т. е. если поляризация является собственной, то такие небольшие упругие смещения приводят к значительному интегральному вкладу этого механизма в величину диэлектрической проницаемости. Условимся называть такую поляризацию *упругой*, она называется также деформационной, или поляризацией смещения.

После выключения электрического поля смещенная полем система зарядов в случае упругой поляризации за время порядка $10^{-13}...10^{-17}$ с возвращается в основное состояние и электрический момент исчезает. Вследствие малой инерционности упругой поляризации диэлектрическая проницаемость, обусловленная этим механизмом, практически не зависит от частоты, так что дисперсия є в диэлектриках с такой поляризацией отсутствует до частоты порядка 10^{12} Гц. Большая жесткость связей частиц, участвующих в упругой поляризации, приводит также к малому влиянию на величины поляризуемости и диэлектрической проницаемости других внешних условий (температуры и давления)¹.

При иных механизмах поляризации значительная температурная зависимость поляризуемости в принципе является обязательной. Это означает, что в таких случаях тепловое смещение электронов, ионов или диполей существенно сказывается на их движении в электрическом поле. Основной причиной этого влияния является более слабая связь частиц, участвующих в этой поляризации, с соседними частицами. Например, в газах и жидкостях слабо связаны молекулы, а электроны в атомах и ионы в молекулах связаны сильно. Поэтому в газах и жидкостях только полярные молекулы — диполи — могут приводить к сильно зависящей

¹ Существуют твердые диэлектрики — будем называть их параэлектриками, — в которых в определенном интервале температур наблюдается сильная зависимость &(T) несмотря на то, что основной механизм их поляризации является упругим ионным. Такая особенность обусловлена потенциальной возможностью фазового перехода в этих кристаллах; ионные связи в них уже не проявляют достаточной «жесткости», а поляризация является скорее квазиупругой, чем упругой, так как проявляет нелинейные свойства.

от температуры поляризации. В твердых диэлектриках не только диполи, но и электроны и ионы, локализованные вблизи дефектов структуры, могут давать значительный вклад в зависящую от температуры поляризацию. В рассматриваемых случаях электроны, ионы и диполи

В рассматриваемых случаях электроны, ионы и диполи могут при своем тепловом хаотическом движении перемещаться на расстояния, сравнимые с размерами атомов или молекул (порядка 1 Å). При этих перемещениях в отсутствии электрического поля поляризация не возникает, потому что тепловые перемещения заряженных частиц являются хаотичными и в среднем компенсируются (электрический момент единицы объема равен нулю). Однако приложенное электрическое поле приводит к асимметрии в распределении перемещающихся зарядов (или в ориентации диполей), вследствие чего должна возникать поляризация. Будем называть эту поляризацию *прыжковой* по аналогии с рассмотренным выше механизмом прыжковой проводимости. Этот механизм поляризации можно называть также *тепловым*; иногда его называют релаксационным.

При прыжковой поляризации за счет теплового движения ионы, электроны или диполи преодолевают энергетические барьеры между возможными локальными положениями. Электрическое поле изменяет высоту этих барьеров и вызывает появление поляризованного состояния, так как в энергетически более благоприятных положениях накапливается большее число электрически заряженных слабо связанных частиц. После выключения поля за счет дезориентирующего влияния теплового движения поляризация исчезает. Такой механизм поляризации, очевидно, является более медленным по сравнению с упругой поляризацией. Время установления равновесного состояния (поляризованного — после включения поля, неполяризованного — после его выключения) называется *временем релаксации* т. Величина т зависит от температуры диэлектрика и может составлять 10⁻²...10⁻¹⁰с.

Перемещение электрика и может составлять то с. Перемещение электронов и ионов при тепловых прыжках происходит на расстояние 1...10 Å, т. е. является во много раз большим, чем при упругой поляризации. Однако перемещаются лишь некоторые, обычно примесные, слабосвязанные частицы, концентрация которых относительно невелика. Поэтому вклад от прыжковой поляризации в величину є часто соизмерим со вкладом упругой поляризации, но в дипольных диэлектриках он может намного превосходить вклад упругой поляризации. Интересно отметить, что расстояние, на которое перемещаются частицы при прыжковом механизме (в отличие от механизма упругой поляризации), не зависит от величины электрического поля, так как определяется только особенностями структуры (распределением дефектов и ловушек в структуре, если речь идет о твердом диэлектрике). Тем не менее, возникающий при прыжковой поляризации электрический момент единицы объема диэлектрика в первом приближении пропорционален величине напряженности электрического поля, так как от напряженности поля зависит концентрация избыточно переместившихся электронов или ионов (или переориентированных диполей). Например, при ориентационной поляризации диполей в полярной жидкости в электрическом поле 10⁷ В/м фактически ориентированы по полю всего 2...3% диполей.

Таким образом, в прыжковой (тепловой) поляризации участвуют обычно слабосвязанные частицы¹, время установления этой поляризации (время релаксации) сравнительно велико и зависит от температуры; температурная зависимость должна иметь место также и для поляризуемости.

Значительная температурная зависимость времени релаксации и диэлектрического вклада характерна также для поляризации неоднородных диэлектри-ков. Накопление электрических зарядов на границах неоднородностей — различных по свойствам слоев, пор, включений — приводит к объемнозарядной поляризации. При этом процессе электроны и ионы мигрируют в неоднородном диэлектрике на значительные (уже макроскопические) расстояния и образуют объемный заряд, который повышает емкость электрического конденсатора, содержащего такой диэлектрик. Точно также в диэлектриках, содержащих крупные дипольные группы, например домены в сегнетоэлектриках или капельки полярной жидкости, находящиеся в виде эмульсии в неполярной жидкости, при изменении электрического поля происходит переориентация таких макродиполей (такая объемнозарядная и макродипольная поляризация называется «миграционной»).

¹ В некоторых кристаллах, называемых полярными, так же как и в полярных жидкостях, практически все вещество состоит из дипольных молекул. Диэлектрическая проницаемость в таких веществах обычно повышена. В полярных кристаллах диполи могут быть строго ориентированы (образуя *пироэлектрик* при параллельной ориентации дипольных моментов молекул и «антипироэлектрик» при встречной ориентации) или находиться в исупорядоченном состоянии. Степень разупорядочения обычно зависит от температуры, причем наблюдается характерная для параэлектриков зависимость в (T) = C (T — θ)⁻¹.

Время релаксации объемнозарядной или макродипольной поляризации сравнительно велико, зависит от температуры, структуры и свойств неоднородного диэлектрика и обычно составляет 10⁴...10⁻⁵ с. Поскольку размеры структурных неоднородностей могут быть большими, то обычное представление о диэлектрической проницаемости для описания объемнозарядной и макродипольной поляризации, строго говоря, неприменимо. Поэтому вводится представление об эффективной диэлектрической проницаемости ган, которая может быть рассчитана по геометрическим размерам и емкости конденсатора с неоднородным диэлектриком, измеренной на низкой частоте. Вклад в величину газа от рассматриваемых сравнительно медленных механизмов поляризации на низких частотах может оказаться весьма большим.

Из сказанного выше очевидно, что механизмы возникновения электрического момента (поляризованности) диэлектриков могут быть весьма различными. Но перечисленные выше простье модели поляризации диэлектриков далеко не всегда отражают истинную ситуацию, которая может быть гораздо сложнее. Главная трудность заключается в том, что простые модели не учитывают взаимодействие поляризующихся частиц. Поэтому такие модели наиболее близки к реальной поляризации для простейших диэлектриков (газов), так как в них из-за большого удаления молекул их взаимодействиями можно пренебречь. В конденсированных фазах (жидкостях и твердых телах) поляризация обусловлена уже не свободным перемещением одной частицы, а «кооперативным» движением группы частиц.

Строгий квантовомеханический подход к объяснению явления поляризации твердых диэлектриков в настоящее время возможен только для монокристаллов, обладающих регулярной периодической структурой. Описание поляризации в кристаллах-диэлектриках базируется на современной теории твердого тела.

Квантовомеханическая модель монокристалла описывает различные физические явления, в том числе и поляризацию, на основе математической модели к в а з и ч а с т и ц. Под квазичастицами понимают коллективные возбуждения, возникающие в идеальном кристалле. Предполагается, что энергия кристалла, которая может принимать ряд дискретных значений, равна сумме энергий различных квазичастиц, являющихся своеобразными квантами коллективных возбуждений.

При абсолютном нуле температуры и при отсутствии внешних полей и облучений (в основном состоянии) концентрация квазичастиц в кристалле равна нулю. Нагревание кристалла, приложение к нему электрического или магнитного поля, облучение фотонами различных энергий (инфракрасными, оптическими, ультрафиолетовыми, рентгеновскими и у-фотонами), бомбардировка кристалла электронами, нейтронами и другие внешние воздействия приводят к увеличению энергии кристалла, порождая в нем квазичастицы: фоионы, электроны и дырки проводимости, поляроны, экситоны, магноны и пр.

Фононами называются волны («волновые пакеты») упругих смещений кристаллической решетки. Акустические фононы могут

возбуждаться не только тепловыми колебаниями решетки, но и ультразвуковыми волнами, а также нейтронами. Оптические фононы могут быть возбуждены, кроме тепловых флуктуаций, электрическим полем, нейтрониьм облучением и другими способами. Возбужденные состояния кристалла, соответствующие упругим волнам (фононам), могут быть описаны квантовомеханической моделью фононного газа, подчиняющегося статистике Бозе — Эйнштейна. Такие квазичастицы принято называть бозонами. Бозоны отличаются тем, что они характеризуют колебательный процесс в твердом теле и всегда описываются цельм спином. Вследствие этого они могут неограниченно накапливаться в одном состоянии, так как на них не распространяется принцип запрета Паули.

Напротив, электроны и дырки проводимости, которые в кристалле также являются квазичастицами и характеризуют коллективные возбуждения, подчиняются статистике Ферми – Дирака, обладают полуцелым спином и являются типичными представителями фермионов. Обычно фермионы генерируются парами (например электрон — дырка) и лишь в свободных энергетических состояниях, так как согласно принципу Паули в одном энергетическом состоянии могут находиться ие более двух электронов с противоположными спинами. Фермионы отличает то обстоятельство, что каждой частице соответствует античастица и между ними может происходить аннигиляция. Отметим, что в вакууме электрону соответствует античастица — *позитрон*, в то время как в кристалле «античастицей» электрона является двирка отсутствие электрона при том или ином атоме кристаллической решетки.

Квантовомеханический дуализм волн и частиц, приводящий к представлениям о различных квазичастицах, проявляется и в других коллективных возбуждениях в диэлектрических кристаллах. К фермионам, кроме электронов и дырок, относятся поляроны — также заряженные возбужденные состояния кристалла, но связанные с поляризацией и вследствие этого с деформацией микрообласти кристалла, окружающей этот заряд. Полярон — это электрон (или дырка), который поляризует окружающий диэлектрик и оказывается связанным этой областью поляризации. Из других фермионов в диэлектриках можно отметить также флуктуон ы — квазичастицы, состоящие из носителя заряда (электрона или дырки) и какой-либо флуктуации состояния окружающего диэлектрика. Электрическое поле носителя заряда стабилизирует флуктуацию, значительно увеличивая ее время жизни в кристалле. Примером могут служить фазоны (электроны или дырки), локализованные у гетерофазной флуктуации.

Кроме упомянутых выше квазичастиц фононов, бозонами в кристаллах являются экситоны — электрически нейтральные и достаточно устойчивые образования типа электрон - дырка, обладающие целым спином. Экситоны — пример электронного возбуждения в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах, которое обычно возникает за счет достаточно высокоэнергетических фотонов. Однако в отличие от электрона проводимости или полярона перемещение экситонной пары не стимулируется электрическим полем, так как эта пара в целом является электрически нейтральной. В диэлектриках экситонная пара обычно тесно связана внутри одной элементарной ячейки, представляя собой экситон малого радиуса — экситон Френкеля. В кристаллах полупроводников связанные электрон и дырка могут находиться на зиачительном расстоянии, образуя экситон большого радиуса — экситон Ваннье. К бозонам относятся также магноны волны колебаний магнитного момента кристалла — ферромагнетика. Эти возбуждения соответствуют переходам между спиновыми состоя.

ниями ферромагнетика, распространяются по кристаллу в виде *спиновых волн*, в которых ориентация магнитного момента направлена против упорядоченных магнитных моментов атомов кристалла.

К явлению поляризации из различных квазичастиц имеют отношение прежде всего фононы: индуцированная внешним электрическим полем поляризация, согласно рассмотренной модели кристалла, может быть представлена как возбуждение этим полем оптических фононов, а диэлектрические потери — как рассеяние этих фононов на дефектах кристаллической структуры или на других фононах, в резульгате которого энергия электрического поля необратимо переходит в теплоту неупорядоченное движение акустических фононов.

Кроме оптических фононов — полярных упругих смещений ионов в кристалле — электрическое поле возбуждает также электронные оболочки атомов, ионов и молекул, порождая о п т о н ы. Эти квазичастицы, как и фононы, подчиняются статистике Бозе и возникают только при электрических возбуждениях кристаллов, причем имеют значительно большие характеристические частоты, чем оптические фононы. Поэтому оптоны обусловливают тот или иной оптический коэффициент преломления диэлектриков.

Таким образом, кратко рассмотрев модель твердого диэлектрика, можно заключить, что в весьма совершенных (бездефектных) монокристаллах-диэлектриках целесообразно различать лишь два¹ основных механизма поляризации. Первый из них обусловлен суммарным смещением электронных оболочек относительно ядер атомов или ионов (оптонами) и называется оптической поляризацией. Эта поляризация успевает устанавливаться в диапазоне видимого света и, разумеется, при более низких частотах. Оптическая поляризация обусловливает величину коэффициента преломления света. Второй механизм поляризации характерен для ионных кристаллов и обусловлен оптическими фононами — взаимным смещением ионов в решетке, возбуждаемым электрическим полем. Эта поляризация называется и н ф р акрасной, так как успевает устанавливаться на высоких частотах вплоть до инфракрасной области, где наблюдается соответствующая дисперсия. Согласно современным представлениям, важную роль в инфракрасной поляризации играет не только смещение ионных «остовов», но и деформация электронных оболочек ионов, стимулированная этими смещениями.

Следует отметить, что такой, более строгий, квантовый подход к описанию механизмов поляризации диэлектриков несколько изменяет первые, элементарные представления об этом явлении. Тем не менее, простые классические модели, хотя и являются весьма приближенными, имеют преимущество в наглядности, грубо, но в целом правильно описывают сущиость процессов, связанных с явлением поляризации.

Приведенные выше рассуждения позволяют подробнее остановиться на возможной классификации механизмов поляризации (рис. 2.2). Учитывая, что к поляризации могут привести различные заряженные частицы, выделяют электронную, ионную, дипольную и макродипольную поляризации.

¹ В случае дипольных кристаллов с неупорядоченной ориентацией полярных моментов кроме оптической и инфракрасной поляризации основным механизмом можно считать также тепловую ориентацию диполей — этот механизм описывается современной моделью Изинга.

Различие механизмов образования электрического момента во внешнем электрическом поле позволяет разделять поляризацию на упругую, прыжковую и объемнозарядную. Наконец, различное структурное положение электронов, ионов или диполей в диэлектриках дает возможность выделить поляризацию собственную, примесную и поляризацию неоднородных диэлектриков.

Однако рассмотренные случаи поляризации далеко не исчерпывают всех возможностей образования (или существо-



Рис. 2.2. Классификация механизмов поляризации диэлектриков.

вания) в диэлектрике поляризованного состояния. Все перечисленные механизмы относились лишь к поляризации, индуцированной внешним электрическим полем. Но поляризация может быть вызвана в твердых диэлектриках их механической деформацией, а в ряде случаев — изменением температуры, облучением или освещением диэлектрика (рис. 2.2). Как видно из приведенной классификационной схемы, поляризация в диэлектриках может существовать и в отсутствие каких-либо внешних воздействий. Таким образом, это физическое явление, характерное только для диэлектриков, может в ряде случаев быть весьма сложным (подробнее о механизмах поляризации см. гл. 5).

В качестве примера механизма поляризации остановимся на *пьезополяризации*, возникающей в нецентросимметричных диэлектриках при их механической деформации. В пьезоэлектриках механическое напряжение приводит к такому смещению ионов из равновесного положения, при котором возникает поляризованность. Время установления этой «механической» поляризации зависит от упругих свойств и геометрических размеров твердого диэлектрика, так как пьезодеформация происходит во всем диэлектрике. В случае пьезополяризации, как и при упругой поляризации, возникает упругая сила, пропорциональная деформации, которая стремится возвратить пьезоэлектрик в равновесное недеформированное и, следовательно, неполяризованное состояние. Однако в случае пьезополяризации электрический момент в диэлектрике вызван механической деформацией, а при упругой поляризации электрический момент индуцирован электрическим полем.

В качестве еще одного примера поляризации, не индуцированной электрическим полем, а существующей в диэлектрике в отсутствие внешних воздействий, рассмотрим остаточную поляризацию электретов. Подобно тому, как постоянный магнит создает вокруг себя магнитное поле, диэлектрик-электрет создает в окружающем пространстве электрическое поле. Поляризованное состояние электрета достигается специальной предварительной обработкой. Например, в случае термоэлектрета к неоднородному диэлектрику (или диэлектрику, имеющему высокую концентрацию дефектов структуры) на длительное время прикладывается сильное электрическое поле при повышенной температуре. После охлаждения в электрическом поле поляризация в электрете частично сохраняется, потому что время релаксации ориентированных при повышенной температуре макродиполей (или возникшего объемного заряда) возрастает после охлаждения в миллионы раз. Так появляется остаточная поляризация в виде «замороженной» прыжковой, или макродипольной, или объемнозарядной поляризации. Структура электрета становится анизотропной, текстурованной¹, а внутренняя поляризация может достигать весьма больших значений.

2.5. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

На основе рассмотренных в § 2.4 модельных представлений о механизмах поляризации проведем классификацию диэлектриков. Поляризация должна быть положе-

¹ Текстурной называют анизотропную поликристаллическую или твердоаморфную среду. Анизотропия создается преимущественной ориентацией кристаллитов, доменов, молекулярных цепочек, распределением заряженных дефектов или другими способами.

на в основу такой классификации по той причине, что именно это физическое свойство является наиболее характерным с точки зрения современных представлений о диэлектриках. Разумеется, кроме особенностей механизмов поляризации, необходимо учитывать также и особенности с т р у к т у р ы диэлектриков. Следует также иметь в виду, что практически всегда попытки классифицировать вещества или явления оказываются недостаточно успешными: почти во всех случаях можно встретить исключения из устанавливаемых при классификации правил. Однако недостатки той или иной классификации выясняются при более глубоком изучении предмета, а на начальной стадии ознакомления с предметом классификации оказываются полезными.

По особенностям структуры все диэлектрики делятся на три большие группы: г азы, жидкостиит вердые диэлектрики (рис. 2.3). В этих основных структурных группах существенно различаются не только процессы поляризации, но также и механизмы электропроводности, диэлектрических потерь и электрического пробоя.

По особенностям поляризации как газы, так и жидкости целесообразно разделять на два основных класса: неполярные и полярные (рис. 2.3). Полярными называются те газы и жидкости, которые содержат диполи-молекулы (комплексы, радикалы), обладающие отличным от нуля микроскопическим электрическим моментом¹. Различие в физических свойствах неполярных и полярных диэлектриков заметно уже на примере газов: в полярных газах диэлектрическая проницаемость отличается от квадрата коэффициента оптического преломления n и характеризуется положительным TK_{ε} , в то время как для неполярных газов $\varepsilon = n^2$ и $TK_{\varepsilon} < 0$.

Особенно заметно различие свойств полярных и неполярных жидких диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость полярных жидкостей равна нескольким десяткам (для воды ε ≈ 80), в то время как для неполярных ε = 1,8...2,2. Высокая проницаемость полярных жидкостей облегчает процессы диссоциации молекул на ионы: в резуль-

Условность такого деления заключается в том, что, строго говоря, совершенно неполярных молекул нет: те молекулы, которые называются здесь полярными, имеют дипольный момент, в тысячи и более раз превосходящий моменты так называемых неполярных молекул. Однако уже указывалось, что при любой классификации приходится несколько нарушать строгость изложения.



Рис. 2.3. Классификация диэлектриков.

тате ионная электропроводность полярных жидких диэлектриков в миллионы раз больше, чем неполярных. Полярные жидкие диэлектрики не могут использоваться в качестве электроизолирующих веществ. Более того, даже небольшая примесь их в тысячи раз повышает проводимость и в десятки раз снижает пробивное напряжение неполярных жидких диэлектриков. В связи с полярными жидкими диэлектриками следует особо упомянуть так называемые жидкие кристаллы — вещества, в которых полярные молекулы частично упорядочены. Упорядочение диполей в жидких кристаллах является спонтанным (самопроизвольным) и в этом отношении напоминает случай спонтанной поляризованности сегнетоэлектриков. Но в жидкости упорядоченные дипольные образования в принципе неустойчивы во времени и носят флуктуационный характер. Кроме того, эти упорядочения являются или одномерными — в нематических жидких кристаллах, или двумерными — в смектических жидких кристаллах, или изменяются по сложной спиральной структуре — в холестерических¹ жидких кристаллах. В то же время пироэлектрики или сегнетоэлектрики являются примерами спонтанно поляризованных трехмерных «жестких» кристаллических решеток.

Жидкие кристаллы являются в известном смысле промежуточным состоянием между слабоупорядоченной структурой — жидкостью, в которой имеется сравнительно невысокая степень ближнего порядка в расположении соседних атомов или молекул, и строгой периодической трехмерной структурой — кристаллами. При этом в жидких кристаллах «дальний порядок» может быть как одномерным (в нематических), так и двумерным (в смектических жидких кристаллах).

В приведенной на рис. 2.3 классификационной схеме твердые диэлектрики делятся, прежде всего, на два класса: центросимметричные и нецентросимметричные, т. е. «непьезоэлектрики» и пьезоэлектрики. Такое деление подчеркивает важное значение нецентросимметричных диэлектриков — пьезоэлектриков, сегнетоэлектриков, пироэлектриков, электретов и линейных электрооптических кристаллов в современной теории твердого тела, а также в современных и перспективных технических применениях диэлектриков.

Каждая из двух групп твердых диэлектриков в дальнейшем делится уже по структурным признакам с учетом возможных (или преобладающих) механизмов электрической поляризации. Разумеется, что многие важные виды диэлект-

¹. Эти термины отражают степень упорядочения диполей: «нематос» на греческом языке означает «нить» и соответствует одномерному упорядочению, слово «смегма» по-гречески означает «мыло» — в растворах мыла наблюдаются плоские слои упорядоченных диполей; спиральные изменения ориентации дипольных слоев наблюдаются в производных органического вещества — холестерина.

риков не могут быть четко распределены в этой условной классификации. Такое «промежуточное» положение некоторых диэлектриков указано пунктирными линиями.

Центросимметричные диэлектрики можно разделить на аморфные твердые диэлектрики, поликристаллы и монокристаллы. Твердоаморфные вещества иногда трактуются как переохлажденные жидкости. Это предположение оправдано для застывших смол, битумов, воска и подобных им аморфных диэлектриков (рис. 2.3). Что же касается полимеров и стекол, то в этих веществах наблюдается в большей или меньшей степени явление упорядочения во взаимном расположении атомов и молекул, т. е. «ближний порядок». При этом «центросимметричность» надо понимать лишь в макроскопическом смысле — в свойствах диэлектрика, усредненных по объему. Интересно отметить, что во всех этих диэлектриках может быть получена остаточная поляризация, например при приложении сильного электрического поля и одновременном нагревании диэлектрика (термополяризация). Как известно, первый электрет был получен именно таким способом из смеси воска и смол. Нецентросимметричный диэлектрик может быть получен из аморфных диэлектриков кроме термополяризации другими технологическими приемами, например полимеризацией тонких слоев. В этих случаях искусственным способом образуется поляризованная текстура, которую следует отнести уже к классу нецентросимметричных диэлектриков.

Поликристаллы представляют собой важную для техники группу диэлектриков. Различные виды поликристалловситаллы, керамика, нерегулярные кристаллы (сдвойникованные, с чередующейся структурой и другие) отличаются по способу получения, фазовому составу и по свойствам. Это неоднородные диэлектрики. Керамика, например, состоит из кристаллической и аморфной (стекловидной) фаз и содержит газовые (воздушные) включения (поры). Ситаллы в принципе не содержат пор, а нерегулярные кристаллы не содержат и аморфной фазы. Центросимметричность поликристаллических диэлектриков также надо понимать в макроскопическом смысле. Разумеется, что и в этом случае специальной обработкой — например, температурной поляризацией во внешнем электрическом поле — могут быть получены поляризованные текстуры, которые относятся уже к классу нецентросимметричных диэлектриков. Известны и широко используются в технике пьезокерамика, пьезоситаллы, керамические электреты.

Монокристаллы диэлектриков интересны прежде всего тем, что их структура является регулярной, так что различные физические свойства, в том числе и явление диэлектрической поляризации, в монокристаллах могут быть изучены и поняты более глубоко по сравнению с другими, неоднородными диэлектриками. В монокристаллах симметрия макроскопических свойств отражает микроскопическую симметрию. Деление монокристаллов диэлектриков (рис. 2.3) проводится по принципу преобладающих сил связей в кристаллической решетке. Известно, что это деление не претендует на строгость, так как основано на применении идеализированных моделей молекулярного, ковалентного, ионного или дипольного кристалла. Примерами диэлектриков, близких к идеальным моделям, могут служить: твердые инертные элементы — молекулярные кристаллы; алмаз — ковалентный кристалл; галоиды щелочных металлов — ионные центросимметричные диэлектрики; лед и твердая соляная кислота (в некотором интервале температур) — примеры неупорядоченных дипольных кристаллов.

В классификационной схеме среди центросимметричных кристаллов выделены так называемые параэлектрики, о которых говорилось выше в связи с перечислением механизмов поляризации. Их особенность заключается в температурной зависимости диэлектрической проницаемости, которая изменяется по закону Кюри — Вейсса $\varepsilon \approx C (T - \Theta)^{-1}$. По мере охлаждения параэлектрика и приближения к кристаллической температуре его симметрия может измениться, если происходит фазовый переход в новое состояние сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое. Антисегнетоэлектрики в классификационной схеме условно помещены между двумя классами центросимметричных и нецентросимметричных кристаллов. Причина этому, во-первых, та, что в антисегнетоэлектриках наблюдается «сверхструктура» — отсутствие центра так называемая симметрии в элементарных кристаллических ячейках и «антипараллельное» соединение этих ячеек в центросимметричную (с макроскопической точки зрения) структуру. Во-вторых, некоторые антисегнетоэлектрики и выше и ниже точки фазового перехода являются пьезоэлектриками; а, в-третьих, приложение сильного электрического поля может привести к фазовому переходу из антисегнетоэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние.

Обсуждая классификацию центросимметричных диэлектриков, следует отметить, что и в центросимметричных

монокристаллах, содержащих значительную концентрацию структурных дефектов, может быть получена остаточная поляризация в виде текстуры заряженных дефектов. Способ получения такой структуры может быть обычным температурная поляризация. В кристаллах с остаточной поляризацией (даже в высокосимметричных шелочногалоидных) может обнаруживаться пьезоэффект, линейный электрооптический эффект и другие не характерные для подобных диэлектриков свойства. Таким образом, можно утверждать, что из всех центросимметричных твердых диэлектриков можно в принципе получить нецентросимметричные текстуры, используя или явление остаточной поляризации (на дефектах), или просто прикладывая к диэлектрику сильное постоянное электрическое поле. В последнем случае анизотропия свойств индуцируется смещением электронов, ионов и диполей во внешнем электрическом поле.

Рассмотрим нецентросимметричные твердые диэлектрики. По структурному признаку в этом случае целесообразно выделить монокристаллы и текстуры. Поликристаллические (керамические) пьезо- и сегнетоэлектрики при этом должны быть отнесены к текстурам, так как без специальной обработки в сильном электрическом поле — «поляризации» — сегнетокерамика не обладает пьезоэффектом и лишь после такой «поляризации» в ней образуется текстура ориентированных доменов.

В настоящее время известны разнообразные виды текстур. Они могут возникать при предварительной поляризации во внешнем электрическом поле различных неоднородных диэлектриков. При этом могут ориентироваться (и впоследствии длительное время сохранять ориентацию уже без приложенного поля) не только сегнетоэлектрические домены, но и макромолекулярные диполи, может сохраняться асимметричное распределение электрических зарядов в окрестностях структурных дефектов в поликристаллах и в примесных кристаллах.

Наличие остаточной поляризованности в некоторых текстурах приводит к тому, что в них наблюдаются электретные свойства. Очевидно, что все электреты обладают пьезоактивностью, так как относятся к нецентросимметричным диэлектрикам. Свойства пироэлектриков и электретов существенно различаются, несмотря на то что в обоих случаях внутри диэлектрика существуют постоянное макроскопическое электрическое поле и внутренняя поляризованность и в обоих случаях проявляется пьезоэффект. Это объясняется тем, что в пироэлектриках поляризованность является спонтанной, самопроизвольной, энергетически выгодной для данной кристаллической структуры, а в электретах она является остаточной, созданной искусственно, причем поляризованное состояние в отсутствие внешнего поля обычно является метастабильным. Различие между электретом и пироэлектриком можно установить экспериментально. Как известно, при изменении температуры пироэлектрика легко регистрируется пироэлектрический ток, изменяющий свое направление в зависимости от того, производится нагрев или охлаждение. Для пироэлектрика этот процесс может происходить многократно. При нагревании электрета, помещенного в замкнутую электрическую цепь с микроамперметром, также отмечается появление электрического тока. Но это явление происходит за счет деполяризации электрета и является необратимым.

Нецентросимметричные монокристаллы потенциально, в силу особенностей структуры, должны обладать как линейным электромеханическим эффектом (пьезоэффектом), так и линейным электрооптическим эффектом. Исключения из этого правила встречаются редко. Из 32 классов кристаллов 20 являются ацентричными и могут обладать пьезосвойствами. В монокристаллах микроскопические СИМметричные свойства предопределяют макроскопическую симметрию благодаря «дальнему порядку» в расположении атомов. Согласно приведенной на рис. 2.3 классификационной схеме, нецентросимметричные кристаллы можно разделить на пироэлектрики и «непироэлектрики». Из двадцати классов нецентросимметричных кристаллов 10 обладают важной особенностью — наличием полярной оси. Этот элемент симметрии отличается тем, что при любых операциях симметрии, возможных для данного класса кристалла (повороты, зеркальное отражение), направление полярной оси не меняется на противоположное. Эти 10 классов кристаллов потенциально являются пироэлектрическими. Таким образом, наличие спонтанной поляризованности в кристаллических диэлектриках предопределено симметрией этих монокристаллов.

Сегнетоэлектрики представляют собой подгруппу пироэлектриков. Принято называть сегнетоэлектриком «нелинейный» пироэлектрик, в котором направление спонтанной поляризации может быть изменено внешним электрическим полем. Напротив, в других, «линейных» пироэлектриках (например в кристаллах турмалина) внешнее электрическое поле не может изменить направление спонтанной поляризации. Понятия *пьезоэлектрик, электрет, пироэлектрика* и *сегнетоэлектрик* связаны следующим образом: любой монодоменный сегнетоэлектрик является пироэлектриком, а любой пироэлектрик является в то же время пьезоэлектриком (но не наоборот). Точно так же любой электрет должен проявлять пьезоэлектрические (но не пироэлектрические) свойства, а из любого пироэлектрика в принципе можно приготовить электрет, если очистить его поверхность (получить «свежий» скол кристалла), понизить электропроводность (исследовать кристалл при низких температурах) или применить другие, конкретные для каждого кристалла, меры.

В заключение необходимо еще раз отметить, что приведенная классификация во многом условна и должна приниматься, в основном, как план последующего изучения свойств различных диэлектриков.

ГЛАВА З

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

3.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ИНДУКЦИЯ И ПОЛЯРИЗОВАННОСТЬ

В вакуумном конденсаторе напряженность электрического поля определяется поверхностной плотностью ρ_{n} электрических зарядов, расположенных на металлических электродах (рис. 3.1, *a*):

$$E_{\mathrm{Bak}} = \rho_{\mathrm{II}} / \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}},$$

где $\varepsilon_{\rm p}$ — электрическая постоянная; $\rho_{\rm n} = \sigma$.



Рис. 3.1. Вакуумный плоский конденсатор (а) и конденсатор с диэлектриком (б).

Разность потенциалов, или электрическое напряжение, при этом $U = E_{\text{вак}} d$, где d — расстояние между электродами. Теоретически считается, что площадь пластин конденсатора S «бесконечна», т. е. $d \ll S^{1/2}$.

Диэлектрик, помещенный в этот конденсатор, согласно эксперименту Фарадея, уменьшает разность потенциалов в є раз при условии, что заряд на электродах остается тем же (предполагается, что электрический конденсатор не подключен к источнику напряжения и что электропроводность диэлектрика отсутствует, так что заряды не стекают). Таким образом, напряженность электрического поля в диэлектрике именьшается в є раз.

Понизить напряженность поля можно было бы и в вакуумном конденсаторе, если в є раз понизить плотность электрического заряда на электродах. Но поскольку полный заряд на обкладках конденсатора при внесении диэлектрика не изменяется, то эффект уменьшения напряженности поля объясняется тем, что на обоих поверхностях диэлектрика, прилегающих к электродам, образуются электрические заряды противоположного знака (рис. 3.1, б). Эти заряды нейтрализуют часть полного заряда на электродах, что и понижает напряженность поля в диэлектрике по сравнению с вакуумом. Поверхностные заряды диэлектрика обусловлены его поляризованностью.

В связи с явлением поляризации диэлектриков вводятся три параметра.

1. Напряженность электрического поля в диэлектрике E, характеризующая в описанной модели свободный электрический заряд на электродах конденсатора:

$$E = \rho_{\Pi} / (\varepsilon \varepsilon_{B}). \tag{3.1}$$

2. Электрическая индукция D, характеризующая полный заряд на электродах конденсатора:

$$D = \rho_{\Pi} / \epsilon_{\rm B}. \tag{3.2}$$

3. Поляризованность P, равная плотности поверхностного заряда на диэлектрике и характеризующая ту часть полного заряда на электродах конденсатора, которая связана противоположными зарядами диэлектрика:

$$P = \rho_{\mathbf{n}} \left(\mathbf{1} - \boldsymbol{\varepsilon}^{-1} \right). \tag{3.3}$$

Следовательно, *D*, *P* и *E* являются макроскопическими характеристиками диэлектрика. Их взаимосвязь легко установить из приведенных выше выражений. Во-первых, из (3.1) и (3.2) следует:

$$D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E \tag{3.4}$$

Во-вторых, электрическая индукция может быть определена как сумма свободного и связанного зарядов на электродах конденсатора:

$$D = \varepsilon_{\rm B} E + P. \tag{3.5}$$

Формула (3.5) важна в том отношении, что позволяет связать макроскопические и микроскопические параметры диэлектрика. Из нее следует важное расчетное соотношение для диэлектрической проницаемости:

$$\boldsymbol{\varepsilon} - \mathbf{1} = P/(\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}} E). \tag{3.6}$$

Из сказанного следует, что относительная диэлектрическая проницаемость с может быть определена как отношение электрического поля в вакууме к напряженности поля в диэлектрике при условии, что заряд на пластинах конденсатора остается неизменным:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{n}}\boldsymbol{\varepsilon} = D/E$$

Как уже отмечалось, индукция D характеризует полный заряд на пластинах конденсатора. Поэтому, если удалить диэлектрик, не изменяя величину заряда на электродах, то напряженность электрического поля между обкладками конденсатора будет равна $D/\varepsilon_{\rm B}$. При наличии диэлектрика это поле уменьшается в ε раз и равно E.

Кроме є при описании свойств диэлектриков используют также параметр, называемый диэлектрической восприимчивостью χ (§ 2.3). При определении этого параметра используется прямая пропорциональность поляризованности и напряженности электрического поля:

$$P = \varepsilon_{\rm p} \chi E. \tag{3.7}$$

Из формул (3.6) и (3.7) следует, что $\varepsilon = 1 + \chi$.

Уравнение (3.5), связывающее электрическую индукцию, поляризованность и напряженность электрического поля, является векторным:

$$D = \varepsilon_{\rm p} E + P. \tag{3.8}$$

Однако в изотропных диэлектриках (газах, жидкостях, стеклах) все три вектора, описывающие процесс поляризации, коллинеарны и векторная сумма (3.8) может быть заменена алгебраической (3.5). В анизотропных диэлектриках кристаллах низкой симметрии и текстурах — направления векторов индукции и поляризованности отличаются от направления приложенного поля (если оно приложено не вдоль главных оптических осей кристалла).

Поляризованность, характеризующая плотность поверхностного заряда на диэлектрике, очевидно, идентична электрическому дипольному моменту единичного объема диэлект-



Рис. 3.2. К вопросу о поляризации:

а — поляризованный диэлектрический куб, размеры ребер которого равны единице измерений длины, б модель диполя. рика. Для иллюстрации этого положения на рис. 3.2, *а* показан элементарный куб, на двух противоположных поверхностях которого сосредоточены связанные положительные и отрицательные заряды. Электрический момент равен произведению заряда на расстояние, т. е. $\rho_{\rm связ}d$. Поскольку d = 1, $P = \rho_{\rm связ}$. Это макроскопическое определение поляризованности согласуется с микроскопическим: *поляризованносты* равна сумме моментов одинаково направленных диполей, находящих-

ся в единице объема диэлектрика.

Модель элементарного диполя показана на рис. 3.2, б. Такой диполь образован двумя электрическими зарядами противоположного знака +q и -q, которые находятся на расстоянии l друг от друга. Электрический момент

$$\boldsymbol{p} = q\boldsymbol{l}$$

причем направление *l* выбирается от отрицательного заряда к положительному. По этой причине направление вектора поляризованности в изотропном диэлектрике совпадает с направлением вектора напряженности электрического поля.

3.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

В предыдущем разделе этот важнейший параметр диэлектриков, характеризующий процессы поляризации, был определен как коэффициент, показывающий уменьшение напряженности электрического поля в веществе по сравнению с полем вакуума. Параметр є может быть введен также по изменению емкости электрического конденсатора.

Изменим условия эксперимента по определению є, описанного в § 3.1 (рис. 3.1). Будем поддерживать неизменной величину разности потенциалов на электродах с помощью источника электрического напряжения. Тогда при внесении диэлектрика в конденсатор в є раз возрастет величина электрического заряда:

без диэлектрика $Q_{\rm B} = C_{\rm B} U;$

с диэлектриком $\tilde{Q}_{\mathbf{s}} = \tilde{C}_{\mathbf{s}}^{\mathbf{s}} \tilde{U} = CU.$

Величина $C_{\rm B}$ характеризует вакуумную (иначе говоря — «геометрическую») емкость. Для плоского конденсатора $C_{\rm B} = \varepsilon_{\rm B} S/d$. Для конденсатора с диэлектриком емкость возрастает в є раз:

$$C = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon S/d. \tag{3.9}$$

Это соотношение применяется для экспериментального определения величины є по измеряемой емкости при исследовании диэлектриков в широком диапазоне частот — от инфранизких и до сверхвысоких (СВЧ).

В диапазоне СВЧ для определения диэлектрической проницаемости обычно используется то обстоятельство, что скорость электромагнитных волн в веществе уменьшается в $V \varepsilon$ раз (§ 3.3). Поэтому, измеряя длину волны в диэлектрике и сравнивая ее с длиной волны в вакууме (при той же частоте), можно найти значение относительной диэлектрической проницаемости.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость вещества может быть найдена из двух независимых экспериментов: по увеличению емкости электрического конденсатора и по уменьшению скорости электромагнитных волн. Третий эксперимент такого рода основывается на законе Кулона. Изучая взаимодействие двух электрических зарядов в вакууме и в веществе, Кулон установил, что сила их притяжения (или отталкивания) уменьшается в веществе в є раз:

$$f = \frac{q_1 q_2}{4\pi e_{\rm B} e r_{12}^2} , \qquad (3.10)$$

где q_1 и q_2 — величина взаимодействующих зарядов и r_{12} — расстояние между ними.

Перечисленные возможности определения диэлектрической проницаемости являются взаимообусловленными. Например, увеличение емкости электрического конденсатора в є раз при введении в него диэлектрика можно объяснить, исходя из закона Кулона. Согласно этому закону положительные и отрицательные заряды, находящиеся на обкладках конденсатора, притягиваются. При неизменном напряжении источника заряд на электродах должен быть тем больше, чем меньше расстояние между пластинами,

3*

потому что в этом случае сила притяжения (3.10) больше. Следовательно, при сближении электродов емкость электрического конденсатора должна увеличиться.

Предположим, что расстояние между электродами и напряжение на конденсаторе остаются неизменными, но в вакуумный конденсатор вносится диэлектрик. Электрическое притяжение зарядов, как видно из (3.10), ослабляется при этом в є раз. Во столько же раз должен возрасти заряд на электродах. Следовательно, внесение дизлектрика эквивалентно сближению электродов вакуумного конденсатора, так как при том же напряжении U это приводит к увеличению заряда конденсатора.

В зависимости от условий проведения исследований диэлектриков термин «диэлектрическая проницаемость» приобретает различные физические смысловые оттенки. В § 2.3, например, использовалось представление о *статической* диэлектрической проницаемости ($\omega \rightarrow 0$), а также о зависящей от частоты *динамической* диэлектрической проницаемости ε (ω). В связи с исследованием частотной зависимости (дисперсии) диэлектрической проницаемости используется также обозначение ε_{∞} , характеризующее величину проницаемости при столь высокой частоте ($\omega \rightarrow \infty$), при которой дисперсия уже закончилась.

В окрестности резонансной дисперсии динамическая диэлектрическая проницаемость может принимать любое, в том числе и отрицательное, значение (см., например, рис. 4.8, *a*). Однако статическая диэлектрическая проницаемость вещества всегда больше единицы. Для вакуума $\varepsilon_0 = 1$. Если определить ε_0 по емкости конденсатора, то для проводника (металла) статическая проницаемость $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$, так как случай короткого замыкания конденсатора в электротехнике интерпретируется «бесконечно большой величиной емкости», т. е. $C \rightarrow \infty$.

При больших напряженностях электрического поля, как уже отмечалось в § 2.3, величина є зависит от E, что обусловливает нелинейность диэлектрической проницаемости¹. В нелинейном диэлектрике нарушается один из основных принципов классической электродинамики — принцип суперпозиции полей. Если в диэлектрике поле E_1 вызывает индукцию D_1 (что можно кратко записать как $E_1 \rightarrow D_1$), а поле E_2 приводит к индукции D_2 , то принцип суперпози-

¹ Диэлектрическая проницаемость нногда может зависеть и от напряженности магнитного поля в веществе. Экспериментально такая зависимость может наблюдаться, например, в сегнетомагнетиках (§ 12.6).

ции утверждает следующее:

$$(a_1E_1 + a_2E_2) \rightarrow (a_1D_1 + a_2D_2),$$
 (3.11)

где a_1 и a_2 — постоянные коэффициенты.

В линейном диэлектрике эта причинно-следственная связь выполняется, а в нелинейном — нарушается. Кроме того, в линейном диэлектрике приложенное электрическое поле частоты ω приводит к изменению электрической индукции с той же частотой. Напротив, в нелинейном диэлектрике синусоидальное поле приводит к индукции, изменяющейся во времени по более сложному закону, гармонический анализ которого позволяет выделить вклады от высших гармоник — сигналов, имеющих частоты, кратные частоте приложенного поля (2 ω , 3 ω и т. д.).

Магнитная нелинейность и нелинейность проводимости известны давно и нашли широкое техническое применение. Первая используется в различных ферромагнитных материалах, а вторая — в полупроводниках. Нелинейные свойства диэлектриков начали подробно исследоваться и использоваться в технике сравнительно недавно. Нелинейный диэлектрик позволяет преобразовывать электрическое напряжение — генерировать высшие гармоники, осуществлять различного вида модуляцию электрических сигналов и т. п. Используя зависимость ε (*E*), можно сконструировать диэлектрический усилитель. Обычно для этих целей используются сегнето- или параэлектрики, в которых диэлектрическая нелинейность проявляется сильно в сравнительно небольших электрических полях (§ 10.2—10.3).

Рассматривая различные особенности важного макроскопического параметра диэлектриков — диэлектрической проницаемости, следует иметь в виду, что по своей природе ε_{ij} является *тензором второго ранга*. Это следует из записи основного уравнения $D = \varepsilon_{\rm B} \epsilon E$, в котором D и E векторы, т. е. тензоры первого ранга. Приведенное выше уравнение в тензорной записи имеет вид:

$$e_{\rm B}^{-1}D_i = e_{ij}E_i, \quad i, j = 1, 2, 3.$$
 (3.12)

Тензор ε_{ii} описывает анизотропию диэлектрической проницаемости.

Многие диэлектрики изотропны. В них є не зависит от направления приложенного измерительного поля и может характеризовать диэлектрик при данных условиях одной численной величиной. Например, для воздуха є = 1,00059, для воды є = 80, для тефлона є = 2,08, для кристалла германия є ≈ 16 .

Если кристалл или текстура анизотропны в отношении диэлектрических свойств, то ε_{ij} различна в разных направлениях. Например, в титанате бария, кристаллы которого при 300 К обладают тетрагональной структурой, в направлении оси симметрии четвертого порядка (вдоль направления P_c) при частоте 1 кГц $\varepsilon_c = 200$, а в любом направлении, перпендикулярном этой оси, $\varepsilon_a = 4000$. В кристалле сегнетовой соли, имеющем более низкосимметричную ромбическую структуру, вдоль главных (кристаллофизических) осей диэлектрическая проницаемость при 290 К и частоте 1 кГц имеет следующие значения: $\varepsilon_a = 200$, $\varepsilon_s = 8,5$ и $\varepsilon_c = 7,5$.

Скалярные величины, например плотность кристалла или его температура, характеризуются одним числом и являются тензорами нулевого ранга. Векторные величины, такие как поляризованность P, электрическая индукция D, напряженность электрического поля E характеризуются тремя числами (в трехмерной системе координат) и их называют тензорами первого ранга. Тензоры первого ранга преобразуются по иным законам, чем скаляры: эти законы описываются в векторном анализе. Тензорный анализ дает законы преобразования тензоров более высокого ранга.

Уравнение (3.12) представляет собой сокращенную (тензорную) запись трех уравнений:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{\mathbf{B}}^{-1}D_{1} &= \mathbf{e}_{11}E_{1} + \mathbf{e}_{12}E_{2} + \mathbf{e}_{13}E_{3};\\ \mathbf{e}_{\mathbf{B}}^{-1}D_{2} &= \mathbf{e}_{21}E_{1} + \mathbf{e}_{22}E_{2} + \mathbf{e}_{23}E_{3};\\ \mathbf{e}_{\mathbf{B}}^{-1}D_{3} &= \mathbf{e}_{31}E_{1} + \mathbf{e}_{32}E_{2} + \mathbf{e}_{33}E_{3}. \end{aligned}$$

Например, в декартовой системе координат индексы 1, 2 и 3 соответствуют осям x, y и z. В приведенных уравнениях тензор второго ранга содержит девять компонентов. Однако даже в наиболее сложном случае кристаллов низкой симметрии только шесть из девяти компонентов являются независимыми: тензор ε_{ij} , как и тензоры σ_{ij} и μ_{ij} , является симметричным, т. е. $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$. Матрица, характеризующая этот тензор с учетом его симметрии относительно главной диагонали, имеет вид

8 ₁₁	ϵ_{12}	8 ₁₈	
ε ₁₂	8 ₂₂	8 ₂₈	
ε ₁₈	8 ₂₃	8 ₃₃	

Для любого низкосимметричного кристалла всегда можно преобразовать приведенную выше матрицу к диагональ-

а а - 1. ному виду, когда все компоненты тензора є_і, кроме диагональных, обращаются в нуль. Эти главные значения являются осями эллипсоида диэлектрической проницаемости:

$$\frac{x^2}{e_{11}} + \frac{y^2}{e_{22}} + \frac{z^2}{e_{33}} = 1.$$

В изотропных диэлектриках $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$ и эллипсоид превращается в сферу. Более подробное рассмотрение диэлектрической анизотропии, которая сопровождается анизотропией оптических свойств диэлектриков, будет проведено в § 10.4.

Анизотропией диэлектрических свойств обладают различные пьезоэлектрики, поскольку необходимым признаком пьезоэлектричества является отсутствие центра симметрии кристалла. Нецентросимметричность характерна и для пироэлектриков, кристаллофизическим признаком которых является наличие полярной оси, и для электретов — текстур с выделенным особым направлением внутренней поляризации.

При описании диэлектрических свойств пьезоэлектриков недостаточно учитывать только тензорный характер диэлектрической проницаемости. На величине є сказываются условия, в которых находится пьезоэлектрик при измерениях. Если при приложении электрического поля кристалл может свободно деформироваться, то его диэлектрическая проницаемость будет больше, чем в случае, когда механические деформации запрещены.

Этот интересный эффект обусловлен тем, что пьезоэлектрик представляет собой электромеханический преобразователь. Поэтому электрическая энергия может запасаться при поляризации «свободного» кристалла (когда деформации разрешены) не только в виде электрического смещения электронов, ионов или диполей, но и в виде механической упругой деформации всего кристалла в целом. В «зажатом» кристалле (когда деформации запрещены) механическая деформация при приложении электрического поля не про-исходит. При сравнительном измерении электрической емкости конденсатора со свободным и зажатым пьезоэлектриком окажется, что в первом случае емкость будет больше. Таким образом, электрические параметры пьезоэлектрика зависят от механического состояния кристалла.

Следует поэтому различать ε^{X} — диэлектрическую проницаемость свободного кристалла, в котором механические напряжения $X_{kl} = 0$, и ε^{*} — диэлектрическую проницаемость
зажатого кристалла, в котором механическая деформация $x_{mn} = 0$. Всегда $\varepsilon^X > \varepsilon^x$, так как пьезоэлектрическая реакция (деформация кристалла в электрическом поле) увеличивает энергию кристалла во внешнем электрическом поле, что сказывается на повышении диэлектрической проницаемости. Электромеханический вклад в ε_0 может быть разным по величине. Для пьезоэлектрических кристаллов кварца или турмалина различие ε^X и ε^x невелико (~1%) и лежит в пределах погрешности измерений. Но в других пьезоэлектриках это различие может оказаться значительным. Например, в механически свободных кристаллах титаната бария $\varepsilon_a^X = 4000$ и $\varepsilon_c^X = 200$ на частотах 1... 10 кГц, но при измерениях на сверхвысоких частотах 3... 10 ГГц, когда механическая деформация не успевает произойти, $\varepsilon_a^x = 2000$ и $\varepsilon_a^x = 60$.

Если є изменяется с температурой, то следует различать также адиабатическую (ε^{S}) и изотермическую (ε^{T}) диэлектрические проницаемости, причем $\varepsilon^{T} > \varepsilon^{S}$. Обычно электрические измерения проводятся в быстропеременном электрическом поле, так что тепловое равновесие между диэлектрическом и окружающей средой не успевает установиться за четверть периода изменяющегося электрического напряжения. При таком адиабатическом процессе изменение энтропии не происходит ($\Delta S = 0$) и измеряется ε^{S} . Однако в теоретических расчетах обычно предполагается, что процесс поляризации является изотермическим, т. е. не изменяется температура ($\Delta T = 0$). При этом речь идет о величине ε^{T} . Более подробно вопрос о различии ε^{S} и ε^{T} рассмотрен в § 3.4.

Таким образом, диэлектрическая проницаемость является макроскопическим параметром, характеризующим индуцированную поляризацию диэлектриков, и представляет собой тензор второго ранга и в анизотропных кристаллах различна в разных направлениях. Диэлектрическая проницаемость зависит также от температуры, давления и других внешних условий, в которых находится исследуемый диэлектрик. В случае значительного изменения є с температурой следует различать изотермическую и адиабатическую диэлектрические проницаемости, а в пьезоэлектриках может существенно различаться диэлектрическая проницаемость свободного и зажатого кристалла. Диэлектрическая проницаемость зависит от частоты электрического поля. Дисперсия ε (ω) от низкочастотного значения ε_0 до высокочастотного значения ε_{∞} происходит в том диапазоне частот, в котором тот или иной вид поляризации уже не успевает устанавливаться. В неоднородных диэлектриках (смесях) вводится понятие «эффективной» диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{3\phi}$, поскольку в различных микрообъемах такого диэлектрика величина є различна. В некоторых диэлектриках є в значительной степени зависит от напряженности электрического поля, т. е. наблюдается диэлектрическая нелинейность. В нелинейных диэлектриках также принято использовать параметр $\varepsilon_{3\phi}$.

3.3. ДИЭЛЕКТРИКИ В МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

Физика диэлектриков тесно граничит со смежными науками. Например, электрические свойства газов изучаются как в физике диэлектриков, так и в физике газового разряда. Точно так же физика твердых диэлектриков может рассматриваться как часть физики твердого тела. Описание электронной электропроводности и связанных с ней явлений в твердых диэлектриках в сущности такое же, как и в физике полупроводников. Однако наиболее тесной является связь теории диэлектриков с электродинамикой.

Макроскопическая электродинамика описывает поведение вещества (в том числе и диэлектрика) в электромагнитном поле посредством системы дифференциальных уравнений — уравнений Максвелла. При этом электродинамика обычно ограничивается рассмотрением свойств таких диэлектриков, в которых диэлектрическая проницаемость является постоянным параметром вещества и не зависит от напряженности электрического поля. Предполагается также, что диэлектрик однороден, т. е. е. µ и о одинаковы в различных местах диэлектрика. В электродинамике не рассматриваются модельные представления о микроскопических механизмах поляризации, намагничения или электропроводности, следовательно, теория эта является феноменологической.

С точки зрения феноменологической теории, описывающей свойства диэлектрика как материальной среды, в которой происходят распространение и потери электромагнитной энергии, основные параметры диэлектриков можно получить усреднением «микроскопических» уравнений Максвелла. Эти уравнения записываются так же, как и для вакуума, поскольку вещество представляется состоящим из движущихся в пространстве (вакууме) заряженных

Частиц — электронов, атомных ядер, ионов, молекул:

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{e} = - \mu_{B} \frac{\partial \boldsymbol{h}}{\partial t} ;$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{h} = 0;$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{h} = \rho \boldsymbol{v} + \varepsilon_{B} \frac{\partial \boldsymbol{e}}{\partial t} ;$$

$$\operatorname{div} \boldsymbol{e} = \rho,$$

(3.13)

где *е* и *h* — напряженности микроскопических полей в веществе; *р* — плотность; *v* — скорость перемещения зарядов.

Чтобы получить макроскопические параметры диэлектрика, быстропеременные во времени и пространстве поля е и h, необходимо усреднить:

$$\bar{e} = E; \quad \bar{h} = B. \tag{3.14}$$

Здесь E, как обычно, обозначает напряженность электрического поля в веществе, B — фактически также является напряженностью магнитного поля в веществе, но принято называть B магнитной индукцией. В равенствах (3.14) двойной чертой обозначаются два усреднения: по объему и во времени, так что некоторая величина

$$\varkappa = \frac{1}{2\tau V} \int_{-\tau}^{+\tau} dt \int_{V} \varkappa dV.$$

• Эти усреднения производятся по физически бесконечно малому объему V и промежутку времени т. Физически бесконечно малый объем выбирается таким, чтобы он был достаточно велик по сравнению с молекулярными расстояниями в диэлектрике и, таким образом, не учитывалось резкое изменение электромагнитного поля в окрестностях атомов и молекул. В то же время объем V должен быть достаточно малым, чтобы макроскопические характеристики вещества не изменялись в пределах этого объема. Точно так же интервал времени т должен быть много больше тех интервалов времени, в течение которых происходят изменения микроскопических полей в атомах и молекулах. Однако т должно быть зиачительно меньше времени, за которое возможно существенное изменение макроскопических параметров. В большинстве случаев реальной величиной для V можно считать объем нескольких десятков атомов или молекул, т. е. величину порядка 10-26 м³, а для интервала времени $\mathbf{v} \sim 10^{-12} \dots 10^{-14} \, \mathbf{c}$. .

į

;

После усреднений система уравнений (3.13) приобретает следующий вид:

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\partial B}{\partial t}; \qquad (3.15)$$

div
$$B = 0;$$
 (3 16)

$$\operatorname{rot} H = j + \frac{\partial D}{\partial t}; \qquad (3.17)$$

div
$$D = \rho;$$
 (3.18)

$$D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E; \quad B = \mu_{\rm B} \mu H; \quad j = \sigma E. \tag{3.19}$$

Из приведенных выше уравнений Максвелла, описывающих распространение и поглощение электромагнитных волн в веществе, следует отметить последние три уравнения, в которые входят параметры є, µ и σ, характеризующие свойства вещества.

Уравнения Максвелла позволяют получить важное соотношение для скорости распространения электромагнитных волн:

$$v = \frac{c}{n} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}}, \qquad (3.20)$$

где n — коэффициент преломления (в большинстве диэлектриков $\mu = 1$, поэтому $n = \varepsilon^{1/2}$).

Из уравнений Максвелла следует также закон сохранения энергии электромагнитных волн в веществе. Используя известное из векторного анализа соотношение

$$H \operatorname{rot} E - E \operatorname{rot} H = \operatorname{div} [E \times H],$$

умножим уравнение (3.15) на *H*, (3.17) на *E*. Вычитая из второго произведения первое, для закона сохранения энергии получим

$$\varepsilon_{\rm B} \varepsilon E \frac{\partial E}{\partial t} + \mu_{\rm B} \mu H \frac{\partial H}{\partial t} + jE + {\rm div} [E \times H] = 0.$$
 (3.21)

Предпоследний член этого выражения характеризует потери электромагнитной энергии за счет тока проводимости, последний представляет собой дивергенцию вектора Умова — Пойнтинга и описывает интенсивность потока электромагнитной волны. Следовательно, и первый член выражения (3.21) характеризует энергию. При этом

$$H \frac{\partial B}{\partial t} = \frac{1}{2} \mu \mu_{\rm B} \frac{\partial}{\partial t} (H^2)$$

представляет собой изменение плотности магнитной энергии, а

$$E\frac{\partial D}{\partial t} = \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_{\rm B} \frac{\partial}{\partial t} (D^2)$$

характеризует плотность электрической энергии.

Предположим, что напряженность электрического поля изменяется от E = 0 до $E = E_0$, причем $D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E$ (величина є неизменна, диэлектрик линейный). В таком случае:

$$\int_{0}^{E_{0}} E dD = \frac{1}{2} \, \epsilon \epsilon_{\rm B} E_{0}^{2}. \tag{3.22}$$

Если же не постулировать неизменность диэлектрической проницаемости, то изменение плотности энергии при поляризации диэлектрика — изменении *D* на величину *dD* — характеризуется дифференциальным выражением

EdD. (3.23)

Уравнения Максвелла и полученные выше энергетические соотношения используются при решении многих задач, связанных с техническим применением диэлектриков и теоретическим описанием их свойств.

3.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Термодинамика, являясь феноменологической теорией макроскопических систем, позволяет описать процессы поляризации диэлектриков с энергетической стороны. При этом диэлектрик рассматривается как термодииамическая система, равновесное состояние которой изменяется во внешнем электрическом поле и при других воздействиях. Методы термодинамики и статистической физики широко используются в физике диэлектриков (§ 4.6—4.7, 6.2—6.3) и особенно важны для описания фазовых переходов (гл. 12). В данном разделе рассматриваются лишь наиболее общие энергетические соотношения, характеризующие поляризованный диэлектрик.

Основными термодинамическими функциями, описывающими состояние поляризованного диэлектрика, являются свободная энергия A, внутренняя энергия U и энтропия S. В качестве термодинамических параметров (независимых переменных), как правило, выбирается температура T и напряженность электрического поля E, что позволяет наилучшим образом характеризовать ε (T, E). При таком выборе параметров предполагается, что объем диэлектрика поддерживается постоянным. Следовательно, не учитывается ни температурное расширение (сжатие) диэлектрика, ни электрострикция. Хотя оба эти эффекта малы, это ограничение следует учитывать при последующем использовании полученных ниже энергетических соотношений.

Первый закон термодинамики (закон сохранения энергии) применительно к процессу поляризации диэлектрика записывается следующим образом:

$$dU = dQ + EdD, \tag{3.24}$$

где dU — изменение внутренней энергии единичного объема диэлектрика; dQ — изменение теплоты.

Приведенное соотношение озиачает, что увеличение энергии dU в термодинамическом процессе¹, при котором изменяется E или T (или оба одновременно), равно теплоте dQ, полученной диэлектриком, и работе EdD, совершаемой электрическим полем в процессе поляризации диэлектрика. Последнее выражение следует из формулы (3.23) для плотности электрической энергии.

Свободная энергия А характеризует ту максимальную работу, которую система может произвести при постоянной температуре и определяется выражением

$$A = U - TS. \tag{3.25}$$

Определяя изменение энтропии в соответствии со вторым законом термодинамики как dS = dQ/T, выразим dS в соответствии с принятыми нами параметрами E и T. Однако вместо E примем в качестве независимой переменной E^2 , поскольку энергия представляет собой квадратичную функцию напряжениости поля:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial (E^2)} d(E^2).$$
(3.26)

В данном случае важным является то, что энтропия для обратимых термодинамических процессов является полным дифференциалом. Это следует из теоремы Клаузиуса и означает, что для обратимого процесса значение интеграла $\int dS$ не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь пределами интегрирования, т. е. начальным и конечным состояниями системы в термодинамическом процессе. Поскольку dS полный дифференциал, то с целью получения дифференциальных уравнений для внутренней энергии в удобном для интегрирования виде используем следующее его свойство:

$$dS = M (T, E^2) d (E^2) + N (T, E^2) dT$$

тогда

$$\frac{\partial N}{\partial \left(E^2\right)} = \frac{\partial M}{\partial T} \cdot \tag{3.27}$$

Еычислим термодинамические функции поляризованного диэлектрика для трех случаев: $\varepsilon = \operatorname{const}$, $\varepsilon = \varepsilon$ (*T*) и $\varepsilon = \varepsilon$ (*T*, *E*).

1. $\varepsilon = \text{сопst.}$ Найдем величину изменения индукции, которая входит в закон сохранения энергии (3.24), учитывая, что $D = \varepsilon_{\text{в}}\varepsilon E$:

$$dD = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon dE + \varepsilon_{\rm B} E d\varepsilon = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon dE.$$

Переходя к переменной E^2 и используя соотношение $d(E^2) = 2EdE$, получим $dD = \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} e E^{-1} d(E^2)$.

¹ Термодинамический *процесс* представляет собой изменение состояния системы. Термодинамическое *состояние* определяется совокупностью всех термодинамических параметров и характеризуется внутренней энергией системы. Теплота — эиергия, поглощаемая системой при увеличении температуры, если при этом ие производится работа.

Подставляя это выражение в (3.24) и учитывая зависимость внутренней энергии от выбранных переменных T и E², имеем:

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} ed \ (E^2) = \frac{\partial U}{\partial E^2} \ d \ (E^2) + \frac{\partial U}{\partial T} \ dT.$$

Из правой части этого равенства определим dQ, затем найдем

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \epsilon \right) d(E^2) + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Используем свойство полиого диффереициала (3.27):

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial (E^2) \partial T} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \varepsilon \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial (E^2)}$$

и получим таким образом дифференциальное уравнение для внутренней энергии:

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \epsilon.$$

После иитегрирования придем к формуле, выражающей изменение внутренией энергии при поляризацин диэлектрика с постояиной диэлектрической проницаемостью:

$$U = U_0 (T) + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} e E^3.$$
 (3.28)

Из выражений, приведенных выше, следует $\partial S/\partial (E^2) = 0$. Таким образом,

$$S = S_0 (T);$$

 $A = A_0 (T) + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \epsilon E^2.$ (3.29)

Следовательно, при ноляризации диэлектрика с s = const эитропия не изменяется, а изменение внутренней энергии, так же как и изменение свободной энергии, равно $\frac{1}{2} \epsilon_{\text{B}} \epsilon E^2$.

 Рассмотрим следующий случай, когда е = е (T), но диэлектрик линейный. Изменение индукции

$$dD = \varepsilon_{\rm B} e dE + \varepsilon_{\rm B} E_{\rm c} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT = \frac{\varepsilon_{\rm B} \varepsilon}{2E} d (E^2) + \varepsilon_{\rm B} E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT.$$

Подставим полученное выражение в (3.24):

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \epsilon d (E^2) + \epsilon_{\rm B} E^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial T} dT = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial (E^2)} d (E^2).$$

Определим из правой части полученных равенств dQ, тогда

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \varepsilon \right) d (E^2) + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_{\rm B} E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) dT.$$

78.

Чтобы получить дифференциальное уравнение для изменения энергии, используем свойство полного дифференциала dS. После преобразований получим:

$$\frac{\partial U}{\partial (E^2)} = \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \varepsilon + \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения приводит к следующему выражению для внутренней энергии:

$$U = U_0 (T) + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \left(\epsilon + T \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right) E^2.$$
 (3.30)

Дифференциальное уравнение для эитропии можно получить, подставляя получениый результат в выражение для dS:

$$\frac{\partial S}{\partial (E^2)} = \frac{\varepsilon_{\rm B}}{2T} \left(T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) \cdot$$

После интегрировання имеем:

$$S = S_0 (T) + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} E^2.$$
 (3.31)

Находим теперь свободную энергию, подставляя (3.30) и (3.31) в (3.25);

$$A = A_0 (T) + \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \epsilon E^2.$$
 (3.32)

Полученные соотношения для U, S и A существенно отличаются от выражений (3.28) и (3.29), характеризующих диэлектрик с постоянной в. В частиости, из сравнения этих выражений становится ясным, что известиая формула $\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_{B} \varepsilon E$ характеризует именио изменение свободной энергии диэлектрика, а не изменение внутренией энергии диэлектрика при поляризации.

3. Выведем теперь энергетические соотношения в наиболее общем случае, когда в зависит от температуры и напряженности электрического поля: $\varepsilon = \varepsilon$ (*T*, *E*). Методически эта задача решается аналогично двум предыдущим, более простым случаям.

Изменение электрической индукции

$$\varepsilon_{\rm B}^{-1}dD = \left(\varepsilon + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right) dE + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT,$$

или, если переходить к независимым перемениым T и E²,

$$\varepsilon_{\rm B}^{-1}dD = \left[\frac{\varepsilon}{2E} + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial (E^2)}\right] d(E^2) + E \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT.$$

Подставим полученное выражение в (3.24):

$$dU = dQ + \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} e d \ (E^2) + \varepsilon_{\rm B} E^2 \ \frac{\partial e}{\partial T} \ dT + \varepsilon_{\rm B} E^2 \ \frac{\partial e}{\partial \ (E^2)} \ d \ (E^2).$$

Затем, определив dQ, иаходим dS:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} - \varepsilon_{\rm B} E^2 - \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial (E^2)} - \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \varepsilon - \varepsilon_{\rm B} E^2 - \frac{\partial \varepsilon}{\partial (E^2)} \right) d (E^2),$$

79

Используем условие полиого дифференциала применительно к записанному выше выражению. Выполнив преобразования, получим дифференциальное уравиение для внутренией энергии. В результате его интегрирования получим изменения внутренией энергии

$$U - U_0 (T) = \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \int \left(\varepsilon + T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} + 2E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial (E^2)} \right) d(E^2). \quad (3.33)$$

В этом случае для вычнсления интегралов нужны даниые о коикретной зависимости є (T, E). Константа интегрирования зависит от температуры, так как уравнение интегрировалось в частных производных. Для энтропии и свободной энергии получим выражения:

$$S - S_0 (T) = \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} d(E^2); \qquad (3.34)$$

$$A - A_0 (T) = \frac{1}{2} e_{\rm B} \int \left(\varepsilon + 2E^2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial (E^2)} \right) d (E^2). \quad (3.35)$$

Из этих наиболее общих уравнений можно получить выведенные ранее соотношения для линейного диэлектрика, положив $\partial e/\partial E = 0$. Другие важные термодинамические функции (энтальпия, термодинамический потенциал) могут быть найдены, если известны U, S и A.

Полученные энергетические соотношения используются при анализе многих свойств диэлектриков, связанных с процессами поляризации. В частности, из выражений (3.30) — (3.32) можио установить, влияет ли характер термодинамического процесса установления поляризованного состояния на величии диэлектрической проницаемости.

Если процесс поляризации считать изотермическим ($\Delta T = 0$), то виутренняя энергия поляризации, согласно выражению (3.30), равна $\frac{1}{2} e_{\rm B} e^{E^2}$ и температурная зависимость в не учитывается при определе-

иии энергии поляризации. На практике, однако, изотермический процесс трудио осуществим, так как он предполагает очень медленные изменения электрического поля и такой хороший контакт исследуемого диэлектрика с окружающей средой («термостатом»), который возможен лишь в области инфранизких частот и только для тонкопленочных образцов, нанесенных на металлическую подложку. В других случаях не будет удовлетворено основное требование изотермического процесса установление на всех его стадиях теплового равновесия диэлектрика с термостатом. Такого рода исследоваьия трудно обеспечить на практике.

Обычно исследования диэлектриков проводятся в адиабатических условиях ($\Delta S = 0$), когда при изменении электрического напряжения тепловое равновесие диэлектрика с окружающей средой установиться ие может. Заметим, что уже при измереииях на частоте 50 Гц поле измеияется 100 раз за секунду, а диэлектрики к тому же обладают низкой теплопроводностью, что затр удияет их теплообмеи с окружающей средой. Следовательно, в большиистве реальных случаев энергия поляризации диэлектриков описывается соотношениями (3.30) — (3.32).

Поэтому возможно различие между днэлектрической проинцаемостью s^T , определенной при изотермическом процессе ($\Delta T = 0$), и ε^S , определенной при адиабатическом процессе ($\Delta S = 0$). Определить аналитически связь ε^T и ε^S важио как для объяснения частотной зависимости ε (ω) в окрестности инфранизких частот, так и для теоретических расчетов. В теории часто предполагается изотермический процесс, так что для сравиения теории с экспериментальными дайными необходимовыполчить дополнительный пересчет и прийти к аднабатическим значениям г.^S.

Используя (3.30) и (3.31) и переходя к новым термодинамическим параметрам T и S (вместо используемых ранее T и E), можьо вывести формулу, связывающую ε^{T} и ε^{S} :

$$\frac{\varepsilon^{T} - \varepsilon^{S}}{(\varepsilon^{T} - 1)(\varepsilon^{S} - 1)} = \frac{\varepsilon_{B}T}{C_{P}} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{P}^{2}, \qquad (3.36)$$

где C — удельная теплоемкость; индекс P означает, что как теплоемкость, так и производная $\partial E/\partial T$ определя отся при условии постоянства величины поляризованности.

Из получениого выражения вндио, что изотермическая диэлектрическая проницаемость всегда больше, чем аднабатическая: $\varepsilon^T > \varepsilon^S$.

Это различие в большинстве случаев иевелико и им можно пренебречь. Однако в пироэлектриках и особенно в сегиетоэлектриках вблизи фазового черехода различие между аднабатической и изотермической диэлектрической проиицаемостями может достигать 5...30%, так что его иеобходимо учитывать.

Продолжим рассмотрение следствий из выведенных выше выражений для U, A и S. Измеиение свободной энергии при поляризации не зависит от изменевия в (Т) и для линейного диэлектрика всегда сказывается на изменении энтропии. Если 8 диэлектрика увеличивается. при иагревании, т. е. величина ТК, > 0, то изменение энтропии $S - S_0$ (T) при поляризации, как следует из (3.31), должно быть положительным. Таким образом, не обсуждая деталей происходящих в диэлектрике процессов, только из общих термодниамических соображений можио заключить, что в диэлектрике с величиной $TK_e > 0$ в электрическом поле имеют место физические явления, понижающие степень упорядочения молекулярной или атомной структуры. Напротив, если в диэлектрике TK_e < 0, т. е. если в заметио понижается при нагревании диэлектрика, то изменение энтропии отрицательно. Это означает, что элементариые мехаиизмы, которые обусловливают поляризацию, приводят к упорядочению молекул (ионов, атомов) диэлектрика приприложении внешиего электрического поля.

В качестве примера проследим изменение энтропии в электрическом поле для такого диэлектрика, в котором проявляются тепловые процессы поляризации. В дальнейшем будет показано, что в этих диэлектриках в довольно широком интервале температур и частот наблюдается понижение в с ростом температуры в соответствии с законом Кюри (§ 8.5):

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{K}{T} , \qquad (3.37)$$

где T — абсолютная температура, K — постояниая Кюри; e₁ характернзует «быстрые» процессы поляризации и мало зависит от температуры (этой зависимостью преиебрегаем).

Вычислим по формуле (3.30) виутреннюю энергию

$$U = U_0 (T) + \frac{1}{2} e_B e_1 E^2.$$

Оказывается, что внутреинюю энергию диэлектрика изменяет при поляризации только тот вклад в диэлектрическую проницаемость, который не завнснт от температуры. Изменение энтропни (3.31), напротнв, обусловлено вкладом в ди-

Изменение энтропни (3.31), напротнв, обусловлено вкладом в диэлектрическую проницаемость, нзменяющимся с температурой:

$$S = S_0 (T) - \frac{1}{2} \epsilon_{\rm B} \frac{K}{T^2} E^2.$$
 (3.38)

Так как энтропия характеризует меру неупорядоченчости молекул, то, предполагая более конкретный механизм тепловой поляризации — ориентацию диполей во внешием электрическом поле, полученные выра-



Рис. 3.3. Температурная зависимость в и основные термодинамические функции для диэлектриков с преобладающей тепловой поляризацией.

жения можно интерпретировать следующим образом: в отсутствие электрического поля диполи ориентированы хаотично, а приложение электрического поля приводит к упорядоченной ориентации части диполей, причем, чем больше напряженность поля, тем большая часть диполей ориентируется.

На рис. 3.3, а приведена температурная зависимость є и основных термодинамических функций S, U и A для диэлектрика с тепловой поляризацией. Свободная энергия изменяется с температурой, так как содержит не только ие зависящий от температуры вклад от внутренией энергии, но и вклад от изменяющейся в электрическом поле энтропии:

$$A = A_0 (T) + \frac{1}{2} \varepsilon_{\rm B} \left(\varepsilon_1 + \frac{K}{T} \right) E^2.$$

Продолжая термодинамический анализ этого примера, следует заметить, что выражение (3.37), характеризующее температурную зависимость &, принципиально ие может быть справедливым в области весьма низких температур. Это противоречило бы *третьему* закону термодинамики, который утверждает, что эитропия любой системы при абсолютном нуле температуры является универсальной постояиной, которую можно положить равиой нулю. Действительно, из формулы (3.38) и рис. 3.3. следует, что изменение энтропии в электрическом поле возрастает при ийзких температурах Следовательно, формула Кюри при низких температурах не может быть справедливой.

В самом деле, при описании тепловой поляризации выражение (3.37) является частным случаем более общего соотиошения

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{K}{T \left[1 + B \exp\left(b/T\right)\right]}, \qquad (3.39)$$

-82

из которого следует, что в широком интервале температур тепловая поляризация характеризуется несимметричным максимумом диэлектрической проницаемости (рис. 3.3, б). Легко показать, что изменение энтропии в этом случае различно на разных участках температурной зависимости в. В той температурной области, где в возрастает при нагревании диэлектрика, поляризация приводит к увеличению энтропии и тем большему, чем больше de/dT.

Влияние нелииейиости, учет которой был сделан в соотношениях. (3.33) — (3.35), полезно проследить на том же примере тепловой поляризации. Из рассмотреиных в § 4.7 и 8.5 моделей поляризации (иапример.



Рис. 3.4. Температуриая зависимость в и изменение энтропии для диэлектриков с тепловой поляризацией в сильном электрическом поле.

тепловой электронной или иоиной, имеющих место в твердых днэлектриках с большой коицентрацией дефектов кристаллической структуры): зависимость днэлектрической проницаемости от температуры и иапряжеиности поля в иаиболее простом приближении можно представитьследующим образом:

$$\varepsilon (T, E) \approx \varepsilon_1 + \frac{K\left(1 - \frac{a}{3}E^2\right)}{T\left[1 + B\exp\left(\frac{b}{T}\right)\right]\left(1 - aE^2\right)} \cdot (3.40)$$

Здесь e_1 характеризует упругие виды поляризации и мало зависит от T и E, a и b — параметры, определяемые из молекулярных моделей. поляризации. На рис. 3.4. показана зависимость ε и S от T и E, соответствующая этому примеру. Зависимость ε (E) в данном случае сказывается и а термодииамических фуикциях следующим образом: внутренняя и свободная энергия в сильном поле уменьшаются, а энтропия возрастает.

Резюме. 1. Для описания поляризации диэлектриков в макроскопической теории вводится вектор поляризованности *P*, численно равный электрическому моменту единичного объема диэлектрика и направленный в соответствии с особенностями симметрии диэлектрика и направлением электрического поля в диэлектрике Е. В изотропном диэлектрике векторы Р и Е коллинеарны.

2. Макроскопическое электрическое поле в диэлектрике в є раз меньше, чем в вакууме, так как оно создается «свободным» зарядом на электродах, не скомпенсированным возникшей поляризацией, связывающей часть полного электрического заряда. Поэтому вводится вектор электрической индукции D, характеризующий полный заряд на электродах — по аналогии с вектором $E_{\rm B}$, описывающим электрическое поле в вакуумном конденсаторе.

3. Векторы P, D и E связаны простым соотношением, которое может быть получено в макроскопической электродинамике усреднением уравнений Максвелла по физически бесконечно малому объему и временному интервалу. В результате могут быть получены уравнения Максвелла в веществе. Для диэлектриков эти уравнения упрощаются предположением, что относительная магнитная проницаемость $\mu = 1$. Из уравнений Максвелла можно найти энергию поляризации диэлектрика в электрическом поле.

4. Наиболее важной макроскопической характеристикой диэлектриков следует считать диэлектрическую проницаемость. Этот параметр зависит от многих условий. Так как различные виды поляризации в той или иной мере инерционны, то диэлектрическая проницаемость зависит от частоты. В связи с этим следует различать статическую и динамическую диэлектрическую проницаемости, а для пьезоактивных диэлектриков — диэлектрическую проницаемость «зажатого» и «свободного» диэлектрика. В полярных диэлектриках различают изотермическую и адиабатическую проницаемости. В кристаллах и текстурах необходимо также иметь в виду, что є,, представляет собой симметричный тензор второго ранга, так что вследствие анизотропии диэлектрика величина диэлектрической проницаемости может значительно отличаться в разных направлениях.

5. Термодинамическое рассмотрение диэлектрика позволяет вычислить свободную энергию при поляризации, а также найти изменение полной энергии, энтропии и других термодинамических функций. Это представляет интерес в тех случаях, когда диэлектрическая проницаемость не постоянна, а зависит от температуры и напряженности электрического поля.

ГЛАВА 4

МИКРОМЕХАНИЗМЫ ИНДУЦИРОВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ИНДУЦИРОВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Макроскопические свойства диэлектриков обусловлены происходящими в них микроскопическими процессами. В частности, один из важнейших макроскопических параметров диэлектриков — диэлектрическая проницаемость — зависит от особенностей индуцированной поляризации. Поляризованное состояние диэлектрика, наведенное (индуцированное) электрическим полем, характеризуется проявлением различных элементарных механизмов (микромеханизмов), определяющих величину электрического момента (поляризованности). При классификации механизмов поляризации нужно учесть различные аспекты теоретических расчетов и экспериментального исследования этого физического явления.

При теоретическом рассмотрении поляризации в первую очередь следует обратить внимание на то, что к образованию электрического момента в диэлектрике во внешнем электрическом поле причастны различные частицы, смещение которых на ограниченное расстояние приводит к той или иной поляризованности. Как уже упоминалось в § 1.2, такими частицами являются электроны, ионы и диполи, смещение которых приводит соответственно к электронной, ионной и дипольной поляризации. Но информация только о природе частиц, обусловливающих поляризацию диэлектриков, недостаточна для построения и расчета теоретических моделей этого явления. Необходимы сведения об энергетической стороне процессов поляризации. Поляризованное состояние является возмущенным, неравновесным. При поляризации электрическое поле совершает работу против внутренних сил, сохраняющих в обычном (неполяризованном) состоянии равновесие системы электрических зарядов вещества. После выключения электрического поля эти силы восстанавливают неполяризованное состояние. Поэтому данные об особенностях молекулярных взаимодействий должны быть учтены при изучении явления поляризации диэлектриков на элементарном уровне.

В связи с этим классификацию индуцированной поляри-

зации целесообразно представить следующим образом: упругая (деформационная), при которой сила, стремя-щаяся возвратить смещенные электрическим полем частицы, носит квазиупругий характер;

тепловая (прыжковая), когда электроны, ионы или диполи при своем смещении в электрическом поле за счет энергии теплового движения преодолевают потенциальные барьеры:



Рис. 4.1. Теоретическая частотиая зависимость в. характеризующая диэлектрические вклады различных механизмов поляризации и их запаздывание.

объемнозарядная (миграционная), при которой электро-ны или ионы перемещаются в диэлектрике на большие рас-стояния и накапливаются на границах неоднородностей, к этому же механизму относится переориентация макродиполей.

Механизмы индуцированной поляризации являются в большей или меньшей степени инерционными, поскольку для установления поляризованного состояния требуется определенное время. Все механизмы поляризации успевают устанавливаться при постоянном напряжении, так что статическая величина ε₀ (ω → 0) включает в себя вклады как быстрых, так и медленных механизмов поляризации (рис. 4.1). Однако при повышении частоты электрического поля сначала более медленные, а затем и другие механизмы начинают запаздывать. Соответственно при частотных изменениях наблюдается изменение диэлектрической проницаемости (дисперсия є).

Принимая во внимание различную инерционность поля-ризационных механизмов, из общей поляризации диэлектри-ков можно выделить следующие ее виды: низкочастотную, механизмы которой запаздывают в частотном диапазоне 10-5...104 Гц, вследствие чего диэлектрическая проницаемость понижается на величину $\varepsilon_{\mu\nu} - \varepsilon_{D\nu}$ (рис. 4.1);

радиочастотную, которая «выключается» в диапазоне частот $10^4...10^{11}$ Гц и є (ω) уменьшается на $\varepsilon_{ng} - \varepsilon_{u_K}$;

инфракрасную с характеристическим частотным интервалом 10¹¹...10¹⁵ Гц и диэлектрическим вкладом $\varepsilon_{ик}$ — $\varepsilon_{опт}$; оптическую, которая обусловливает ту или иную величину коэффициента оптического преломления диэлектрика и успевает изменяться вместе с электромагнитным полем вплоть до 10¹⁵...10¹⁷ Гц.



Рис. 4.2, Вклады различных поляризационных механизмов в диэлектрическую проницаемость.

Такое разделение поляризации следует из экспериментальных данных о частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Сопоставление эксперимента с физическими представлениями о процессах поляризации приводится на рис. 4.2.

На низких частотах «выключаются» различные механизмы объемнозарядной поляризации, связанной с движением и накоплением на границах раздела неоднородного диэлектрика электронов (ЭО), ионов (ИО) или запаздыванием переориентации макродиполей (МД). В полярных диэлектриках на низких частотах запаздывает также вклад в ε_0 , обусловленный электрокалорическим эффектом (ЭК) (§ 3.4).

В диапазоне радиочастот проявляется инерционность различных механизмов поляризации, обусловленной тепловым движением — электронной (ЭТ), ионной (ИТ) и дипольной (ДТ), а также «выключается» вклад в величину диэлектрической проницаемости от электромеханического эффекта (ЭМ), характерного для пьезоэлектриков (§ 3.2).

В инфракрасной области электромагнитного спектра происходит дисперсия є, которая связана с запаздыванием смещения ионных остовов кристаллов и поликристаллов, т. е. с дисперсией ионной упругой (ИУ) и дипольной упругой (ДУ) поляризаций (рис. 4.2).

Наконец, на оптических частотах устанавливается только электронная упругая поляризация (ЭУ). Выше частот

 $10^{17}...10^{18}$ Гц никакие механизмы поляризации уже невозможны, и в любых диэлектриках $\varepsilon = 1$.

Микроскопический (модельный) подход к описанию явления поляризации оправдан лишь в случае упругих (ЭУ, ИУ и ДУ) и тепловых (ЭТ, ИТ и ДТ) механизмов возникновения электрического момента. Другие механизмы поляризации, обусловленные электрокалорическим эффектом, электромеханическими свойствами, а также неоднородностью электриков (§ 8.7), относятся к макроскопическим свойствам диэлектриков и в этой главе не рассматриваются.

4.2. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ УПРУГОЙ (ДЕФОРМАЦИОННОЙ) ПОЛЯРИЗАЦИИ

Изучение процесса поляризации диэлектриков в квантовой механике молекулярных систем сводится обычно к применению теории возмущений. При этом используется полуклассический подход: частица (атом, ион, молекула) описывается квантовомеханическим уравнением, а возмущающее электромагнитное поле — классическим уравнением. Гамильтониан системы частица — поле (которое направлено вдоль оси *z*) имеет вид

$$H = H^{0} - p_{z}F, \qquad (4.1)$$

где H^0 — невозмущенный гамильтониан; $p_z F$ — гамильтониан электрического дипольного взаимодействия; p_z — матричный элемент дипольного момента, определяемого через волновые функции; F — микроскопическое (действующее) электрическое поле (в каждом стационарном состоянии рассматриваются не мгновенные, а средние значения физических величин).

При отсутствии внешнего электрического поля стационарное состояние описывается волновой функцией ψ_n° , характеризуется энергией W_n° и набором квантовых чисел *n*. При этом

При включении внешнего поля новому состоянию системы соответствует волновая функция ψ_n и энергия W_n . Согласно теории возмущений энергию можно разложить в ряд по степеням напряженности поля:

$$W_n = W_n^0 - (n/p_z/n') F;$$

(n/p_z/n') = (n/p_z^0/n') + (n/\alpha/n') F. (4.3)

Здесь учитываются лишь члены первого порядка. Таким является решение задачи по определению поляризуемости в слабых электрических полях (для линейного диэлектрика). Учет нелинейности требует рассмотрения большего числа членов в разложении (4.3), где а означает поляризуемость.

Из (4.2) и (4.3) следует

$$(n/\alpha/n') = \frac{2}{\hbar} \sum_{n \neq n'} \frac{(n'/p_x^0/n)^2}{\omega_{n',n}} , \qquad (4.4)$$

где

$$\omega_{n',n} = \frac{1}{\hbar} \left(W_{n'}^0 - W_n^0 \right). \tag{4.5}$$

Такова общая схема квантовомеханического расчета поляризуемости. Однако с целью простоты изложения в данной главе проводятся классические расчеты различных моделей поляризации. Целью всех расчетов, приведенных в § 4.3 — 4.10, является определение поляризуемости из основного соотношения $p = \alpha F$, где p — индуцированный микроскопическим полем F элементарный электрический момент. Кроме простоты, основанием для применения классических представлений о поляризации может служить то важное обстоятельство, что квантовую механику целесообразно применять, в основном, для описания внутримолекулярных процессов. При расчетах, связанных с движением ионов и молекул, можно ограничиться классической статистической механикой, по крайней мере. в случае достаточно высоких температур. Только при исследовании механизмов, обусловленных электронной поляризацией, а также в случае описания явления поляризации при весьма низких температурах можно ожидать существенных отличий классического расчета от квантовомеханического.

При упругой поляризации во внешнем электрическом поле происходит обратимое смещение электрона, иона или диполя из равновесного положения. Характерной чертой этого вида поляризации является прямая пропорциональность возвращающей силы $f_{\rm B}$ величине смещения x: $f_{\rm B} = -cx.$ (4.6)

Такой механизм поляризации иногда называют дефор-

мационным, по аналогии с механическими свойствами твердых тел: в соответствии с законом Гука деформация твердых тел пропорциональна механическому напряжению. Однако в данном случае речь идет не только о твердом диэлектрике, а вообще об устойчивой системе электрических зарядов (например в атоме или молекуле). Роль механического



Рис. 4.3. Зависимость энергии от деформации вблизи равиовесного состояния:

а — линейный случай (параболическая потенциальная яма); б и в — нелинейные случаи. напряжения играет электрическая сила f_F , выводящая систему электрических зарядов из равновесного положения (при котором x = 0). Упругие деформации при поляризации такого рода могут быть различного характера. Например, смещение в электрическом поле положительного в простейшей молекуле является простой линейной деформацией, а при вращении упруго связанного диполя во внешнем электрическом поле поляризация возникает за счет поворота диполя на некоторый угол. Поэтому под смещением x следует понимать обобщенную деформацию.

Упругое смещение x > 0 происходит при воздействии внешнего электрического поля и является, таким образом, индуцированным. Вследствие этого смещения возникает возвращающая сила, названная так потому, что она возвращает систему в равновесное положение, если электрическое поле выключается. Возвращающая сила направлена против де-

формации, что учитывается знаком «минус» в формуле (4.6). При включении внешнего поля на частицу, участвующую в поляризации, действует электрическое поле F. Величина микроскопического внутреннего поля F, как правило, существенно отличается от макроскопического поля E. Внутреннее поле F в зависимости от величины смещающихся электрических зарядов (или от электрического момента упруго вращающихся элементарных диполей) обусловливает ту или иную возмущающую силу f_F . В результате происходит такое «упругое» смещение x, при котором возвращающая сила равна возмущающей ($f_B = -f_F$) и система находится в равновесии.

Рассматриваемый процесс поляризации сопровождается изменением энергии

$$U = \int cx dx = \frac{cx^2}{2} \cdot \tag{4.7}$$

Зависимость энергии от деформации (рис. 4.3, *а*) имеет вид параболы. К такому простому закону приводит линейная зависимость деформации от напряжения.

Кривая U(x) симметрична относительно оси ординат. Это означает, что при изменении направления электрического поля на противоположное изменится только знак деформации (следовательно, и знак поляризации), но не изменится ее абсолютная величина. Минимум потенциальной энергии (потенциальная яма) характеризует устойчивое равновесие системы при x = 0. Отклонение от равновесного положения приводит к возникновению силы $f_{\rm B} =$ = -dU/dx, стремящейся восстановить первоначальное положение системы. Разумеется, в формуле (4.7) всегда c > 0.

Выражение (4.7) является приближенным и пригодно для случая слабых отклонений системы зарядов от положения равновесия, т. е. это первый член разложения энергии в ряд по степеням деформации:

$$U(x) = \frac{c}{2} x^{2} + \frac{b}{4} x^{4} + \frac{d}{6} x^{6} + \dots \qquad (4.8)$$

Если деформации малы — а малы они в данном случае потому, что внешнее электрическое поле, даже близкое по величине к напряженности поля пробоя диэлектрика, в большинстве случаев все же невелико по сравнению с внутренними полями в веществе, — то очевидно, что (4.7) является достаточно точным приближением более общей формулы (4.8): при малом x величиной x^4 и тем более x^6 (по сравнению с x^2) можно пренебречь.

Выражение (4.7) характеризует потенциальную энергию гармонического осциллятора. Задача о динамических свойствах упругой поляризации (т. е. об установлении этого вида поляризации в быстропеременном электрическом поле) сводится, таким образом, к задаче о вынужденных колебаниях гармонического осциллятора. Это позволяет найти в общем виде закон дисперсии диэлектрической проницаемости в том случае, когда в диэлектрике наблюдается упругая поляризация (§ 4.6).

Задача о динамической поляризации значительно усложняется, если необходимо учитывать диэлектрическую нелинейность. В этом случае простая линейная зависимость возвращающей силы от деформации (4.6) нарушается, и смещение становится «квазиупругим». Нелинейное изменение поляризуемости в переменном электрическом поле можно описывать моделью ангармонического осциллятора. Для учета ангармонизма в разложении энергии (4.8) нужно учесть, по крайней мере, два первых члена (обычно это оказывается достаточным):

$$U(x) = \frac{c}{2} x^2 + \frac{b}{4} x^4.$$
 (4.9)

Здесь параметр c по-прежнему характеризует «упругие» взаимодействия и называется коэффициентом упругости, а b — коэффициентом ангармоничности. Для обеспечения устойчивого равновесия системы в этом приближении необходимо, чтобы b был положительной величиной. Что касается величины коэффициента «упругости» c, то здесь принципиально возможны как положительное (c > 0), так и отрицательное значения (c < 0) потому, что в последнем случае устойчивость все же обеспечивается коэффициентом ангармоничности (рис. 4.3, δ , e).

Учет нелинейности и ангармонизма при изучении упругой поляризации необходим в двух случаях: во-первых, когда на обычный диэлектрик воздействует весьма сильное электрическое поле и нельзя считать смещение x малым и пренебрегать величиной x^4 в формуле (4.8) и, во-вторых, когда диэлектрик обладает очень высокой поляризуемостью, т. е. необычной «электрической мягкостью», что возможно при малой величине c, и обусловливает необходимость учета члена $\frac{1}{4} b x^4$ в разложении энергии (4.9). Оба эти случая в современной физике диэлектриков исследуются с большим вниманием, так как имеют важное прикладное значение.

Сильные электрические поля (до 10⁸...10¹⁰ В/м), при которых нелинейность поляризации проявляется во всех диэлектриках, удается получать с помощью лазеров в оптическом диапазоне (§ 10.4), где электрический пробой в обычном смысле даже в таких полях еще не происходит (хотя при слишком больших потоках мощности излучения лазера диэлектрик в конце концов разрушается).

Высокой поляризуемостью в сравнительно слабых полях (уже при 10⁵...10⁸ В/м) обладают некоторые сегнетоэлектрики в окрестности фазовых переходов, когда диэлектрическая проницаемость равна нескольким тысячам (§ 12.4). Потенциальные рельефы, показанные на рис. 4.3, *б*, *в*, характерны для параэлектриков (сегнетоэлектриков выше точки Кюри и близких к ним диэлектриков с повышенной и зависящей от температуры величиной є). В параэлектриках кристаллическая структура такова, что силы кулоновского притяжения ионов практически компенсируются силами отталкивания их электронных оболочек. Поэтому коэффициент «упругости» с мал (4.9), и ангармонизм приобретает большое значение. Более «плоский» вид потенциальной ямы по сравнению с обычными диэлектриками характеризует повышенную поляризуемость и заметную нелинейность. Из рис. 4.3 видно, что при одной и той же возмущающей силе деформация x в случаях выраженной нелинейности значительно больше, чем в линейном случае.

Рассмотрим теперь с учетом проявления диэлектрической нелинейности в сильных электрических полях элементарные механизмы, приводящие к поляризации упругого типа.

4.3. ЭЛЕКТРОННАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Во внешнем электрическом поле электронные оболочки атомов или ионов смещаются относительно положительно заряженных ядер. Поскольку масса ядер в 10⁸...10⁵ раз больше массы электронов в атоме, то практически речь идет о смещении электронов. Поэтому и поляризация называется электронной, а не «атомной» или «ядерной»: в электрическом поле фактически происходит искажение электронного облака относительно ядра. При этом преобладающий вклад в поляризацию дают лишь относительно слабо связанные с ядром электроны, находящиеся на внешних оболочках атомов или ионов, в особенности валентные электроны. Они смещаются при воздействии поля в большей степени, чем сильно связанные с ядром электроны глубинных оболочек атома или иона.

Для электронной упругой поляризации наиболее важными являются следующие две особенности. Во-первых, этот механизм поляризации является наиболее общим, так как деформация электронных оболочек атомов или ионов в электрическом поле происходит во всех без исключения диэлектриках. Во-вторых, это наименее инерционный поляризационный механизм, поскольку масса электронов намного меньше, чем эффективная масса других частиц (ионов или молекулярных диполей), участвующих в процессах поляризации. Быстрое установление электронной поляризации позволяет выделить экспериментально ее вклад из статической диэлектрической проницаемости того или иного диэлектрика. Этот вклад $\varepsilon_{9n} = n^2$, где n — оптический коэффициент преломления. Из уравнения Максвелла, правда, следует, что $n = \sqrt{\epsilon \mu}$, но на оптических частотах для всех веществ $\mu = 1$.

Время установления процессов электронной упругой поляризации τ_{3n} оценивается интервалом $10^{-16}...10^{-17}$ с. Частота электромагнитных волн в оптическом диапазоне $v_0 \approx 10^{15}$ Гц, причем $v = \omega/2\pi$, а $\tau = 1/\omega$. Следовательно, запаздывание электронной поляризации, т. е. дисперсия ε_{3n} , должно происходить на более высоких частотах,



Рис. 4.4. Электронная упругая поляризация в Модели Бора для атома водорода: a - локальное поле F = 0; 6 - во внешнем поле. чем оптические, т. е. в ультрафиолетовой области спектра (10¹⁸...10¹⁷ Гц). Вклад электронной поляризации в величину диэлектрической проницаемости часто обозначается как ε_{onr} (это более удобно, так как иногда деформация электронных оболочек атомов и ионов зависит от смещения ядер и происходит с меньшей частотой, чем обычная электронная упругая поляризация, § 4.4).

Для простоты изложения в дальнейшем будем рассматри-

вать наиболее элементарные представления о механизмах поляризации. Рассчитаем величину электронной поляризуемости, индуцированной в атоме водорода, самой простой моделью которого является модель Бора. Электрические заряды как протона, так и электрона $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, масса протона $m_+ = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г, электрона $m_- =$ $= 9,11 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. в 1840 раз меньше. Согласно модели Бора, электрон вращается вокруг положительно заряженного ядра на расстоянии r = 0,53 Å $= 0,53 \cdot 10^{-10}$ м. Напряженность электрического поля, создаваемого на таком расстоянии электрическим зарядом протона, равна $E_r =$ $= 5 \cdot 10^{11}$ В/м. При отсутствии внешнего электрического поля эффективный центр отрицательного заряда совпадает с центром положительного заряда (рис. 4.4).

В электрическом поле F, которое много меньше поля E_r , электронная оболочка атома смещается и геометрический центр отрицательного заряда отклоняется на расстояние xот центра положительного заряда (рис. 4.4, б). При этом возникает электрический момент p, который пропорционален напряженности приложенного поля F:

$$p = \alpha F = qx, \qquad (4.10)$$

где *а* — поляризуемость, которую необходимо рассчитать.

Равновесие системы протон — электрон при воздействии электрического поля обеспечивается равенством возмущающей силы $f_F = qF$ и возвращающей $f_{\rm B}$, пропорциональной возникшей деформации x:

$$qF = cx. \tag{4.11}$$

Из (4.10) и (4.11) следует, что поляризуемость $\alpha = q^2/c$. Коэффициент «упругости» *с* в рассматриваемой модели можно найти, выяснив физическую природу возвращающей силы, представляющей собой составляющую силу кулоновского притяжения (рис. 4.4): $f_{\rm B} = f \sin \Theta$. Поскольку $f = q^2/4\pi\epsilon_{\rm B} (r^2 + x^2)$ и $\sin \Theta = x/\sqrt{r^2 + x^2}$, из (4.11) получим

$$cx = \frac{q^{2}x}{4\pi\epsilon_{B} (r^{2} + x^{2})^{4/2}} \cdot \qquad (4.12)$$

Вследствие того что поле F сравнительно невелико ($F \ll \ll E_r$), смещение $x \ll r$ и тем более $x^2 \ll r^2$. Поэтому выражение (4.12) упрощается, и для коэффициента «упругости» получаем $c = q^2/4\pi\varepsilon_x r^3$.

Подставив это значение в формулу для поляризуемости ¹, имеем

$$\alpha_e = 4\pi\varepsilon_{\rm B}r^3, \qquad (4.13)$$

где α_e — электронная поляризуемость. Коэффициент $4\pi \epsilon_{\rm B}$ характерен для записи упругой поляризуемости в системе СИ и обеспечивает размерность $[\alpha] = \Phi \cdot M^2$. Для сравнительного анализа поляризуемости атомов и ионов более удобно оценивать поляризуемость в единицах объема, полагая $\alpha_e = 4\pi \epsilon_{\rm B} \alpha'_e$, где $\alpha'_e = r^3$.

Нелинейность в сильных электрических полях в этой модели может быть учтена следующим образом. Зависимость поляризуемости α' от действующего поля F представляется в виде ряда

$$\alpha'(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \dots,$$
 (4.14)

коэффициенты которого могут быть найдены из выражений (4.11) и (4.12), в которых, однако, уже нельзя пренебрегать малостью величины

¹ Известно, что модель Бора является приближенной: на самом деле электронное облако не локализовано, а размыто вокруг протона. Точный квантовомеханический расчет приводит к значению поляризуемости в 4,5 раза большей, чем расчет простой модели: $\alpha_e = 18\pi \epsilon_B r^3$. Это расхождение легко объяснить. В квантовомеханической модели электронное облако является более «расширенным». Очевидио, что более отдаленные части электронного облака связаны с ядром слабее и существенно повышают поляризуемость, которая в сильной степени (по кубическому закону) зависит от удаления электронного заряда от ядра.

смещения х по сравнению с г. Из (4.12) следует

$$F = \frac{qx}{(r^2 + x^2)^{3/2}} = \frac{qx}{r^3} \left(1 + \frac{x^2}{r^2}\right)^{-3/2}.$$

Разложив это выражение в ряд по малому параметру x²/r², подставим полученный ряд в (4.14). В результате получим ряд I. С другой стороны, поляризуемость может быть найдена из соотношений (4.10) и (4.12), откуда следует выражение

$$\alpha'=r^2\left(1+\frac{x^2}{r^2}\right)^{*/*},$$

которое также разложим по x³/r³ в ряд II. Сравиивая ряды I и II, получим для коэффициентов в выражении (4.14) следующие значения:

$$\alpha_0 = r^3; \quad \alpha_1 = 0; \quad \alpha_g = \frac{3}{2} \frac{r^7}{q^4};$$

$$\alpha_g = 0; \quad \alpha_4 = \frac{39}{8} \frac{r^{11}}{q^4}; \quad \alpha_5 = 0; \dots$$
(4.15)

Коэффициенты при иечетных степеиях F равны нулю, остальные положительны, чего следовало ожидать в данной модели. Нелинейность возиикает потому, что возвращающая сила (притяженне электрона к ядру) убывает по закоиу $r^2 + x^3$, в то время как возмущающая возрастает лииейно в зависимости от величины F. Орбита электрона растягивается, так что поляризуемость должиа возрастать ($a'_{uer} > 0$). От изменения знака электрического поля, в силу симметричиости выбраниой модели (рис. 4.4), поляризуемость ие должиа зависеть. Поэтому $a'_{hever} = 0$. Увеличение поляризуемости при возрастании иапряженности электрического поля приводит к тому, что ε_{onr} и коэффициент преломления в сильном электрическом поле световой частоты должич увелнчиваться. Этот эффект используется в иелинейной оптике для фокусировки лазериого излучения (§ 10.4).

Возвратимся теперь к результатам, получениым для электронной поляризации в линейном случае. Из расчета простой модели следует, что электронная поляризуемость атома водорода равна кубу радиуса электронной орбиты. Это озиачает, что поляризуемость резко возрастает при удалении электроиов от ядра. По этой причине при расчетах поляризуемости атомов и иоиов можно с достаточно точным приближением учитывать только внешиие электроиные оболочки. Следовательно, поляризуемость при электрониой упругой поляризации фактически пропорциоиальна объему атомов или ионов. Размеры атомов имеют порядок 10⁻¹⁰ м, поэтому величина поляризуемости электронных оболочек атомов имеет порядок 10⁻³⁰ м³.

Простой расчет поляризуемости атома водорода позволяет сделать важные заключения о поляризуемости других атомов и ионов. Электронная поляризуемость различных атомов химических элементов, принадлежащих к одной и той же группе таблицы Менделеева (расположенных в одном столбце), должна возрастать по мере увеличения их иомера, так как при этом возрастает и общее число электронов, и радиус внешней электронной оболочки, которая для таких элементов имеет подобное строение. Действительно, такая закономерность имеет место. Например, в ряду галогенов α'_{e} возрастает и для F, Cl, Вг и I равна соответствунно 0,4; 2,4; 3,6; 5,8 · 10⁻³⁰ м³.

При увеличении порядкового номера элемеита вдоль периода (т. е. вдоль строки) таблицы Менделеева электронная поляризуемость атомов может как увеличиваться, так и убывать в зависимости от того, что преобладает: эффект увеличения числа электронов или эффект увеличения заряда ядер, приводящий иногда к уменьшению раднуса электронной оболочки. Например, для элементов с порядковыми номерами от 6 до 9, т. е. в случае С⁶, N⁷, O⁸ я F⁹, поляризуемость равна соответственно 0,96, 0,96, 0,64 и 0,4 · 10⁻³⁰ м³.

Для большинства диэлектриков, являющихся химическими соединениями, большой интерес представляет не поляризуемость атомов, а поляризуемость ионов. Эти данные позволяют оценивать электрониую поляризуемость различных химических соединений без проведения сложных оптических и высокочастотных исследований. Величина поляризуемости иона сравнивается с ионизационным потенциалом — той энергией, которую нужно сообщить атому или иону для отрыва электрона, находящегося на внешней орбите. Чем больше ионизационный потенциал, тем сильнее связь электрона с ядром и тем меньше электронная поляризуемость. По значениям этого потенциала можно оценить электронную поляризуемость.

Поляризуемость отрицательных ионов, принимающих электроны на внешние оболочки, должна быть выше, чем для положительных, отдающих валентные электроны. При этом вначение α'_e возрастает с увеличением порядкового номера элемента, если электронная структура внешиих оболочек подобна.

Поляризуемость положительно заряженных ионов меньше, чем отрицательных, и меньше, чем у нейтральных атомов с подобной электронной оболочкой. Так, например, в ряду O²⁻⁻, F⁻⁻, Ne, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и Si⁴⁺ величина α'_{e} сильно понижается. Во всех этих ионах внешняя электронная оболочка подобна оболочке инертного газа неона и имеет сгроение s²p⁶. Но раднус этой оболочки систематически уменьшается, так как заряд ядра последовательно увеличивается на единицу и притяжение электронов к ядру усиливается. Поэтому α'_{e} уменьшается

в указанном ряду более чем на два порядка: от $2,4 \cdot 10^{-30}$ м³ для иона O^{2—} до 0,16 · 10⁻³⁰ м³ для иона Si⁴⁺. В веществах с анизотропной структурой электронная поляризация представляет собой сложное явление, при котором деформируются в электрическом поле различного типа электронные орбиты, связанные как с полем ядра, так и друг с другом. Тем не менее, предположение сферической симметрии в распределении зарядов, сделанное выше для упрощения расчета, является хорошим приближением структуры s²p⁶ электронных оболочек инертных газов. Оболочки инертных газов воспроизводятся при образовании большинства ионов, так что предположение о сферической симметрии может служить основанием в большинстве оценочных расчетов поляризуемости.

Диэлектрическая проницаемость вещества определяется не только величиной поляризуемости, но и концентрацией атомов или ионов в единице объема диэлектрика. Поэтому объективной оценкой электрического момента единицы объема диэлектрика является не величина α'_{e} , а отношение α'_{e}/r^3 , которое равно единице лишь для простейшей модели атома водорода. Для большинства атомов и ионов отношение α'_e/r^3 отличается от единицы. Диэлектрическая проницаемость, обусловленная электронной поляризацией, должна быть повышенной для тех диэлектриков, которые состоят из ионов с большим отношением α'_e/r^3 . Для некоторых ионов, например, Li⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺ это отношение меньше единицы, для большинства — близко к единице, а для ионов O²⁻, 1ⁱ⁺, Pb²⁺, Ce⁴⁺ немного больше единицы. Исследования показывают, что коэффициент преломления и диэлектрическая проницаемость g_{ont} кристаллов, содержащих последние ионы, обычно заметно превышают значения *n* и e_{ont} других диэлектриков. Все эти оцеики, разумеется, являются приближенными, но они представляют интерес, потому что позволяют хотя бы качественно предсказать, в каких днэлектриках можно ожидать сильное проявление электроныо-упругой поляризации.

Возможность управления величиной n за счет внедрения в диэлектрик ионов с высоким отношением α'/r^3 используется в современной технологии интегральных микросхем. Например, для получения планарных световодов (§ 7.5) с целью повышения коэффициента преломления в поверхиостном слое стекол или кристаллов проводится диффузия ионов 1ⁱ⁴⁺.

Для диэлектриков, в которых преобладает электронная поляризация (из твердых диэлектриков это ковалентные и молекулярные кристаллы), характерна малая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и исключительно малая величина диэлектрических потерь на высоких частотах. Эти диэлектрики отличаются также небольшим поглощением не только в оптической, но и в инфракрасной области спектра.

А.4. ИОННАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Ионы, представляющие собой электрически заряженные частицы, так же, как и электроны, смещаются в электрическом поле из равновесного положения, что приводит к индуцированному электрическому моменту. При малом смещении иона возникает упругая возрастающая сила, которая после выключения поля возвращает систему ионов в невозмущенное положение.

Ионная упругая поляризация имеет следующие особенности. Прежде всего, этот вид поляризации уже не является универсальным для всех диэлектриков (как электронный), а характерен лишь для тех, в которых выражен ионный характер связи в молекулах или кристаллической решетке. Типичными представителями диэлектриков, где ионная поляризация играет большую роль, являются щелочно-галоидные кристаллы. Вторая важная особенность ионной поляризации заключается в том, что время установления этого механизма значительно больше, чем время установления электронной поляризации. Это объясняется большей величиной эффективной массы смещающихся в электрическом поле ионов по сравнению с массой электронов. Однако время установления ионной поляризации все же гораздо меньше, чем тепловой и объемнозарядной поляризации диэлектриков. Исполь-



Рис. 4.5. Ионная упругая поляризация простейшей молекулы, состоящей из одного положительного и одного отрицательного иона:

a - зависимость энергии от расстояния между центрами нонов (<math>l - отталкивание электронных оболочек; <math>2 - кулоновское притяжение); 6 - зависимостьрезультирующей силы взаимодействия от межнонного расстояния; <math>a - упругоеизменение расстояния между нонами при воздействии поля F.

зуя это обстоятельство, можно экспериментально найти вклад ионной поляризации в диэлектрическую проницаемость того или иного диэлектрика, т. е. е_{нон}.

Время установления поляризации т_{иов} обычно составляет 10⁻¹⁴...10⁻¹⁵ с, что соответствует собственной частоте колебаний упруго связанных ионов 10¹³...10¹⁴ Гц (лишь в ионных параэлектриках эта частота понижена до 10¹²... 10¹¹ Гц в связи с близостью фазового перехода, § 5.5). Следовательно, дисперсия $\varepsilon_{вов}$ должна происходить в инфракрасном диапазоне частот. В области сверхвысоких частот, например, при 10¹⁰...10¹¹ Гц, ионная поляризация полностью

успевает установиться, в то время как тепловая и тем более объемнозарядная поляризации запаздывают. Следовательно, $\varepsilon_{\text{нон}} = \varepsilon_{\text{ик}} - \varepsilon_{\text{опт}}$ (рис. 4.1). Расчет поляризуемости ионной упругой поляризации α_i

Расчет поляризуемости ионной упругой поляризации α_i проведем для простейшей возможной модели (рис. 4.5). Впрочем, показанные на рисунке два иона могут представлять также две подрешетки — катионную и анионную, вставленные одна в другую и образующие таким образом простейший ионный кристалл типа NaCl. В этой модели считаем ионы «жесткими», пренебрегая всеми взаимодействиями, кроме кулоновского притяжения и отталкивания, возникающих при соприкосновении электронных оболочек ионов. Считается, что заряд q сконцентрирован в центре иона, следовательно, r — расстояние между центрами ионов.

Из закона Кулона следует, что энергия взаимного притяжения ионов убывает пропорционально расстоянию между ними и равна $q^2/4\pi\epsilon_{\rm B}r$. Энергия, обусловленная силами отталкивания, резко возрастает лишь при сильном сближении ионов и приближенно описывается степенной функцией d/r^n , где параметр *n* зависит от свойств той или иной пары ионов и особенностей кристаллической структуры (обычно n = 7...11). Коэффициент *d* будет определен ниже из других параметров этой модели.

Суммарная кривая потенциальной энергии имеет минимум (рис. 4.5), характеризующий устойчивое (равновесное) положение системы ионов:

$$U(r) = \frac{d}{r^n} - \frac{q^2}{4\pi r e_{\rm B}}$$

Для определения константы d используем то обстоятельство, что в равновесном положении при r = a сила, действующая на ионы, равна нулю, т. е.

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_{r=a} = 0, \quad \text{отсюда} \ d = \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi n e_{\text{B}}}$$

Таким образом, энергия взаимодействия ионов определяется следующим выражением:

$$U(r) = \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi n r^n e_{\rm B}} - \frac{q^2}{4\pi r e_{\rm B}} \,. \tag{4.16}$$

Электрическое поле *F* приводит к деформации рассматриваемой системы (рис. 4.5, *в*). Если это поле сравнительно невелико, то взаимное смещение ионов *x* также будет малым. В этом случае в окрестности минимума потенциальной энергии можно предположить параболический закон изменения функции U(r), как было показано на рис. 4.3, *а*. Следовательно, при смещении ионов на расстояние *x* под воздействием электрического поля возникает возвращающая упругая сила — *сх*, численно равная возмущающей силе *qF*, но направленная противоположно ей. Так же как и при расчете электронной упругой поляризации, получим равенства для равновесия сил и для электрического момента

$$cx = qF; \quad qx = \alpha F,$$

из которых следует аналогичное выражение для поляризуемости: $\alpha_l = q^2/c$. Как и в предыдущем случае, дальнейший расчет сводится к нахождению «упругой» постоянной *с*. С этой целью используется выражение для энергии (4.7). Изменение энергии при смещении ионов

$$U(a+x)-U(a)=\int cxdx=\frac{cx^{a}}{2}$$

Чтобы найти с, продифференцируем дважды по х левую и правую части приведенного равенства:

$$c = \frac{\partial^2 U (a+x)}{\partial x^2} \cdot \tag{4.17}$$

Теперь для решения поставленной задачи необходимо определить U(a + x). Для этого используем выражение (4.16), в которое вместо r подставим a + x. Определив вторую производную от полученного выражения и пренебрегая в конечном результате величиной x (малой по сравнению с a), получим

$$c = \frac{q^2 (n-1)}{4\pi a^3 e_{\rm B}} - \frac{2q^3}{4\pi a^3 e_{\rm B}} = \frac{q^2}{4\pi a^3 e_{\rm B}} (n-1).$$

Подставляя полученный результат в выражение для поляризуемости, имеем

$$\alpha_{l} = \frac{4\pi a^{3} \varepsilon_{\rm B}}{n-1} \approx \frac{4\pi (r_{+} + r_{-})^{3} \varepsilon_{\rm B}}{n-1} \cdot \qquad (4.18)$$

Поскольку перекрытие электронных оболочек невелико, то расстояние *а* между центрами ионов практически равно сумме радиусов обоих ионов. Отсюда следует, что по порядку величины поляризуемость α_l равна поляризуемости электронной поляризации ($\alpha_e' \approx r^3$, $\alpha'_l = a^3/(n-1)$).

Учет нелинейности в этой модели рекомендуется провести самостоятельно тем же методом, как и в случае электронной поляризации. В нелинейном случае уже нельзя считать, что рельеф потенциальной ямы описывается простой параболической функцией, а возвращающая сила пропорциональна деформации. Для первых коэффициентов ряда, характернзующего нелннейные свойства этого механизма поляризации, получнм

$$\alpha'_{l}(F) = \alpha_{0} + \alpha_{1}F + \alpha_{2}F^{2} + \cdots;$$

$$\alpha_{0} = \frac{a^{3}}{n-1}; \quad \alpha_{1} = \frac{a^{5}(n+4)}{q(n-1)^{2}}; \quad \cdots \qquad (4.19)$$

Сравннвая этот результат с коэффициентами для нелннейной электронной поляризации (4.15), отметим тот факт, что для данной модели отличиы от нуля как четные, так и нечетные коэффициенты ряда α (F). Это стаиовится понятным нз рис. 4.5: потенциальная яма, соответствующая рассмотреиной выше модели, несниметрнчна.

Рассмотрим теперь вопрос о том, каким образом ионно-упругая поляризация проявляется в различиых диэлектриках.

Важиым экспериментальным свидетельством наличия этого вида поляризации в кристаллах диэлектриков н полупроводинков является нифракрасиая дисперсия диэлектрической проницаемости. Эта дисперсия проявляется в том, что величина $\varepsilon_{\rm нк}$ сначала, по мере приближения к частоте дисперсии, возрастает, а затем резко понижается (рис. 4.1). В области дисперсии $\varepsilon_{\rm нк}$ наблюдается поглощение электромагиитной энергии (гл. 9), которое очень велико для ионных кристаллов.

Однако в случае слабой ионной связи в некоторых диэлектгиках или полупроводниках ИК-поглощение может быть сравнительно небольшим. Методы исследования таких кристаллов при помощи инфракрасных спектров поглощения гораздо чувствительней, чем при помощи спектров ИК-отражения. Когда же связи в кристалле существенно ионные н поглощение в области днсперсин г_{ик} настолько велико, что трудно получить количественные результаты для определения параметров дисперсин, необходимо исследовать спектры отражения.

В кристаллах с ван-дер-ваальсовской связью атомов или молекул (в молекулярных кристаллах) инфракрасное поглощение практически отсутствует. Это означает, что нонная поляризация в них не играет существенной роли. В кристаллах с пренмущественно ковалентной связью, например, в полупроводниках со структурой алмаза (С. Ge и Si), небольшое ИК-поглощение имеет место. В чистом монокристалле германия заметное ИК-поглощение отмечено в днапазоне частот (0,6...2) \times 10¹³ Гц, причем на частоте около 1,1 · 10¹³ Гц наблюдается максимум показателя поглощения. В кремнни высокой чистоты ИК-поглощение можно заметить на частотах (1,3...4)ч · 10¹³ Гц с максимумом при 1,8 · 1018 Гц. В кристалле алмаза частота максимума ИК-поглощения еще выше — 3 · 10¹³ Гц, но величина этого поглощения меньше, чем в кристаллах Ge и Si. Во всех этих случаях максимальный коэффициент поглощения, конечно, в тысячи раз меньше, чем в ионных кристаллах типа NaCl, но тем не менее ИК-поглощение в гомеополярных кристаллах полупроводников существует. Эксперимент показывает, что это поглощение возрастает при повышении температуры.

Основные колебания идеальной кристаллической решетки типа алмаза в принципе не активны по отношению к инфракрасному излучению. Поэтому наличие ИК-поглощения свидетельствует о том, что связь атомов в таких кристаллах не чисто ковалентная, но является частично ионной (точно так же, как в кристаллах типа NaCl связь не является чисто ионной). В структуре типа алмаза возможно такое перераспредедение плотности электрониого заряда, при котором создается связь, подобиая ионной. Эта связь проявляется тем сильнее, чем выше среднее квадратичное смещение атомов из узлов решетки, возникающее при тепловых колебаниях. Поэтому ИК-поглощение зависит от температуры.

В полупроводниках группы $A^{III} B^V$ в колебательном спектре кристаллической решетки имеются оптически активные в ИК-области колебания. В этих соединениях «степень ионности» и значение ε_{HOH} гораздо выше, чем в полупроводниках, обладающих структурой алмаза. Однако вклад ионной поляризации в диэлектрическую проннцаемость кристаллов типа $A^{III}B^V$ гораздо меньше, чем в щелочно-галоидных кристаллах. В полупроводниках этого класса величина $\varepsilon_{иоH}$, характеризующая «степень ионности», тем больше, чем шире запрещенная зона ΔW . Например, в InSb $\Delta W = 0,17$ 9В и $\varepsilon_{иоH} = 1,4$, в то время как в InP $\Delta W = 1,3$ 9В и $\varepsilon_{иоH} = 3,7$ (величина $\varepsilon_{иоH}$ определялась по данным CBЧ-измерений и оптическому преломлению, т. е. $\varepsilon_{иоH} = \varepsilon_{CBY} - \varepsilon_{OIIT}$).

Эти ланные об ИК-поляризации полупроводников лишний раз свидетельствуют о том, что в реальных кристаллах всегда имеется смешанная связь. Строго говоря, все предельные случаи связи — молекулярная, ковалентная, ионная, водородная, металлическая — являются идеализированными моделями действительных явлений, происходящих в веществе.

Углубление и уточнение простой модели ионной упругой поляризации проводится в настоящее время методом учета «поляризуемости» ионов. В этом случае ион рассматривается не как «жесткий» шар, в центре которого сконцентрирован электрический заряд, а, напротив, в ионе выделяется внешняя электронная «оболочка» и рассматривается ее возможное смещение относительно остального «остова». Такова в основных чертах модель «мягкого», или «поляризуемого», иона. Теоретические расчеты, проведенные на основе таких моделей, гораздо лучше согласуются в экспериментом по ИК-отражению, чем изложенная выше модель поляризации «жестких» ионов. Подробней этот вопрос будет рассматриваться в связи с поляризацией кристаллов в гл. 5.

В модели поляризуемого иона поляризованность лишь частично обусловлена смещением самых «остовов» ионов, а частично (и даже в большей степени) смещением электронных оболочек ионов. Электронное смещение в этом случае индуцировано движением в электрическом поле ионных «остовов», и поэтому по времени установления поляризации данный механизм определяется ионными процессами и существенно отличается от быстрой электронной упругой поляризации.

Механизм ионной поляризации в коболочечной модели оказывается весьма сложным. Учитывается, например, влияние короткодействующих сил, возникающих прн сближении отрицательных ионов и перекрытии их оболочек. Эти силы приводят к отталкиванию и смещению электронных оболочек относительно остовов. Принимается во внимание нзаимодействие анионов: хотя в ионном кристалле отрицательные и положительные ионы чередуются, размеры анионов могут настолько превосходить размеры катионов, что эти анионы заметно взаимодействуют друг с другом. В «оболочечной» модели учитывается также изменение поляризации за счет обменного взаимодействия, возникающего при перекрытии электронных оболочек — как отрицательных, так и положительных ионов. Изменение этого взаимодействия в электрическом поле приводит к перераспределению плотности электронного заряда и влияет на поляризуемость. Характеристическая частота рассматриваемых процессов определяется во всех случаях собственной частотой колебаний ионов или атомов и лежит в инфракрасном диапазоне электромагнитных волн. Поэтому ионную упругую поляризацию называют «инфракрасной», в то время как электронная упругая поляризация может быть классифицирована как «оптическая». Поскольку характеристическая частота оптической поляризации в тысячи раз выше, чем инфракрасной, то эти виды поляризации могут рассматриваться (в первом приближении) как независимые друг от друга процессы: поляризуемости складываются линейно без взаимного искажения. Разумеется, это справедливо лишь в слабых электрических полях, когда колебания гармонические, т. е. если диэлектрик является линейным.

Обобщенная модель инфракрасной поляризации включает в себя как модели «жесткого» и «мягкого» иона, так и встречающуюся в литературе модель «атомной» поляризации. Необходимо, однако, заметить, что и дипольная упругая поляризация, как и ионная, приводит к диэлектрической дисперсии в инфракрасном диапазоне частот. Следовательно, применение такого подхода к определению конкретного механизма поляризации требует дополнительных сведений о структуре диэлектрика.

4.5. ДИПОЛЬНАЯ УПРУГАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Многие молекулы обладают собственным электрическим моментом, т. е. поляризованы в отсутствии электрического поля, и представляют собой диполи. Простейшими диполями являются несимметричные двухатомные молекулы. Они образуются из атомов, обладающих разным сродством к электронам (разной электроотрицательностью), вследствие этого в них возникает постоянный электрический момент. Такой молекулой является HCl. Симметричные молекулы, такие как H₂ или Cl₂, собственным постоянным электрическим моментом не обладают, так как они образованы из атомов с одинаковыми свойствами.

Свойства полярных молекул и полярных диэлектриков, содержащих такие молекулы, были впервые теоретически описаны П. Дебаем. Поэтому единица измерений электрических моментов молекул называется дебай (равен 3,33 × 10^{-30} Кл · м). Эта единица измерений образована в соответствии с характерным размером заряда (электрона, 1,6 · 10^{-19} Кл) и характерной величиной атомных смещений

(1 Å = 10^{-10} м). Например, в молекуле HCl расстояние между ядрами H и Cl равно 1,28 Å. Если предположить, что связь в этой молекуле является чисто ионной, то ее дипольный момент был бы равен $p_0 = ql = 6,1$ дебая. Однако измерения величины дипольного момента молекулы HCl дают меньшее значение: $p_0 = 1,12$ дебая. Различие объясняется тем, что электронная структура молекулы HCl сложнее, чем это следует из простейшей ионной модели. На самом деле протон поляризует электронное облако Cl⁻ и искажает его, вследствие чего дипольный момент уменьшается.

В многоатомных молекулах величина дипольного момента определяется структурой молекулы и ее электронной симметрией. Например, для молекулы CO₂ свойственно линейное симметричное строение O=C=O, так что собственный дипольный момент в этой молекуле практически отсутствует. Для молекулы воды, напротив, характерно несимметричное строение: угол между связями водород кислород равен не 180°, как в связи C=O, а 104°. Поэтому образуется дипольный момент, равный 1,85 дебая. Несимметричное (тетраэдрическое) строение имеет также молекула аммиака NH₃, ее дипольный момент равен 1,46 дебая.

В газах и жидкостях, а также в некоторых твердых диэлектриках (таких, как лед) полярные молекулы могут изменять свою ориентацию, участвуя в тепловом хаотическом движении. Поскольку все направления ориентации при отсутствии внешнего электрического поля равновероятны, то результирующая поляризация равна нулю. Включение электрического поля приводит к преимущественной ориентации диполей в направлении приложенного поля. Этот механизм поляризации был описан П. Дебаем и представляет собой тепловую поляризацию, так как ориентация свободных диполей определяется их тепловым движением (§ 4.8).

Упругая дипольная поляризация наблюдается лишь в том случае, когда при вынужденном изменении направления ориентации диполей во внешнем электрическом поле возникает упругая возрастающая сила. Для этого механизма поляризации необходимо, чтобы диполи были более или менее жестко связаны. Очевидно, что упругая дипольная поляризация может иметь место в твердых диэлектриках — полярных кристаллах и может наблюдаться также в жидких кристаллах (§ 12.10).

Возвратимся к простому примеру двухатомной несимметричной полярной молекулы HCl. Эти полярные молекулы, находящиеся в газообразном или в жидком состоянии, могут участвовать лишь в тепловой поляризации. В кристалле HCl при температуре меньшей 98 К диполи образуют упорядоченную структуру и ориентированы параллельно. Внешнее электрическое поле может привести к упругому отклонению диполей от равновесной ориентации.

Большинство полярных кристаллов обладает весьма сложной структурой и выделять в такой структуре отдельные диполи было бы не совсем правильно (можно говорить



Рис. 4.6. Модель упругой дипольной поляризации: a - схематическое изображение упругого поворота диполя во внешнем электрическом поле <math>F; $\delta - к$ вопросу об усреднении поляризованности в поликристаллическом дивлектрике.

лишь о «дипольных мотивах» в той или иной структуре кристалла). В полярных кристаллах существует важный элемент симметрии — полярная ось, которая характеризует направление спонтанной поляризации. Следовательно, упругая дипольная поляризация может наблюдаться в пироэлектриках. Принципиально возможно также существование «антипироэлектриков», в которых поляризация соседних кристаллических ячеек ориентирована противоположно, так что суммарная спонтанная поляризация равна нулю. Очевидно, при этом также возможен небольшой упругий поворот диполей из положения равновесия во внешнем электрическом поле.

Простая модель, позволяющая рассчитать поляризуемость дипольной упругой поляризации, показана на рис. 4.6, а. Диполь с постоянным моментом p_0 ориентирован внутренним электрическим полем. Внешнее электрическое поле F, действующее на этот диполь, составляет угол θ с внутренним полем G. Поле F приводит к повороту диполя на небольшой угол x. Дальнейшему вращению диполя в поле F препятствует квазиупругая возвращающая сила, обусловленная электрическим моментом, возникающим в поле при отклонении диполя на угол x. В линейном случае предполагаем, что поле $F \ll G$. Рассчитаем поляризуемость данной модели, предполагая, что изменение электрического момента системы во внешнем электрическом поле F пропорционально напряженности этого поля:

 $p = \alpha F$.

Изменение проекции электрического момента диполя на направление F происходит в связи с поворотом диполя от угла θ при F = 0 до $\theta - x$ при данной величине F:

$$p = p_0 \cos (\theta - x) - p_0 \cos \theta,$$

или

$$p = p_0 \left(\sin \theta \sin x - 2 \cos \theta \sin^2 \frac{x}{2} \right).$$

Поскольку поле F мало по сравнению с G, то и угловое смещение x мало, так что величиной $\sin^2 x/2$ можно пренебречь по сравнению с $\sin x$. Таким образом, изменение дипольного момента

$$p = p_0 \sin \theta \sin x. \tag{4.20}$$

Значение sin *x* находим из условия равновесия — равенства вращающего и возвращающего моментов:

$$p_0 F \sin (\theta - x) = p_0 G \sin x.$$
 (4.21)

Это выражение при F « G можно упростить:

 $\sin\left(\theta - x\right) = \sin\theta\cos x - \cos\theta\sin x \approx \sin\theta,$

так как $\cos x \approx 1$, а $\sin x \ll 1$. Таким образом, из (4.21) получим

$$\sin x = -\frac{F}{G} \sin \theta. \tag{4.22}$$

Вместо напряженности внутреннего поля *G* удобно использовать в качестве характеристики квазиупругой связи диполя энергию диполя в поле *G*:

$$U_0 = -p_0 G \cos x \approx -p_0 G, \qquad (4.23)$$

отсюда $G = |U_0|/p_0$. Подставив (4.22) и (4.23) в (4.20), получим следующее выражение для дипольного момента:

$$p=\frac{p_0^2\sin^2\theta}{|U_0|}F.$$

Следовательно, поляризуемость данной модели дипольной упругой поляризации

$$\alpha_d = \frac{p_0^2}{|U_0|} \sin^2 \theta. \tag{4.24}$$

107
Интересно отметить, что рассмотренная выше модель приводит к зависимости поляризуемости от направления электрического поля. Следовательно, вклад этого вида поляризации может обусловливать анизотропию диэлектрической проницаемости (в гл. 3 было показано, что ε_{ij} — тензор второго ранга).

Из формулы (4.24) следует, что поляризуемость α_d максимальна при $\theta = \pi/2$ и $3/2 \pi$, т. е. если $F \perp G$, и равна нулю при $\theta = 0$ и л, когда $F \parallel G$. Если диэлектрик является поликристаллическим, то в нем имеется множество зеренкристаллитов, в которых внутреннее поле G направлено хаотически (рис. 4.6, δ). В этом случае можно усреднить полученное для поляризуемости выражение (4.24). Усреднение проводится следующим способом. Очевидно, вдоль одной из произвольно выбранных трех взаимно перпендикулярных осей в среднем ориентирована $\frac{1}{3}$ часть всех зерен. Пусть поле F направлено вдоль этой оси. В таком случае вклад этой трети зерен в поляризуемость равен нулю, потому что для них $\sin \theta = 0$. Напротив, вклад в поляризуемость остальных $\frac{2}{3}$ частей зерен максимален, так как $\sin \theta = 1$. Следовательно,

$$\alpha_{dcp} = \frac{2}{3} \frac{p_0^2}{|U_0|} \cdot$$
 (4.25)

Нелинейность упругой дипольной поляризации рассчитывается тем же методом, что и в § 4.3 и 4.4 (этот расчет предлагается провести самостоятельно). В результате получаются следующие коэффициенты в разложении α в ряд по F: $\alpha_0 = p_0^2/U_0/^{-1} \sin \theta$;

$$\alpha_{1} = -\frac{3p_{0}^{3}\sin^{2}\theta\cos\theta}{2|U_{0}|^{2}}; \quad \alpha_{2} = \frac{p_{0}^{4}\sin^{2}\theta(1-3\sin^{2}\theta)}{2|U_{0}|^{3}}, \dots \quad (4.26)$$

Учет нелинейности в рассмотренной модели свидетельствует о том, что величина є может в сильных электрических полях либо уменьшаться (если $0 < \theta < \pi/2$), либо увеличиваться (если $\pi/2 < \theta < \pi$). При $\theta = 0$ и $\theta = \pi/2$ вклад рассмотренного механизма поляризации упругого поворота диполей равен нулю. Естественно, что и нелинейность при этом не проявляется.

Механизм дипольной упругой поляризации описан в монографии Г. И. Сканави. Рассмотренная выше простая модель, описывающая данный вид поляризации, представляется более искусственной, чем модели электронной и ионной поляризация. Полярные кристаллы, в которых возможна дипольная поляризация, изучены сравнительно мало. Практически отсутствуют эксперименты, которые могли бы надежно установить вклад этого вида поляризации в величину є различных полярных кристаллов. Недостаточно исследованы инфракрасные спектры, из которых можно было бы определить характеристическую частоту дисперсии диэлектрической проницаемости и таким образом уточнить время установления упругой дипольной поляризации полярных кристаллов.

4.6. СТАТИЧЕСКАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛИ УПРУГОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Выше были рассмотрены основные механизмы упругой поляризации. В случае применения полученных расчетных соотношений к реальным диэлектрикам всегда следует иметь в виду, что рассчитывались простые модели, а диэлектрик, как правило, имеет более сложное строение. При рассмотрении свойств какого-либо конкретного диэлектрика возможно построение и других моделей поляризации, кото-

рые лучше отражают его свойства. Однако такие модели уже не будут носить общий характер и пригодны для узкого класса объектов. В то же время можно разработать и весьма общую модель, описывающую наиболее характерные черты упругой поляризации, но не учитывающую конкретно, какие именно частицы участвуют в поляризации.

В линейном случае, т. е. в слабом электрическом поле, эту обобщенную модель можно представить следующим



Рис. 4.7. К определению электрического момента системы зарядов.

образом. Диэлектрик рассматривается как вещество, состоящее из элементарных зарядов q_l . Поскольку в целом диэлектрик всегда электрически нейтрален, то $\Sigma q_l = 0$. Если в диэлектрике спонтанная поляризованность отсутствует, то при действующем электрическом поле F = 0 равен нулю и дипольный момент единицы объема. В электрическом поле $F \neq 0$ возникает суммарный электрический момент P, причем важно отметить, что вектор P не зависит от того, относительно какой точки пространства проводятся вычисления. Выполнение этого условия необходимо, поскольку электрический момент единицы объема диэлектрика является объективной характеристикой поляризации.

Покажем, что независимость величины P от точки отсчета следует из принципа электронейтральности. Пусть r_i радиус-вектор, проведенный из точки A в данный точечный заряд q_i (рис. 4.7). В этом случае электрический момент заряда q_i относительно A равен $q_i r_i$, а суммарный момент всей системы зарядов — $\Sigma q_i r_i$. Рассчитаем теперь электрический момент этих зарядов относительно точки B, находящейся на расстоянии k от точки A:

 $\sum q_i (r_i + k) = \sum q_i r_i + k \sum q_i = \sum q_i r_i,$

так как $\Sigma q_i = 0$ в силу электронейтральности. Таким образом, величина полного дипольного момента не зависит от способа расчета.

Если обозначить через r_{0l} вектор, определяющий положение электрического заряда q_l в отсутствии внешнего поля (F = 0), а через x_l — смещение этого заряда во внешнем поле, то

$$\boldsymbol{P}(\boldsymbol{x}) = \sum q_l(\boldsymbol{r}_{ol} + \boldsymbol{x}) = \sum q_l \boldsymbol{r}_{\alpha} + \sum q_l \boldsymbol{x}_l.$$

При отсутствии внутренней поляризации, т. е. при условии $\Sigma q_i r_{0i} = 0$,

$$\boldsymbol{P} = \sum q_l \boldsymbol{x}_l.$$

Предполагая, что участвующие в поляризации частицы одинаковы и их концентрация в единичном объеме равна *n*, можно заменить векторную сумму алгебраической

$$P = nqx. \tag{4.27}$$

Упругую поляризацию отличает обычно линейная зависимость возвращающей силы от *х*. Это обстоятельство дает возможность для любой линейной модели упругой поляризации рассчитывать величину поляризуемости α_v как

$$\alpha_{y} = -\frac{q^{2}}{c}$$
, причем $c = -\frac{\partial^{2}U(x)}{\partial x^{2}}$

Здесь U (x) — функция, характеризующая энергию смещающейся частицы. Вид этой функции зависит от конкретно выбранной модели.

Рассмотрим теперь динамические свойства обобщенной модели деформационной поляризации. Это позволит оценить зависимость времени установления поляризации от параметров модели и качественно описать частотную зависимость диэлектрической проницаемости в диэлектриках, обладающих деформационной поляризацией, т. е. описать резонансный дисперсионный спектр. Динамическое поведение упруго смещающихся электронов, ионов или диполей в слабых переменных полях описывается (с учетом статических параметров моделей поляризации и инерционных свойств смещающихся частиц) уравнением гармонического осциллятора. Это уравнение характеризует малые колебания, совершаемые системой частиц вблизи положения устойчивого равновесия. Зависимость энергии системы от отклонения из точки равновесия показана на рис. 4.3, *а*.

При описании поляризации представляет интерес случай вынужденных колебаний осциллятора во внешнем электрическом поле $F_0 \exp(i\omega t)$. Если частица имеет электрический заряд q и массу m, а возрастающая сила носит упругий характер (—cx), то уравнение движения этой частицы имеет вид

$$\ddot{mx} + cx = qF_0 \exp(i\omega t). \tag{4.28}$$

В уравнении вынужденных колебаний гармонического осциллятора в первом приближении не учитываются потери энергии — считаем, что они достаточно малы. Решение дифференциального уравнения (4.28) состоит из суммы общего решения однородного уравнения x_1 и частного решения неоднородного уравнения x_2 , т. е. $x = x_1 + x_2$.

Общее решение однородного уравнения

$$\ddot{mx} + cx = 0 \tag{4.29}$$

удобно выбрать в экспоненциальной форме: $x_1 = A \exp(i\omega_0 t)$, где A — постоянная интегрирования (амплитуда колебаний); ω_0 — собственная частота осциллятора. При отсутствии трения

$$\omega_0^2 = c/m. \tag{4.30}$$

Очевидно, частота будет тем выше, чем меньше масса колеблющейся частицы. Поэтому естественно, что дисперсия электронной поляризации происходит при значительно более высоких частотах, чем дисперсия ионной или дипольной поляризации.

Частное решение неоднородного дифференциального уравнения (4.28) ищем в виде $x_2 = B \exp(i\omega t)$. После подстановки x_2 в это уравнение получаем

$$B = \frac{qF_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}; \quad x_2 = \frac{qF_0 e^{i\omega t}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (4.31)$$

В данной задаче представляют интерес лишь установившиеся колебания, т. е. стационарное решение. В этом случае $x_{t\to\infty} = x_2$, поскольку потери энергии при колебаниях все же существуют, хотя для простоты в (4.28) они не учтены. После окончания переходных процессов осциллятор будет совершать лишь вынужденные колебания с частотой ω . Рассчитаем вклад в величину диэлектрической проницаемости *n* таких независимых осцилляторов. При этом используем соотношения (3.6), (4.27) и (4.31) и предполагаем, что действующее электрическое поле *F* равно среднему макроскопическому полю *E* (это условие, как будет показано впоследствии, справедливо лишь для газов):

$$\varepsilon - 1 = \frac{P}{\varepsilon_{\mathrm{B}}E} = \frac{nq^2}{\varepsilon_{\mathrm{B}}m \left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}$$

Введем понятие «диэлектрическая сила осциллятора», обозначив



Рис. 4.8. Резонансный диэлектрический спектр, характеризующий дисперсию вклада упругой поляризации: *a* — без учета затухания колебаний; *б* — с учетом затухании.

Используя это обозначение, получаем общее выражение для ε (ω), учитывающее вклад от упругой поляризации k различных типов независимых осцилляторов:

$$\varepsilon - 1 = \sum_{k} \frac{\varepsilon_{qk}}{(1 - \omega/\omega_{0k})^2} \cdot \qquad (4.33)$$

Частотная зависимость є для k = 1 представлена на рис. 4.8, а. При низких частотах ($\omega < \omega_0$) имеется вклад в є, равный ε_q , который по мере приближения частоты измерений ω к собственной частоте осциллятора ω_0 резко увеличивается при $\omega \leq \omega_0$. Вклад от резонансной поляризации в динамическую величину становится отрицательным при $\omega \ge \omega_0$ и стремится к нулю при $\omega \ge \omega_0$. С учетом диэлектрических потерь дисперсионный спектр є (ω) обычно имеет вид, показанный на рис. 4.8, б. В зависимости от величины потерь резонансный спектр оказывается более или менее «сглаженным» (учет потерь будет проведен в гл. 8).

Резонансная дисперсия ϵ_{9n} описывается также в квантовой механике. Модель квантового осциллятора приводит к соотношению

$$\varepsilon - 1 = \frac{2}{\hbar} \sum \frac{\omega_{ij} |p_{ij}|^2 (N_i - N_j)}{\omega_{ij}^2 - \omega^2} \cdot$$

Эту формулу можно получить, изменив классический расчет следующим образом. Число электронов, переходы которых приводят к дисперсии, $n \rightarrow N_l - N_j$, где $N_l -$ концентрация атомов, находящихся в более высоком энергетическом состоянии; N_j — число атомов в более низком энергетическом состоянии. Резонансная частота соответствует переходу электронов между двумя стационарными состояниями с энергиями W_l и W_j :

$$\omega_0 \rightarrow \omega_{i_i} = \frac{1}{\hbar} (W_i - W_j).$$

Дипольный момент квантового осциллятора *p_{ij}* находится как средний момент смешанных волновых функций двух состояний:

$$p_{ij} = \int \Psi_i (q\mathbf{r}) \, \tilde{\Psi}_j \, d\tau.$$

Таким образом, если в классическом осцилляторе дипольный момент обеспечивался смещением заряда из равновесного положения (qx), то в квантовой модели каждому переходу между состоянием $i \rightarrow j$ можно приписать «виртуальный осциллятор» с резонансной частотой ω_{ij} . Переход от классической формулы дисперсии ε (ω) к квантовой можно осуществить заменой

$$\frac{q^2}{m} \rightarrow \frac{\omega_{lj}}{\hbar} \mid p_{lj} \mid^2.$$

4.7. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Тепловой (прыжковой) поляризации

Существенные признаки обусловленной тепловым движением поляризации диэлектриков были перечислены в § 2.4. Важным отличием этого типа поляризации по сравнению с упругой является сильная зависимость поляризуемости от температуры. В диэлектриках с выраженной тепловой поляризацией электрический момент, индуцированный внешним полем, определяется не только величиной напряженности электрического поля, но и интенсивностью геплового движения частиц. В газах и жидкостях в этом механизме поляризации участвуют преимущественно диполи (полярные молекулы или комплексы молекул), так как в этих диэлектриках молекулы перемещаются относительно свободно, но электроны и ионы в молекулах связаны сильно. В твердых диэлектриках, кроме дипольной, возможны также электронная и ионная тепловая поляризации. Слабосвязанные электроны и ионы обычно локализованы в окрестностях дефектов кристаллической решетки.

Обусловленная тепловым движением поляризация устанавливается во времени сравнительно медленно, что связано с особенностями ее механизма. При отсутствии внешнего электрического поля диэлектрик находится в состоянии термодинамического равновесия. Приложение внешнего электрического поля нарушает это равновесие, вследствие чего происходит определенная внутренняя перестройка в термодинамической системе (диэлектрике), в результате которой через некоторое время (время релаксации) достигается новое (поляризованное) равновесное состояние.

Быстрые виды поляризации, рассмотренные в предыдущих разделах, устанавливаются *адиабатически* — со скоростью, намного превышающей скорость изменения термодинамического состояния системы. Напротив, тепловая поляризация возникает за счет *постепенного* изменения электрического момента в объеме диэлектрика путем асимметричного распределения элементарных электрических зарядов и диполей в процессе установления термодинамического равновесия. Такой вид сравнительно медленной и зависящей от температуры поляризации иногда называют также релаксационной ¹.

«Релаксация» в дословном переводе означает «ослабление»; этим термином принято характеризовать постепенный «отклик» термодинамической системы, обусловленный изменением внешних условий. При релаксационной поляризации, например после включения электрического поля, «ослабляется» хаотическое тепловое движение слабосвязанных электронов, ионов, диполей: часть из них оказывается «закрепленной» электрическим полем в позициях, соответствующих поляризованному состоянию. При этом, как отмечалось в § 3.4, наблюдается понижение энтропии термодинамической системы (диэлектрика).

После выключения электрического поля за счет тепловых колебаний и перемещений частиц постепенно восстанавливается хаотическое распределение электронов или ионов в «ловушках» (а в полярных диэлектриках восстанавливается

¹ Объемнозарядная поляризация также обусловлена медленным и постепенным установлением равновесного состояния диэлектрика в связи с образованием на границах фаз объемного заряда. Однако этот вид поляризации характеризуется *макроскопическим* перемещением электрических зарядов (или переориентацией макродиполей), а в настоящей главе рассматриваются *микроскопические* механизмы и процессы

хаотическая ориентация диполей). Вследствие этого поляризованное состояние через некоторое время исчезает.

Математически этот процесс описывается с учетом того, что микроскопический дипольный момент рассчитывается как средняя статистическая величина (§ 4.8 и 4.9). Поэтому динамическое поведение системы таких диполей сводится к динамическому процессу установления макроскопической поляризованности. Пусть в постоянном электрическом поле E_0 , которое было включено достаточно длительное время,



Рис. 4.9. Установление тепловой поляризации со временем: *а* — ступенчатое воздействие электрического поля: *б* — поляризованность, изменяющаяся в синусоидальном поле.

возникла и установилась постоянная поляризованность P_0 . Если поле выключить в момент $t = t_0$, поляризованность, обусловленная тепловой поляризацией, будет уменьшаться постепенно (рис. 4.9, *a*). Считается, что скорость уменьшения поляризованности после выключения электрического поля (т. е. dP/dt) пропорциональна самой величине поляризованности P. Предположение это основано на известном из термодинамики положении о том, что скорость приближения системы к равновесию пропорциональна величине отклонения от равновесного состояния. Таким образом, уменьшение P(t) описывается следующим уравнением:

$$\frac{dP}{dt} = \dot{P} = -\frac{1}{\tau} P, \qquad (4.34)$$

где 1/т — коэффициент, зависящий от свойств диэлектрика и от температуры.

Решением этого дифференциального уравнения является

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \tag{4.35}$$

Теперь выясняется физический смысл параметра т: это время, в течение которого поляризованность уменьшается в е раз по сравнению с начальной величиной Ро. Параметр т называется временем релаксации, которое характеризует не только скорость исчезновения поляризованности после выключения электрического поля, но и скорость возрастания Р после включения поля.

Если к диэлектрику приложить переменное электриче-ское поле $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$, то изменение поляризован-



Рис. 4.10. Релаксационный диэлектрический спектр.

ности со временем можно описать неоднородным дифференциальным уравнением первого порядка (в случае упругой поляризации уравнение было второго порядка (4.28))

$$P + \frac{1}{\tau}P = gE_0 e^{i\omega t}, \quad (4.36)$$

где $P = n_0 \alpha_r E$, причем n_0 —

концентрация, а а, — поляри-зуемость электронов, ионов или диполей, участвующих в тепловой поляризации; $g = n_0 \alpha_{\rm T} / \tau$ — коэффициент, характеризующий проводимость, обусловленную токами смещения (имеет размерность проводимости).

Стационарное решение уравнения (4.36) (т. е. при $t \rightarrow \infty$, § 4.6) имеет следующий вид:

$$P(t) = \frac{g\tau}{1+i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t}.$$

Отсюда можно получить формулу для диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon - 1 = \frac{P}{\varepsilon_{\mathrm{B}}E}; \quad \varepsilon(\omega) - 1 = \frac{g\tau\varepsilon_{\mathrm{B}}^{-1}}{1 + i\omega\tau}.$$

К этому решению нужно добавить вклад от более быстрых механизмов упругой поляризации, который вместе с единицей обозначим е. В результате получим уравнение Дебая, описывающее дисперсию вклада тепловой (релаксационной) поляризации:

$$e^*(\omega) - e_{\infty} = \frac{e_0 - e_{\infty}}{1 + i\omega\tau}; \quad e_0 - e_{\infty} = \frac{g\tau}{e_{B}}.$$
 (4.37)

Диэлектрическая проницаемость, как и следовало ожидать, является комплексной величиной, включающей, кроме обычной диэлектрической проницаемости ε' , поляризацион-ный вклад в поглощение ε'' . Выделим из (4.37) действительную часть:

$$\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$
 (4.38)

Как показано на рис. 4.10, диэлектрическая проницаемость снижается по мере увеличения частоты, в особенности в частотном диапазоне вблизи $\omega = 1/\tau$. Такая дисперсия ε (ω) называется *релаксационной*. Из сравнения рис. 4.10 и 4.8 видно существенное различие резонансного и релаксационного спектров. В последнем случае на всех частотах $de/d\omega < 0$, в то время как при резонансной дисперсии $de/d\omega$ изменяет знак.

4.8. ДИПОЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ТЕПЛОВЫМ ДВИЖЕНИЕМ

Изучение различных моделей, представляющих тепловую поляризацию, целесообразно начать с поляризации диполей. Этот важный механизм был предложен П. Дебаем (1912 г.) для объяснения высокой диэлектрической проницаемости воды и других полярных жидких диэлектриков. При 300 К на низкой частоте для воды є ≈ 80, в то время как на высокой $\varepsilon_{2\pi} = n^2 = 1.77$. Такое различие в є на разных частотах объясняется запаздыванием ориентации полярных молекул воды во внешнем электрическом поле на частотах выше 10⁹...10¹⁰ Гц. Когда внешнее электрическое поле отсутствует (E = 0), диполи ориентированы хаотично и электрический момент единицы объема равен нулю. Если E > 0, то в процессе теплового хаотического движения часть диполей ориентируется по полю, вследствие чего возникает новое равновесное состояние — поляризованное. Это равновесие является термодинамическим: за счет тепловых движений (колебаний, вращений) диполи приобретают благоприятную ориентацию, но те же тепловые колебания препятствуют ориентации всех диполей в электрическом поле, и лишь некоторая часть диполей оказывается ориентированной. Чем выше напряженность электрического поля, тем большая часть диполей в единице объема ориентирована и тем выше поляризованность. В среднем полярный момент в расчете на одну молекулу пропорционален напряженности электрического поля (если поля не слишком велики): $p = \alpha_{d_T} F$, где α_{d_T} — поляризуемость дипольной тепловой поляризации.

В полярных газах поворот диполей происходит свободно. В жидких диэлектриках взаимодействие диполя с окружающими молекулами несколько препятствует процессам переориентации, что проявляется как «трение» или вязкость. В полярных кристаллах возможность дипольной переориентации существенно ограничена: обычно имеется только определенное число устойчивых ориентаций, разделенных потенциальным барьером. В этом случае при отсутствии электрического поля диполи ориентированы равномерно по всем разрешенным направлениям, а приложение электрического поля повышает вероятность их ориентации в благоприятном направлении. Не следует представлять себе переориентацию диполей непременно в виде механического вращения гантелеподобной полярной молекулы; в действительности такая ориентация (в особенности в твердых диэлектриках) может означать, например, перераспределение электронной плотности в молекуле или перескоки протонов между потенциальными минимумами вдоль линии водородной связи и т. п.

Время релаксации данного вида поляризации экспоненциально зависит от температуры, уменьшаясь при нагревании диэлектрика. При нормальных условиях (300 K) для различных диэлектриков, обладающих тепловой дипольной поляризацией, время релаксации обычно составляет 10^{-4} ... 10^{-10} с. Это означает, что дисперсионная частота для тепловой поляризации лежит в диапазоне радиочастот. Поэтому в тех диэлектриках, для которых возможен такой поляризационный механизм, диэлектрические потери на радиочастотах повышены.

Перейдем к расчету поляризуемости дипольного механизма тепловой поляризации. При расчетах поляризуемости упругой поляризации (§ 4.3 — 4.5) оказывалось возможным выбирать элементарные модели механизмов поляризации: рассматривался один атом, одна пара ионов или один диполь; результаты обобщались на остальные атомы и молекулы, так как предполагалось, что их поляризуемость в точности такая же. При расчетах поляризуемость в точности такая же. При расчетах поляризуемости тепловых механизмов необходимо рассматривать с т а т и с т и ч ес к и е м о д е л и, поскольку лишь некоторые диполи (дефектные электроны или ионы) фактически изменяют свою ориентацию (или перераспределяются в объеме твердого диэлектрика).

От напряженности электрического поля в первую очередь зависит концентрация изменивших свое положение диполей, слабосвязанных электронов или ионов. Чтобы сохранить единый подход к проблеме поляризации, т. е. определять величину поляризуемости данного диполя во внешнем электрическом поле, в случае тепловой поляризации необходимо вычислять *средний* дипольный момент. В данной модели рассматривается переориентация статистического ансамбля диполей, в котором вероятность ориентаций зависит от температуры и от напряженности электрического поля, причем определяются средние по ансамблю величины.

Конкретизируя модель, рассмотрим сферический ¹ объем диэлектрика, содержащий *N* диполей (рис. 4.11, *a*). Диполи



Рис. 4.11. Дипольная тепловая поляризация (механизм Дебая): *а* — к расчету дняольного момента; *б* — график функции Лаижевена.

обладают собственным электрическим моментом p_0 и переориентируются независимо друг от друга (свободное вращение) под воздействием хаотического теплового движения. Электрическое поле F должно приводить к некоторой избыточной ориентации диполей в соответствии с направлением этого поля и вызывать таким образом индуцированную поляризованность:

$$P = N\overline{p} = \alpha_{dr}F, \qquad (4.40)$$

где \overline{p} — средний момент полярной молекулы, возникающий в действующем поле *F*.

Чтобы найти \overline{p} , необходимо вычислить следующий интеграл по рассматриваемому объему диэлектрика: $\overline{p} = \int dp / \int dN$. Здесь dN обозначает число диполей, направленных под некоторым углом θ к произвольно выбранному направлению (оси z), т. е. число диполей, которые, будучи мысленно перенесенными в центр сферы, оказались бы ориентированными «в кольцо» — от угла θ до $\theta + d\theta$ (рис. 4.11). Электрический момент, создаваемый этими диполями, обозначен dp.

¹ Выбор сферического объема диэлектрика сделан для упрощения расчетов; это не ограничивает общности данной задачи,

Предположим сначала, что внешнее электрическое поле отсутствует (F = 0). Рассчитаем среднюю поляризацию \bar{p} . Число диполей dN пропорционально площади рассматриваемого кольца: $2\pi R^2 \sin \theta d\theta$, где R — постоянная величина (радиус выбранной сферы). Следовательно,

$$dN = C\sin\theta d\theta, \qquad (4.41)$$

где *С* — постоянный коэффициент.

Величина *dp* пропорциональна косинусу угла между осью *z* и направлением диполя, а также *dN*:

$$dp = p_0 \cos \theta dN. \tag{4.42}$$

Вычислим средний электрический момент

$$\overline{p} = \frac{\int dp}{\int dN} = \frac{\int_{0}^{\pi} Cp_{0} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_{0}^{\pi} C \sin \theta d\theta} = 0.$$

Как и следовало ожидать, при отсутствии внешнего электрического поля поляризованное состояние не возникает: все диполи ориентированы хаотически.

Предположим теперь, что включено внешнее электрическое поле F > 0, которое направлено вдоль оси z. Потенциальная энергия диполя, обладающего постоянным моментом p_0 в действующем поле F,

$$U = -\boldsymbol{p}_0 \boldsymbol{F} = -\boldsymbol{p}_0 \boldsymbol{F} \cos \theta. \tag{4.43}$$

Согласно закону распределения Больцмана относительная вероятность того, что момент диполя будет ориентирован «в кольцо» (под углом от θ до $\theta + d\theta$), определяется выражением

$$\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \exp\left(\frac{p_0F}{kT}\cos\theta\right).$$

С учетом этого результата формулы (4.41) и (4.42) в электрическом поле изменяются:

$$dN = C \exp\left(\frac{p_0 F}{kT} \cos \theta\right) \sin \theta d\theta;$$
$$dp = C p_0 \exp\left(\frac{p_0 F}{kT} \cos \theta\right) \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

120

Вычислим отношение \overline{p}/p_0 , используя полученные для *dp* и *dN* выражения и вводя обозначения

$$\frac{\frac{p_0 F}{kT}}{p_0} = \frac{\int_{-1}^{+1} e^{ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{ax} dx} = \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a},$$

или

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} = L(a).$$
 (4.44)

Полученное выражение представляет собой известную функцию Ланжевена, которая была впервые введена в теории парамагнитной восприимчивости. График функции Ланжевена приведен на рис. 4.11, *б*.

При решении этой задачи до сих пор не были сделаны предположения о величине напряженности электрического поля. Поэтому полученное решение является общим для линейного и нелинейного случаев. Без предположения о малости поля F формула (4.44) является достаточно сложной.

Разложим L (a) в ряд по a:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \cdots$$
 (4.45)

При малой величине F, когда $p_0F \ll kT$ и $a \ll 1$, можно ограничиться первым членом разложения (4.45):

$$\frac{\bar{p}}{p_0} = \frac{p_0}{3kT} F; \quad \bar{p} = \frac{p_0^2}{3kT} F.$$

Следовательно, поляризуемость дипольной поляризации, обусловленной тепловым движением,

$$\alpha_{dr} = \frac{p_0^2}{3kT} \ . \tag{4.46}$$

Это выражение, впервые полученное П. Дебаем, играет важную роль в теории диэлектриков. В отличие от формул, характеризующих различного вида упругую поляризацию, в (4.46) явно входит температура. Уменьшение

поляризуемости при повышении T означает, что тепловое хаотическое движение молекул препятствует ориентации диполей во внешнем электрическом поле.

Учет нелинейности для дипольной поляризации может быть легко проведен на основании разложения (4.45):

$$\alpha(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \cdots;$$

$$\alpha_0 = \frac{p_0^2}{3kT}; \quad \alpha_1 = 0; \quad \alpha_2 = -\frac{1}{45} \frac{p_0^4}{k^3 T^3}; \quad \alpha_3 = 0; \quad \cdots.$$

(4.47)

Как видно из полученных соотношений, диэлектрическая проницаемость в диэлектриках с поляризацией, обусловленной тепловым движением, в сильных электрических полях должна уменьшаться: $N_e < 0$, так как $\alpha_2 < 0$. В большинстве диэлектриков с дебаевским механизмом поляризации заметные экспериментально нелинейные эффекты проявляются при такой напряженности поля, которая близка к напряженности электрического пробоя. Это означает, что неравенство $p_0F \ll kT$ обычно справедливо до весьма сильных полей (~10⁶ В/м).

Высокая диэлектрическая нелинейность при сравнительно слабых полях (10⁴ ... 10⁵ В/м) отмечается в параэлектриках с фазовым переходом типа порядок — беспорядок в окрестности температур, близких к температуре фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние (нелинейность параэлектриков рассматривается в § 10.4). Механизм поляризации в таких параэлектриках, однако, лишь отдаленно напоминает рассмотренный выше механизм тепловой дипольной поляризации, поскольку при проведенных выше рассуждениях и выкладках не учитывалось взаимодействие диполей. В параэлектриках типа порядок беспорядок такое взаимодействие играет определяющую роль.

4.9. ИОННАЯ ТЕПЛОВАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Механизм ионной поляризации, обусловленной тепловым движением, детально описан в монографии Г. И. Сканави. Эта поляризация возможна только в твердых диэлектриках и, по-видимому, преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры: в стеклах, ситаллах и керамике. В самом деле, концентрация дефектов кристаллической структуры в этих диэлектриках чрезвычайно велика: в керамике и ситаллах — на границах кристаллитов, в стеклах же вообще нарушается «дальний порядок» в расположении атомов. Однако тепловая ионная поляризация возможна и в монокристаллах — в окрестности структурных дефектов.

Ионы, находящиеся в междоузлиях, а также ионные вакансии (дырки) могут изменять свое местоположение под влиянием флуктуаций тепловых колебаний. При этих перемещениях, обычно ограниченных структурными дефектами (дислокациями, напри-

мер), ионы преодолевают потенциальные барьеры и некоторое время задерживаются в новых положениях. При отсутствии внешнего электрического поля такое перемещение заряженных частиц является неупорядоченным, случайным и не приводит к макроскопической поляризации. Внешнее электрическое поле вносит такие изменения в распределении ионов по дефект-



Рис. 4.12. К расчету поляризуемости в случае ионной тепловой поляризации.

ным местам кристаллической решетки, что возникает индуцированная электрическим полем поляризованность.

Время релаксации этого вида поляризации зависит от температуры, особенностей структуры диэлектрика и от типа релаксирующих дефектов (примесей). Как правило, при 300 К $\tau = 10^{-4} \dots 10^{-8}$ с. Поэтому тепловая поляризация может являться основной причиной диэлектрических потерь на радиочастотах для таких распространенных диэлектриков, как керамика, стекла и ситаллы.

Рассчитаем поляризуемость $\alpha_{i\tau}$, принимая во внимание, что при анализе тепловых механизмов поляризации выбирается статистическая модель. Рассмотрим поляризацию диэлектрика, содержащего n_0 слабосвязанных ионов в единице объема. Величина n_0 намного меньше общей концентрации ионов в диэлектрике (только слабосвязанные ионы участвуют в этом виде поляризации). Предполагается возможным дрейф слабосвязанных ионов в окрестности структурных дефектов, причем при тепловом хаотическом движении релаксирующие ионы преодолевают некоторый средний потенциальный барьер U, разделяющий два вероятных местоположения иона. Конечно, задача имеет смысл лишь при достаточно низких температурах, чтобы $U \gg kT$. Вдоль любого направления, выбранного в диэлектрике, например, вдоль оси x (рис. 4.12) перемещается в среднем лишь $n_0/3$ слабосвязанных ионов. Среднее расстояние δ , разделяющее вероятные положения релаксирующих ионов, имеет порядок постоянной кристаллической решетки (около 10^{-9} м). По традиции δ называется длиной «свободного» пробега.

Обозначим для определенности равновероятные положения ионов в потенциальных минимумах цифрами 1 и 2. Относительная вероятность того, что ион в процессе тепловых колебаний около равновесного положения может приобрести при температуре T энергию, бо́льшую или равную высоте барьеров, равна ехр (-U/kT). В таком случае ион преодолевает потенциальный барьер и переходит из положения 1 в положение 2 (или обратно). Если частота тепловых колебаний ионов равна v Гц, то за секунду из энергетического положения 1 в положение 2 (и наоборот) перескакивает следующее число ионов:

$$n_{12} = n_{21} = -\frac{n_0}{6} v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$
 (4.48)

Очевидно, что при таком обмене поляризация не возникает.

Если к диэлектрику приложить электрическое поле, направленное вдоль выбранной ранее оси x, то вероятность переходов слабосвязанных ионов из положения 1 в положение 2 увеличится (рис. 4.12, δ), в то время как вероятность встречных переходов должна уменьшиться. Дело в том, что высота потенциального барьера, преодолеваемого ионами, в первом случае увеличится, а во втором уменьшится на $\Delta U = q \frac{\delta}{2} F$. Таким образом, электрическое поле нарушает симметрию в распределении дефектных ионов. Через некоторое время после приложения электрического поля окажется, что $n_2 > n_1$, причем,

$$n_1 = \frac{n_0}{6} - \Delta n \ \text{M} \ n_2 = \frac{n_0}{6} + \Delta n.$$
 (4.49)

Такая диффузия ионов приводит к поляризации. Поскольку Δn представляет собой избыточную концентрацию ионов, очевидно, что электрический момент единицы объема

$$P = \Delta nq\delta.$$

В тепловой поляризации из общего количества слабосвязанных ионов фактически участвует лишь некоторая их часть Δn . Задача состоит, однако, в определении средней поляризации \overline{p} , рассчитанной на каждый примесный ион:

$$P = n_0 \bar{p} = n_0 \alpha_{ir} F$$

Из приведенных выражений можно определить величину поляризуемости для тепловой ионной поляризации

$$\alpha_{tr} = \frac{\Delta n}{n_0} \frac{q\delta}{F} \,. \tag{4.50}$$

Таким образом, дальнейшие расчеты сводятся к нахождению зависящей от температуры и от напряженности электрического поля величины Δn — концентрации избыточно перебрасываемых ионов. Чтобы определить также и время установления поляризации, при решении задачи необходимо учесть зависимость Δn от времени. Очевидно, что

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = - \frac{dn_1}{dt}.$$

Подсчитаем убывание ионов в положении 1 после включения поля F. При переходе в положение 2 ионы преодолевают потенциальный барьер $U - \Delta U$, а при встречных переходах — потенциальный барьер $U + \Delta U$:

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 v \exp\left(-\frac{U + \Delta U}{kT}\right) + n_2 v \exp\left(-\frac{U - \Delta U}{kT}\right).$$

Подставляя значения n_1 и n_2 из (4.49), имеем:

$$\frac{dn_1}{dt} = v e^{-\frac{U}{kT}} \left[\frac{n_0}{6} \left(e^{-\frac{\Delta U}{kT}} - e^{\frac{\Delta U}{kT}} \right) + \Delta n \left(e^{-\frac{\Delta U}{kT}} + e^{\frac{\Delta U}{kT}} \right) \right].$$
(4.51)

В слабых электрических полях $\Delta U \ll kT$, так что можно сделать подстановку

$$\exp\left(\pm \frac{\Delta U}{kT}\right) = 1 \pm \frac{\Delta U}{kT} = 1 \pm \frac{q\delta F}{2kT}$$

В этом случае уравнение (4.51) упрощается:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{n_0 q \delta F}{12kT} 2v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) + 2\Delta n v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Заменим теперь dn_1/dt величиной — $d(\Delta n)/dt$ и введем обозначения:

$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{U}{kT}\right); \quad A = \frac{n_0 q \delta F}{12kT}.$$

Величина т имеет размерность времени и является временем релаксации, которое определяется собственной частотой

колебаний ионов v, величиной преодолеваемого потенциального барьера U и экспоненциально зависит от температуры.

После подстановки новых обозначений (4.51) примет вид

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n - A}{\tau}$$

Решение этого дифференциального уравнения следующее:

$$\Delta n = A + C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Постоянная интегрирования С определяется из начальных условий: при t = 0 $\Delta n = 0$, отсюда C = -A. Подставляя значение A для искомой величины Δn , имеем

$$\Delta n = \frac{n_0 q \delta}{12 k T} F \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right).$$

После подстановки значения Δn в (4.50) получаем

$$\alpha_{i\tau} = \frac{q^{2\delta^2}}{12kT} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}).$$
 (4.52)

Если поле воздействует длительное время $(t \to \infty)$, то тепловая ионная поляризация успевает установиться, при этом

$$\alpha_{i\tau} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} . \tag{4.53}$$

Как и в предыдущем случае, когда рассматривался дебаевский механизм ориентации диполей, поляризуемость уменьшается с уменьшением температуры, поскольку тепловые колебания препятствуют упорядоченному распределению дефектных ионов в потенциальных «ловушках».

Проведем учет нелинейности этого механизма поляризации. В достаточно сильных электрических полях должны проявляться нелинейные свойства любого поляризационного механизма. Ионная поляризация в этом смысле не является исключением. Нелинейность должна возникать в тех случаях, когда сильное электрическое поле само вызывает переброс ионов через потенциальный барьер (в слабых полях этот переброс осуществляется за счет флуктуаций тепловых колебаний, а электрическое поле лишь изменяет вероятность перебросов).

Учет нелинейности в даиной задаче может быть сделан традиционным способом (как в § 4.3—4.6), если при упрощении выражения (4.51) сохранить при разложении в ряд ехр ($\pm \Delta U/kT$), кроме первых двух членов, еще и несколько последующих членов ряда. Однако интегрирование уравнения (4.51) можно выполнить и в общем виде, не прибегая к операции разложения в ряд. При этом будет учтена нелинейность. В самом деле, в круглых скобках выражения (4.51) записаны гиперболический синус и косинус. Представим уравнение (4.51) в этих обозначениях:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{d\left(\Delta n\right)}{dt} = 2v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left(-\frac{n_0}{6} \operatorname{sh} \frac{\Delta U}{kT} + \Delta n \operatorname{ch} \frac{\Delta U}{kT}\right),$$

$$U$$

Пусть $2ve^{-kT} = 1/\tau_0$, тогда записанное выше выражение преобразуется в следующее уравнение:

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \operatorname{ch} \frac{\Delta U}{kT} \left(-\Delta n + \frac{n_0}{6} \operatorname{th} \frac{\Delta U}{kT} \right).$$

Решение этого уравнения для Δn (T, F, t) имеет вид

$$\Delta n = \frac{n_0}{6} \operatorname{th} \frac{\Delta U}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} \operatorname{ch} \frac{\Delta U}{kT}\right) \right].$$

Используя (4.50), получаем выражение для нелииейной поляризуемости

$$\alpha_{lr}(F, t) = \frac{q\delta}{6F} \operatorname{th} \frac{\Delta U}{kT} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} \operatorname{ch} \frac{\Delta U}{kT}\right) \right].$$

При $t \to \infty$

$$\alpha_{i_{T_{f\to\infty}}} = \frac{q\delta}{6F} \operatorname{th} \frac{\Delta U}{kT} \,.$$

. . .

Переходя к традициоиному методу учета иелинейности

$$\alpha(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \cdots,$$

разложим в ряд по параметру $\Delta U/kT$ гиперболический тангенс:

th
$$\frac{\Delta U}{kT} = \frac{\Delta U}{kT} - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta U}{kT}\right)^3 + \cdots$$

В результате в разложении α (F) получим

$$\alpha_0 = -\frac{q^2 \delta^2}{12kT}$$
; $\alpha_1 = 0$; $\alpha_2 = -\frac{q^4 \delta^4}{144k^3T^3}$; $\alpha_3 = 0$; (4.54)

В сильном электрическом поле происходит так называемое насыщение поляризации — поляризуемость, а следовательно, диэлектрическая проницаемость уменьшается ($N_{e} < 0$).

Время релаксации также зависит от напряженности электрического поля:

$$\tau(F) = \tau_0 \operatorname{ch}^{-1} \frac{\Delta U}{kT} = \tau_0 \left(1 - \frac{1}{8} \frac{q^2 \delta^2 F^2}{k^2 T^2} + \cdots \right). \quad (4.55)$$

Отсюда следует, что в сильном электрическом поле, когда возникают вынужденные полем перебросы ионов, тепловая (прыжковая) поляризация устанавливается иесколько быстрее. Время устаиовления поляризации, так же как и поляризуемость, в сильном поле уменьшается.

За редкими исключениями иелинейность тепловой иоииой поляризации наблюдается лишь в очеиь сильных полях, сравнимых с пробивной иапряженностью твердого диэлектрика. Тем не менее, рассмотрение иелинейности этого механизма поляризации представляет иесомненный теоретический интерес.

4.10. ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ТЕПЛОВЫМ ДВИЖЕНИЕМ

Этот механизм поляризации характерен для твердых диэлектриков. Предположим, что в окрестности определенного рода структурных дефектов в диэлектрике имеются слабосвязанные электроны (или электронные дырки), которые могут находиться в двух или нескольких эквивалентных позициях — «ловушках», разделенных потенциальным барьером. Обычно это электроны, захваченные дефектами кристалла или примесными ионами. Такие центры являются местами нерегулярного распределения электрического заряда в кристаллической решетке твердого диэлектрика.

Согласно Г. Фрелиху, захваченные вакансиями электроны (дырки) могут привести к тепловой поляризации лишь в том случае, когда основное состояние этих электронов является вырожденным, причем комбинации вырожденных волновых функций могут создать дипольные моменты. При отсутствии электрического поля под влиянием тепловых флуктуаций электрон или дырка последовательно переходят из одного вероятного местоположения в другое. Очевидно, что эти хаотические перемещения не приводят к поляризации, если E = 0. Приложенное внешнее электрическое поле стимулирует «униполярность» таких переходов и приводит к появлению индуцированного внешним полем электрического момента единичного объема диэлектрика, т. е. к поляризованности.

Время релаксации для данного механизма поляризации обычно достаточно велико: 10^{-2} ... 10^{-7} с. Тепловая электронная поляризация играет существенную роль при объяснении свойств технически важных диэлектриков - рутила (TiO₂), перовскита (CaTiO₃) и подобных им сложных окислов титана, циркония, ниобия, тантала, свинца, церия, висмута. В этих веществах, в особенности в поликристаллическом состоянии, отмечается высокая концентрация дефектов кристаллической структуры. В процессе синтеза керамики из смеси окислов применяется высокотемпературный обжиг, при котором весьма вероятным является образование кислородных дефектов — анионных вакансий. Электрическая компенсация этих дефектов происходит из-за понижения валентности расположенных вблизи анионной вакансии катионов. Таким образом, создаются условия для электронного обмена между соседними с вакансией катионами, что и приводит к поляризации.

На рис. 4.13 изображен один из возможных вариантов возникновения электронной поляризации в рутиле. На выбранном сечении кристалла TiO₂ анионной вакансии соседствуют три иона титана (в объеме кристалла таких соседей шесть). При компенсации заряда отсутствующего в решетке иона кислорода два соседних иона титана становятся трехвалентными: они содержат на внешней оболочке по одному «слабосвязанному» электрону. В модели предполагается, что эти два электрона могут, преодолевая



Рис. 4.13. Электроиная тепловая поляризация в рутиле (по Н. П. Бо-городнцкому):

a — планарная модель решетки двуокнси титана с аннонной вакансией; б — схема энергетических уровней диэлектрика с электронами, локализованными на дефектах, ΔE — энергия активации примесной проводимости, U — энергия тепловой диссоцнации полярона, образованного примесным центром (I — незанятый уровень вблизи дефекта, соответствующий отсутствию поляризации, 2 — уровень, ванятый электроном в поляронном состоянии).

некоторый потенциальный барьер, перескакивать (перераспределяться) между шестью ионами титана, соседними с кислородной вакансией.

При отсутствии электрического поля эти переходы в различных подобных центрах происходят хаотически и не приводят к поляризации. Приложение электрического поля может согласовывать электронные переходы во многих анионных вакансиях в тем большей степени, чем выше напряженность электрического поля. Так можно представить себе появление электронной тепловой поляризации в рутиле.

Заметим, что концентрация дефектов в кристалле может быть не слишком велика; тем не менее вклад данного механизма поляризации в величину є может оказаться достаточно большим из-за весьма высокой поляризуемости электронов, расположенных вблизи дефектов. Волновые функции таких «полусвободных» электронов «размазаны» в достаточно большом пространстве в окрестности вакансии. Чтобы понять причину этой высокой поляризуемости, вспомним, что при упругой поляризации α_e пропорциональна кубу радиуса электронной орбиты. Модель, представленная на рис. 4.13, во многом эквивалентна описанному ранее механизму ионной тепловой поляризации. Поэтому можно было бы предположить, что все результаты, полученные для статистической модели поляризации (рис. 4.12), можно применить и для описанного механизма электронной поляризации.

В действительности при описании движения электронов (дырок) в кристаллах нельзя пренебрегать квантовомеханическими эффектами, особенно при низких температурах. Ранее указывалось, что фактически электроны и дырки в кристаллах нужно рассматривать как квазичастицы — особые возбужденные состояния кристалла (§ 2.5). В расчетах это должно сказываться прежде всего в том, что эффективная масса электронов в кристалле может значительно отличаться от массы свободного электрона. Кроме того, в предыдущем «классическом» расчете использовалась статистика Больцмана, а электроны в кристаллах в случае вырождения подчиняются другому закону распределения статистике Ферми.

Большое время релаксации, наблюдаемое при электронной поляризации, обусловленной тепловым движением, говорит о том, что эффективная масса электронов и дырок оказывается чрезвычайно большой. Обычно большое значение эффективной массы электрона свидетельствует о том, что он находится в поляронном состоянии. Как правило, это состояние электронов и дырок возникает в диэлектриках с высокой ннфракрасной поляризуемостью, в которых разность $e_{ик} - e_{опт}$ оказывается значительной. Как раз к этим диэлектрикам относится упомянутый выше рутил, а также кристаллы со структурой типа перовскита (CaTiO₃).

Следует; однако, отметить, что модельные расчеты электронной поляризации в подобных диэлектриках, обладающих достаточно сложной кристаллической структурой, оказываются затруднительными. Кроме того, сравнение расчетов с экспериментальными данными в этих случаях также оказывается непростой задачей, так как большинство подобных исследований проводились на поликристаллических веществах.

Более удобной моделью для теоретического изучения и сравнения с экспериментом являются ионные кристаллы простейшей структуры: щелочно-галоидные кристаллы или кристаллы полупроводников типа ZnS.

В первом случае появление электронной поляризации связывают с возбуждением центров окрашивания, так называемых F-центров. Они представляют собой структурные дефекты, возникающие в результате локализации электронов вблизи вакантных анионных узлов в простой кубической решетке кристалла. Но в щелочно-галоидных кристаллах с обычной (невысокой) концентрацией F-центров из-за малости эффекта трудно получить надежные экспериментальные данные о макроскопическом вкладе электронной тепловой поляризации. Однако центры окрашивания, подобные F-центрам, наблюдаются и в других кристаллах, например в кварце (модель, представленная для рутила на рис. 4.13, также близка по структуре к модели F-центра). Центры окрашивания обычно активируются жестким электромагнитным облучением. Экспериментально было показано, что в облученных кристаллах дымчатого кварца при низких температурах наблюдается релаксационная поляризация, обусловленная захваченными в окрестности дефектов электронами или дырками,

Во втором случае, в кристаллах сернистого цинка или сернистого кадмия, электронная поляризация возникает после фотоактивации кристалла ультрафиолетовым излучением. При этом наблюдаются диэлектрические спектры, характерные только для релаксационного (теплового) механизма поляризации, а именно: смещение с частотой температурного максимума диэлектрических потерь (гл. 8). В этих экспериментах было установлено, что время релаксации связано с температурой известным соотношением: $\tau = a \exp(U/kT)$. Однако тепловая электронная поляризация в активированных примесями кристаллах ZnS и CdS отмечалась только после или во время освещения этих кристаллов. Поэтому обнаруженный эффект повышения ε был назван фотодиэлект-

Точный расчет поляризуемости электронной тепловой поляризации может быть выполнен только на основе квантовомеханической модели. Такая модель, предложенная в общих чертах Г. Фрелихом, заключается в следующем. Для электронов (дырок), захваченных дефектами кристалла, необходимы определенные условия. Прежде всего, основное состояние релаксирующего электрона должно быть вырожденным. Следовательно, в энергетической полосе порядка kT над основным состоянием должны существовать по крайней мере два уровня энергии. Это может произойти, например, в том случае, когда электрон, компенсирующий анионную вакансию, имеет возможность локализоваться на нескольких соседних положительных ионах (ситуация, аналогичная показанной на рис. 4.13). Такая же ситуация может возникнуть в случае, когда катионная вакансия компенсируется отсутствием электрона — дыркой, которая может располагаться на окружающих эту вакансию анионах. В этих случаях возможность расщепления основного состояния является очевидной, причем величина расщепления задается обменным интегралом перехода электронов между соседними катионами (или интегралом перехода дырок между анионами). Важно также, чтобы комбинация волновых функций вырожденных уровней приводила к появлению дипольного момента. Поэтому одни из этих уровней должны быть четными, а другие — нечетными. Выполнение последнего условия зависит от симметрии волновых функций в различных структурах.

Перечисленные условия трудновыполнимы в так называемых жестких (неполяризуемых) кристаллических решетках. В противоположных случаях, когда дефектный электрон вызывает деформацию кристаллической решетки и тем самым обеспечивает вырождение (неэквивалентность) уровней, он находится в поляронном состоянии. При этом, чем сильнее взаимодействие электрона со смещениями решетки, тем больше вероятность возникновения электронной поляризации.

Таким образом, с электронной поляризацией, обусловленной тепловым движением, связан довольно широкий круг процессов, происходящих в твердых диэлектриках: фотодиэлектрический эффект в кристаллах люминесцирующих полупроводников, диэлектрическая релаксация, обусловленная наличием центров окрашивания в ионных кристаллах, диэлектрическая релаксация электронов, захваченных донорными центрами в окисных полупроводниках, и, наконец, существенное повышение на низких частотах диэлектрической проницаемости в поликристаллических веществах типа рутила, перовскита или стронций — висмут титаната (СВТ). Последние из перечисленных диэлектриков находят важное техническое применение.

Резюме. 1. Индуцированное электрическим полем поляризованное состояние диэлектрика можно описать несколькими механизмами упругой, тепловой и объемнозарядной поляризаций, при которых возникает смещение электронов, ионов или диполей.

2. Упругая поляризация мало зависит от температуры, а также является наименее инерционной и поэтому обусловливает высокочастотные и оптические свойства диэлектриков.

3. Механизмы тепловой поляризации связаны главным образом со структурными дефектами диэлектриков и приводят к дисперсии є и диэлектрическим потерям на низких частотах и радиочастотах.

4. Высокой поляризуемостью и, следовательно, повышенной диэлектрической проницаемостью обладают диэлектрики, содержащие в своей структуре полярные молекулы — диполи. Диполи обычно участвуют в тепловой ориентационной поляризации, но в полярных кристаллах возможна также упругая ориентационная поляризация.

5. Не все возможные виды поляризации одинаково часто встречаются в реальных диэлектриках и играют одинаковую роль. Более того, строго говоря, нельзя рассматривать разные механизмы поляризации совершенно независимо друг от друга, напротив, рассмотренные элементарные механизмы могут влиять друг на друга, и лишь для упрощения задачи их изучают как независимые. Тем не менее во многих случаях такой анализ является достаточно хорошим приближением.

ГЛАВА 5

СВЯЗЬ МАКРО-И МИКРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ (РАСЧЕТ 8)

5.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В предыдущих главах рассматривались два различных аспекта проблемы поляризации диэлектриков макроскопический и микроскопический. Одной из задач теории диэлектриков является объединение этих представлений с тем, чтобы указать пути расчета макроскопических параметров диэлектрика и объяснить их изменения в зависимости от внешних условий на основе модельных микроскопических представлений о механизмах поляризации.

Детальное изучение элементарных механизмов упругой и тепловой поляризаций дало возможность во всех простых случаях получить формулы для поляризуемости. Очевидно, что при наличии в диэлектрике нескольких (k) невзаимодействующих механизмов поляризации электрический момент единицы объема диэлектрика можно найти из следующего выражения:

$$P = \left(\sum_{k} n_{k} \alpha_{k}\right) F, \qquad (5.1)$$

где F — действующее электрическое поле; α_k — поляризуемость k-го механизма; n_k — концентрация частиц k-го механизма (в общем случае, когда могут иметь место все перечисленные в гл. 4 механизмы поляризации, k = 1, 2...6).

В § 3.1 было определено соотношение, позволяющее найти диэлектрическую проницаемость при известной суммарной поляризации диэлектрика,

$$\varepsilon = 1 + P/\varepsilon_{\rm B}E. \tag{5.2}$$

Казалось бы, выражения (5.1) и (5.2) могут решить поставленную задачу об определении диэлектрической проницаемости по известным молекулярным константам диэлектрика. Но для того чтобы использовать эти выражения, необходимо найти соотношение между средним макроскопическим полем E и действующим на частицу локальным полем F. Данная глава посвящена, в основном, именно этой важной задаче теории диэлектриков.

Только в случае газов, молекулы которых удалены друг от друга на сравнительно большие расстояния, можно предполагать

$$F \approx E$$
, (5.3)

причем $E = (D - P)/\epsilon_{\rm B}$ характеризует поле внешних источников, ослабленное «деполяризующими» зарядами, которые появляются на поверхности диэлектрика (вблизи электродов) вследствие поляризации. В жидких и твердых диэлектриках локальное (действующее) поле существенно отличается от E и в общем виде

$$F = E + \Gamma, \qquad (5.4)$$

133

где **Г** — результирующее поле, учитывающее воздействие на рассматриваемую частицу всех остальных поляризованных частиц диэлектрика.

Общая задача нахождения поля Г без учета конкретных структурных особенностей диэлектрика является очень сложной. Г. Лорентцом была решена важная частная задача, позволяющая найти локальное поле для диэлектриков



Рис. 5.1. Электрические поля в диэлектрике:

среднее макроскопическое поле $E = D/\epsilon_{\rm B} - P/s_{\rm B}$ и локальное поле. действующее на каждую частицу, $F = E + E_{\rm I} + E_{\rm g}$ (B). простой (высокосимметричной) структуры, не содержащих полярных молекул. При этих условиях оказывается, что

$$F = F_{\text{Jop}} = E + E_1;$$

$$F_{\mathrm{Jop}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E > E. \quad (5.5)$$

Поправка $E_1 = P/3\epsilon_B - 3то$ поле, обусловленное воздействием на данную частицу всеми удаленными от нее поля-

ризованными частицами. При этом доказывается, что в высокосимметричных неполярных диэлектриках воздействия близрасположенных частиц взаимно компенсируются и могут не учитываться.

Используя соотношение (5.5), которое является очень хорошим приближением для неполярных диэлектриков, можно вывести достаточно общее расчетное соотношение, связывающее диэлектрическую проницаемость и поляризуемость диэлектриков. Это соотношение, называемое формулой Клаузиуса — Мосотти, впервые было установленс при исследовании оптических свойств диэлектриков (в частном случае только электронной упругой поляризации) и было обобщено Лорентцом для других механизмов поляризации. Но для полярных жидких и твердых диэлектриков формула Клаузиуса — Мосотти — Лорентца неприменима (в этом заключается так называемая «поляризационная катастрофа»).

Поскольку приближение Лорентца оказалось весьма удачным решением части проблемы, то соотношение (5.5) принято обобщать и на случай полярных диэлектриков. В этом случае для слабых электрических полей (т. е. для линейных диэлектриков) вместо (5.4) можно записать следующее выражение:

$$F = E + E_1 + E_2. \tag{5.6}$$

134

Поле E_1 по-прежнему представляет собой поправку Лорентца, а E_2 учитывает действие на рассматриваемую частицу ее ближнего окружения (как уже отмечалось, для неполярных высокосимметричных диэлектриков можно считать $E_2 = 0$). Поля (рис. 5.1), входящие в выражение (5.6), равны:

 $Ee_{B} = D - P; E_{1} = P/3e_{B}; E + E_{1} = E(e + 2)/3.$

Поле E_2 в общем случае представляет собой составляющую вдоль внешнего поля E от некоторого внутреннего B, учитывающего воздействие соседних молекул на данную.

Расчет локального поля для полярных диэлектриков проводился и проводится многими исследователями. Полученные решения в ряде случаев хорошо описывают экспериментальные результаты для отдельных полярных диэлектриков, но не являются универсальными. Наиболее важные решения этой задачи были получены Л. Онзагером, Дж. Кирквудом и Г. Фрелихом. Расчет локальных полей в дипольных и низкосимметричных диэлектриках считается одной из наиболее сложных задач в теории диэлектриков.

Достаточно простым и в то же время весьма важным примером приложения современной теории к свойствам диэлектриков является описание поляризации ионных кристаллов. При этом перспективной является модель, основанная на динамике кристаллической решетки. Задача решается в рамках приближения Лорентца. Динамическая модель, разработанная М. Борном, позволяет не только корректно объяснить инфракрасную поляризацию и поглощение ионных кристаллов, но и установить ряд важных соотношений, к которым относится уравнение Борна для расчета в ионных кристаллов и соотношение Лиддейна — Сакса — Теллера, связывающее диэлектрическую проницаемость, оптический коэффициент преломления и частоты поперечных и продольных оптических фононов.

Весьма интересной проблемой, которая рассматривается в конце настоящей главы, является применение динамической теории Борна для объяснения особых свойств кристаллов с весьма высокой диэлектрической проницаемостью. Учет электронной поляризуемости, проведенный Дж. Слэтером и Б. Сигети, и, в особенности, важное предположение В. Кокрена о температурной зависимости частоты поперечных оптических фононов (о так называемой «мягкой моде» колебаний кристаллической решетки) позволяют достаточно просто подойти к важной проблеме поляризации параэлектриков типа смещения.

5.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГАЗОВ

Из многих возможных механизмов поляризации в газах (гл. 4) наблюдаются практически только электронная упругая и дипольная тепловая поляризации. Поскольку взаимодействием молекул в газах можно пренебречь, то естественно предположить, что локальное поле (действующее на поляризующуюся молекулу) мало отличается от среднего макроскопического $F \approx E$, а статическая диэлектрическая проницаемость не намного превосходит единицу. Используя (5.1) и (5.2) с учетом сделанного предположения, получим для диэлектрической проницаемости газов следующую формулу:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = 1 + \left(\sum_{k} n_{k} \alpha_{k}\right) / \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}} = 1 + (n_{e} \alpha_{e} + n_{0} \alpha_{d\mathrm{T}}) / \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathrm{B}}, \quad (5.7)$$

где

$$\alpha_e = 4\pi e_{\rm B} r^3; \quad \alpha_{d\tau} = p_0^2/3kT.$$

В неполярных газах диэлектрическая проницаемость практически равна оптическому коэффициенту преломления

$$e_{\mathfrak{sn}} = n^2 = 1 + n_e \alpha_e / e_{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$$
, где $\alpha_e = 4 \pi e_{\scriptscriptstyle \mathrm{B}} \alpha'_e$.

Предполагая, что порядок величины $\alpha'_e \approx r^3 \approx 10^{-30}$ м³, и учитывая, что при нормальных условиях концентрация молекул в газе $n_e = 2,7 \cdot 10^{25}$ м⁻³, получим $\epsilon_{3\pi} = 1,0004$. В действительности эта величина равна для кислорода 1,00055, водорода — 1,00027, азота — 1,00058, но существенно мала для гелия: $\epsilon_{\text{He}} = 1,00007$. Это объясняется атомной (не молекулярной) структурой газообразного гелия. Все перечисленные данные о величине $\epsilon_{3\pi}$ практически полностью согласуются с результатами оптических измерений коэффициента преломления.

В газах, содержащих дипольные молекулы, например, пары H₂O, HCl, CO и другие, можно разделить «вклад» электронной и дипольной поляризаций, сравнивая оптический коэффициент преломления исследуемого газа с величиной диэлектрической проницаемости, измеренной на достаточно низкой частоте:

$$(e - n^2) e_{\rm B} = -\frac{n_0 p_0^2}{3kT} ,$$
 (5.8)

где p_0 — дипольный момент; n_0 — концентрация полярных молекул. Эту методику и соотношение (5.8) часто используют для экспериментального определения дипольных моментов различных молекул. Сведения о величине диполь-

ного момента сложных молекул органических веществ способствуют расшифровке молекулярной структуры и построению правильной модели этих молекул.

Таким образом, теория диэлектрической поляризации газов в настоящее время является достаточно совершенной. Расчет диэлектрической проницаемости при известных молекулярных константах диэлектрика не представляет затруднений, причем полученные данные хорошо согласуются с результатами измерений. Из приведенных расчетных соотношений (5.7) и (5.8) не представляет особого труда (используя дополнительно известные в физике газовые законы) описать аналитически зависимость диэлектрической проницаемости газов от давления и от температуры. Приведенные в § 4.3 и 4.8 выражения для нелинейной поляризуемости в принципе позволяют учесть также зависимость е (Е). Но при этом следует иметь в виду, что пробивное напряжение газов в нормальных условиях недостаточно велико (10⁵ ... 10⁶ В/м) для того, чтобы нелинейные диэлектрические свойства можно было обнаружить. Правда, для сильно сжатых газов при некоторых условиях можно повысить пробивную напряженность до 10⁸ ... 10⁹ В/м, но при этом принятое выше приближение для локального поля является уже нестрогим, и нужно использовать приближение Лорентца.

5.3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЛОРЕНТЦА ПРИ РАСЧЕТЕ ВНУТРЕННЕГО ПОЛЯ

В § 3.3, где описывались лорентцовы усреднения уравнений Максвелла, уже было введено понятие о «физически бесконечно малом объеме». В этом же аспекте решается и задача о локальном поле в однородных неполярных диэлектриках. Для каждой частицы (иона, атома, молекулы) диэлектрик уже не является только непрерывной средой, обладающей некоторыми макроскопическими параметрами. Каждая частица окружена соседними и находится, прежде всего, под воздействием микроскопических полей своих соседей. В газах из-за больших расстояний между молекулами воздействием микроскопических молекулярных полей можно было пренебречь. В жидких и твердых диэлектриках, а также в случаях сильно сжатых газов такое пренебрежение недопустимо.

Предполагается, что физически бесконечно малый объем, окружающий данную молекулу и введенный Лорентцом

для учета микроскопических полей, представляет собой шар радиуса *г*. Сферическая форма выбирается исключительно для простоты расчетов. Радиус сферы Лорентца таков, чтобы можно было учесть дискретно (суммированием) воздействие полей ближайших соседей, находящихся внутри сферы. Находящиеся вне сферы молекулы должны быть удалены настолько, чтобы их влияние можно было учитывать как воздействие непрерывной поляризованной среды. Соответственно вводится сумма полей

$$F = E + E_1 + E_2.$$

Здесь E — среднее макроскопическое электрическое поле, E_1 описывает воздействие полей удаленных молекул (расположенных вне сферы Лорентца), а поле E_2 характеризует микроскопические поля ближайшего к рассматриваемой молекуле окружения.

Макроскопическое поле *E* создается частично истинными электрическими зарядами, расположенными вне диэлектрика или на его поверхности, и частично — поляризацией диэлектрика, которая действует в направлении, противоположном приложенному извне полю. Величину поля *E* определим из выражения (3.5):

$$E = \frac{P}{\varepsilon_{\rm B}(\varepsilon - 1)} \,. \tag{5.9}$$

Рассчитаем теперь поправку Лорентца — поле поляризованной сферы E_1 . При решении этой задачи предположим, что все молекулы, находящиеся внутри сферы Лорентца, изъяты. Тогда задача сводится к вычислению электрического поля, создаваемого поляризованной диэлектрической сферой. На поверхности сферы можно предположить некоторый связанный электрический заряд — это представление, как известно, эквивалентно наличию объемной поляризации диэлектрика, окружающего сферу (рис. 5.2).

Обозначим через dq электрический заряд, находящийся на элементарной поверхности dS. Для удобства интегрирования выбираем элементарную поверхность в виде кольца на сфере, находящегося под углом θ к направлению внешнего электрического поля. Согласно (3.9) элементарный заряд dq создает в центре сферы напряженность

$$dE_1 = \frac{dq}{4\pi\varepsilon_B r^3}\cos\theta. \tag{5.10}$$

Величина элементарного заряда на рассматриваемом кольце пропорциональна его плотности ρ_п и площади коль-

ца: $dq = \rho_n dS$. Плотность электрического заряда на сфере Лорентца зависит не только от величины поляризации диэлектрика, но и от угла, который составляет элементарная площадка с направлением макроскопической поляризации, т. е. $\rho_n = P \cos \theta$. Величина поверхности кольца определяется через параметры, выбранные в данной задаче: dS =



Рис. 5.2. Приближение Лорентца для расчета локального поля: а — выделение сферы Лорентца в диэлектрике; б — к расчету поля поляризованной сферы.

 $= 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$. Подставляя эти выражения в (5.10) и выполняя интегрирование по всей поверхности сферы, имеем:

$$E_1 = \frac{P}{2e_{\rm B}} \int_0^{\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3e_{\rm B}}.$$

Таким образом, поляризованная диэлектрическая среда, находящаяся вне сферы Лорентца, создает в центре этой сферы электрическое поле $E_1 = P/3e_{\rm B}$. Локальное поле в приближении Лорентца определяется суммой $E + E_1$:

$$F = F_{nop} = \frac{P}{\varepsilon_{\rm B}(\varepsilon - 1)} + \frac{P}{3\varepsilon_{\rm B}} = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \frac{P}{3\varepsilon_{\rm B}} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E.$$
(5.11)

Отсюда следует, что поле Лорентца превосходит среднее макроскопическое поле в ($\varepsilon + 2$)/3 раз. В жидких или твердых диэлектриках плотная поляризованная среда увеличивает действующее на частицы локальное поле по сравнению с макроскопическим полем диэлектрика. Для газов $\varepsilon \approx 1$ и $F_{\rm лоp} \approx E$, так что приближение, принятое в предыдущем параграфе, находит подтверждение в задаче Лорентца.

Рассчитаем теперь E_2 — поле диполей внутри полости. Для диэлектрика, содержащего полярные молекулы (так называемые «жесткие» диполи), даже при отсутствии внешнего электрического поля на рассматриваемую молекулу могут воздействовать сильные нескомпенсированные электрические поля, вызывающие ассоциации диполей, возникающие и распадающиеся под действием хаотического теплового движения. В этих случаях нельзя не учитывать поле E_2 . В неполярных диэлектриках эти локальные поля индуцируются внешним электрическим полем («мягкие» диполи), причем в ряде случаев воздействия этих полей могут оказаться скомпенсированными.

В приближении Лорентца как раз имеется в виду возможный случай компенсации локального поля, вызванного молекулами, находящимися внутри сферы. Это предположение, как уже отмечалось, выполняется во многих диэлектриках. В самом деле, для каждой поляризованной молекулы (из находящихся внутри полости) можно найти такую, действие которой на находящуюся в центре полости частицу компенсирует действие первой молекулы.

Такая компенсация почти всегда возможна при неупорядоченном расположении молекул в диэлектрике, т. е. в случае газов и неполярных жидкостей. Правда, при хаотических тепловых молекулярных движениях возможны нарушающие компенсацию флуктуации, но в среднем все же оказывается возможным положить $E_2 \approx 0$. Аналогичный результат может быть получен и для твердых изотропных диэлектриков, например, для многих неполярных твердоаморфных диэлектриков можно также считать $E_2 \approx 0$. В кристаллах компенсация локального поля E_2 возможна только для высокосимметричных простейших структур. Это можно подтвердить строгим расчетом.

Приближение Лорентца позволяет получить сравнительно простое выражение для вычисления диэлектрической проницаемости неполярных и высокосимметричных диэлектриков по известным молекулярным параметрам диэлектрика. Используя общее выражение (5.1), связывающее поляризацию и поляризуемость, а также формулу (5.11), в которой действующее поле выражено через поляризацию, получим

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{1}{3\varepsilon_{\rm B}} \sum_{k} n_k \alpha_k. \tag{5.12}$$

Формула (5.7) для расчета диэлектрической проницаемости газов, в которых величина ε , как известно, мало отличается от единицы, может быть получена из приведенного выражения как частный случай, если в (5.12) положить $\varepsilon + 2 = 3$. Уравнение Клаузиуса — Мосотти — Лорентца (5.12) можно использовать, прежде всего, для расчета диэлектрической проницаемости любых газов — разреженных и сжатых, неполярных и полярных. В этом случае учитываются два возможных механизма поляризации — электронно-упругая и дипольная тепловая:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_{\varepsilon} \alpha_{\varepsilon} + n_{0} \alpha_{d_{\mathrm{T}}}}{3\varepsilon_{\mathrm{B}}} .$$
 (5.13)

С некоторым приближением уравнение (5.12) описывает диэлектрические свойства неполярных и слабополярных жидких, а также твердых диэлектриков, обладающих преимущественно электронной поляризацией:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_e \alpha_e}{3\varepsilon_{\rm B}} \,. \tag{5.14}$$

В таких диэлектриках величина ε , как правило, составляет 1,8...2,5 и мало отличается от квадрата коэффициента преломления. Примерами жидких диэлектриков этого типа могут служить бензол, четыреххлористый углерод, трансформаторное масло и другие, менее распространенные в технике диэлектрики. К неполярным твердым диэлектрикам, в которых $\varepsilon \approx n^2$, можно отнести парафин, полистирол, фторопласт, каучук и им подобные. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры в таких диэлектриках незначительна, диэлектрическая нелинейность также практически незаметна.

Величина $TK_{\varepsilon} = \varepsilon^{-1} d\varepsilon/dT$ может быть определена из уравнения (5.14) в предположении, что α_{ε} от температуры не зависит. Дифференцируя обе части этого уравнения по температуре, после преобразований получим

$$TK_{\mathfrak{s}} = -\frac{(\mathfrak{s}-1)(\mathfrak{s}+2)}{3\mathfrak{s}}\beta_{V}, \qquad (5.15)$$

где $\beta_V = n^{-1} dn/dT$ — объемный коэффициент расширения. Действительно, температурная зависимость є в этих диэлектриках практически обусловлена только объемным расширением. Полученное соотношение свидетельствует о том, что для неполярных жидких и твердых диэлектриков TK^e отрицателен, так как во всех этих веществах $\beta_V > 0$.

Уравнение Клаузиуса — Мосотти — Лорентца можно применить также и для описания диэлектрических свойств растворов полярной жидкости в неполярной. В этом случае, однако, такие растворы не должны быть концентрированными, чтобы полярные молекулы были значительно удалены друг от друга и их взаимодействием можно было пренебречь. Используя для расчета диэлектрической проницаемости таких растворов уравнение (5.13), следует учитывать, что n_0 обозначает концентрацию растворенных полярных молекул, обладающих собственным дипольным моментом p_0 . В таких растворах за счет полярных молекул, дающих дебаевский механизм поляризациии, температурный коэффициент диэлектрической проницаемости может быть положительным. Анализ TK_8 для этого случая можно провести методом, аналогичным предыдущему, дифференцируя по температуре в в уравнении (5.13).

Тепловая ионная и электронная поляризации, в отличие от дебаевского механизма (дипольной ориентации), характерны в основном для твердых диэлектриков, обладающих дефектной структурой. Как правило, дефекты достаточно далеко удалены друг от друга, чтобы при высоких температурах можно было пренебречь их взаимодействием. Следовательно, для неполярных твердых диэлектриков простой структуры «вклад» этих механизмов поляризации в диэлектрическую проницаемость также может учитываться посредством уравнения (5.13). При этом, однако, не учитывается влияние поляризации окружающей среды на электрический момент диполя.

Таким образом, уравнение Клаузиуса — Мосотти — Лорентца может считаться основным соотношением, позволяющим определять диэлектрическую постоянную из молекулярных констант для большого круга диэлектриков.

5.4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

К ионным кристаллам принято относить большую группу твердых диэлектриков, в которых преобладают гетерополярные (кулоновские) силы взаимодействия между частицами. Кроме щелочно-галоидных кристаллов, являющихся классическим примером диэлектриков этого типа, ионная связь существенна в таких технически важных кристаллических диэлектриках, как слюда, кварц, мрамор, а также для большинства поликристаллических диэлектриков. Заметим, что ионная связь — предельный, идеализированный тип связи в твердых телах, так что, говоря о «ионных кристаллах», следует иметь в виду, что во многих таких веществах нельзя пренебрегать ковалентной, молекулярной или водородной связью атомов. Как правило, реальная связь частиц в кристалле «смешанная», но в данном случае имеются в виду диэлектрики, в которых преобладает ионная связь.

Лучше всего механизм поляризации изучен в простых кристаллах галоидов щелочных металлов. В этих соединениях, например, в хлористом натрии, можно считать, что электрон переходит от атома металла к атому галогена и образуются сферически симметричные одновалентные ионы. При приложении к такому кристаллу внешнего электрического поля электронная упругая поляризация возникает в каждом отрицательном и положительном ионе в виде очень малого смещения электронной оболочки относительно ядра. Кроме того, происходит ионное смещение - подрешетка катионов смещается относительно подрешетки анионов, давая определенный вклад в поляризацию. Величина ε_0 многих ионных кристаллов в два-три раза превосходит квадрат оптического коэффициента преломления. Это свидетельствует о значительной роли ионных смещений для диэлектрических свойств таких кристаллов.

Поляризация ионных кристаллов, обусловливающая. специфическую зависимость диэлектрической проницаемости от частоты и температуры, хорошо описывается моделью Борна, основанной на динамических свойствах кристаллической решетки.



Рис. 5.3. Дисперсия упругих волн в одномерном кристалле (линейной цепочке атомов); ω_T — ветвь поперечных волн; ω_L — ветвь продольных волн.

Динамические свойства кристаллической решетки рассмотрим на примере одномерного кристалла, т. е. линейной цепочки атомов, находящихся в равновесии под действием сил притяжения и отталкивания (рис. 1.11). Потенциальный рельеф каждого из атомов описывается параболической потенциальной ямой (рис. 4.3, *a*), а колебания атомов моделью гармоиического осциллятора (§ 4.6). Предположим сначала, что масса атомов в одномерной цепочке одинакова и они не заряжены. Считаем также, что наиболее существенными являются упругие связи между ближайшими соседями в цепочке (рис. 5.3), а упругие смещения возможны только вдоль оси х.
Вследствие упругой связи атомов смещение любого из них на величину x_n вызовет смещение соседних атомов, так что по всей одномерной цепочке распространяется волна упругих смещений. Уравнение движения *n*-го атома может быть получено по аналогии с формулой (4.28):

$$mx_n = c (x_{n+1} - x_n) - c (x_n - x_{n-1}),$$
 (5.16)

где m — масса; c — упругая постоянная; $x_{n+1} - x_n$ — относительное смещение n-го и (n + 1)-го атомов; $x_n - x_{n-1}$ — взаимное смещение (n - 1)-го и n-го атомов.



Рис. 5.4. Поперечные (а) и продольные (б) волны в двумерном кристалле, распространяющиеся в направлении оси х (стрелками показаны смещения атомов из равновесных позиций в решетке).

Такнм образом, в уравненин (5.16) учнтывается только взанмодействие между ближайшими соседями.

Решение дифференциального уравнения (5.16), как и в § 4.6, ищем в виде

$$x_n = x_0 \exp\left[i\left(\omega t - kna\right)\right]. \tag{5.17}$$

Волна смещений атомов, распространяющаяся в линейной цепочке, изменяется во временн с частотой $\omega = 2\pi/T$ (T — пернод колебаний) и в пространстве с волновым вектором $k = 2\pi/\lambda$ (λ — длина волны). Фазовая скорость волнового процесса $x_n = x_0 \cos(\omega t - kx)$ определяется отношением $v_{\Phi} = \lambda/T = \omega k$, а групповая скорость, характернзующая распространение энергин волны, определяется как $v_{\Gamma p} = d\omega/dk$. Отличительной особенностью волны в днскретной цепочке атомов является то, что x = na. Это приводит к особенному закону дисперсии зависимости ω (k) частоты от волнового вектора (эта дисперсия аналогична зависимости энергин ћ ω от импульса ћk). Подставляя (5.17) в уравнение (5.16), после преобразований получим следующее дисперсионное соотношение:

$$\omega_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{c}{m}} \sin \frac{ka}{2}. \qquad (5.18)$$

Соответствующий этому выражению график в интервале — $\pi/a \le k \le \le + \pi/a$ приведен иа рис. 5.3, *а*. Положительному значению *k* соответствуют волны, распространяющиеся в положительном направлении оси *x*, а отрицательному — в отрицательном направлении. Ограничение в пространстве волнового вектора указанным интервалом значений *k* обусловлено дискретностью рассматриваемой колебательной системы: для волн, имеющих длину меньшую, чем 2*a*, нет физического носителя смещений. Интервал значений волнового вектора, выделенный на рис. 5.3, называется зоной Бриллюэна,

Волиы смещений атомов в решетке, для которых направление смещения x параллельно волновому вектору $k(\mathbf{r}, \mathbf{e}, k \parallel x)$, называются продольными. Если $k \perp x$, то волны называются поперечными. Они обладают таким же законом дисперсии, как н продольные волны. Сравнение законов дисперсии продольных и поперечных волн приводится нарис. 5.3, 6. Максимальные частоты колебательных ветвей в соответствии с (5.18) равны $2\sqrt{c_L/m}$ для продольной и $2\sqrt{c_T/m}$ для поперечной колебательной м о ды (поперечного т и п а колебаний). Ветвь продольных.



Рис. 5.5. Дисперсия упругих волн в линейной цепочке атомов массой *m*₁ и *m*₂:

a — появление оптической моды при удвоении элементариой ячейки ($m_1 = m_2$); δ — оптическая и акустическая ветвь в случае разных масс ($m_1 < m_2$).

колебаний расположена выше ветви поперечных, поскольку $c_L > c_T$ («жесткость» для деформации сжатия — растяжения выше, чем «жесткость», характеризующая изгиб).

В диапазоне длинных волн закон дисперсии ω (*k*) становится линейным: когда $\lambda \to \infty$, $k \to 0$, следовательно, sin (*ka*/2) $\to ka$ /2 и $\omega = ka\sqrt{c/m}$. При этом фазовая скорость равна групповой:

$$v_{\Phi} = \omega/k = a \sqrt{c/m} = \frac{d\omega}{dk} = v_{\rm rp}.$$

Однако при больших k эти скорости различаются, т. е. наблюдается дисперсия.

Упругие смещения атомов определяют распространение в кристаллах звуковой волны. Групповая скорость равна скорости звука в кристалле, поэтсму колебательные моды (рис. 5.3), имеющие закон дисперсии (5.18), называются акустическими. Скорость породольных акустических волн всегда выше, чем скорость поперечных. На рис. 5.4 показаны продольные и поперечные акустические волны в двумерной решетке.

Откажемся теперь от одного из сделанных упрощающих предположений: будем считать, что элементариая ячейка состоит не из одного, а из двух атомов массой m_1 и m_2 (рис. 5.5). Колебания каждого из таких атомов будут описываться следующими дифференциальными уравнениями:

$$m_1 \bar{x}_n = c \left(x_{n-1} - 2x_n + x_{n+1} \right);$$

$$m_2 \bar{x}_{n+1} = c \left(x_n - 2x_{n+1} + x_{n+2} \right).$$
 (5.19)

Решение этих уравнений ищем в виде двух смещений:

$$x_1 = x_{10} \exp [i (\omega t - kna)];$$

$$x_2 = x_{20} \exp \{i [\omega t - k (n + 1) a]\},$$

где x_{10} и x_{20} — амплитуды смещений атомов m_1 и m_2 , принадлежащих одной элементарной ячейке.

Подставив эти решения в (5.19) и выполнив преобразования, приходим к следующим алгебраическим уравнениям:

$$(2c - m_1 \omega^2) x_{i0} - (2c \cos ka) x_{20} = 0;$$

- (2c \cos ka) $x_{10} + (2c - m_2 \omega^2) x_{20} = 0.$

Нетривиальное решение системы уравнений возможно только тогда, когда детерминант из коэффициентов при x₁₀ и x₂₀ равен нулю:

$$\left|\begin{array}{c} 2c - m_1 \omega^2 - 2c \cos ka \\ -2c \cos ka \quad 2c - m_2 \omega^2 \end{array}\right| = 0.$$

Раскрывая этот детерминант, находим дисперсионное соотношение

$$\omega_{1,2,3,4} = \pm \left[c \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \pm \right]^{1/2} \pm \sqrt{c^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 - \frac{4c^2 \sin^2 ka}{m_1 m_2}} \right]^{1/2}, \quad (5.20)$$

которое, очевидно, описывает уже не две, как соотношение (5.18), а четыре ветви колебательных мод.

При анализе формулы (5.20) предположим сначала, что $m_i = m_a$. Такая двухатомная элементарная ячейка с одинаковыми по массе атомами характерна, например, для кристаллов со структурой алмаза (в том числе для германия и кремния). В диапазоне длинных волн $(k \to 0)$ из (5.20) получим:

$$\omega_A = 0; \quad \omega_O = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{m}};$$

где ω_A и ω_O — Эначения частот акустической и оптической моды при k = 0.

Обращает на себя внимание тот факт, что длинноволновая оптическая мода имеет конечное (а не нулевое, как акустическая) значение частоты. Оптические колебания характеризуются иным законом дисперсии, чем акустические. Эти волны стоячие, причем центр массы элементарной ячейки при оптических колебаниях иеподвижен, а колебания реализуются за счет внутренних степеней свободы в элементарной ячейке. Поэтому в простейшей элементарной ячейке, состоящей из одного атома, оптические колебательные моды отсутствуют. В диапазоне коротких волн, т. е. при $k \rightarrow \pi/2a$, sin ka == 1 и

$$\omega_A = \omega_O = \sqrt{\frac{2c}{m}}.$$

146

Таким образом, при $m_1 = m_2$ частоты оптических и акустических воли на границе зоны Бриллюэна совпадают. Из рис. 5.5, а видно, что при удвоении элементарной ячейки из «бывшей» акустической ветви образовались две: акустическая ветвь с $\omega_{Amax} = \sqrt{2 c/m}$ и оптическая с $\omega_{Omax} = 2\sqrt{c/m}$ и $\omega_{Omin} = \sqrt{2c/m}$. Следовательно, если в результате каких-либо внешних воздействий в кристалле произойдет фазовый переход с умножением элементарной ячейки, то кроме уменьшения объема зоны Бриллюэна должны появиться новые оптические моды колебаний.



Рис. 5.6. Продольные (*a*) и поперечные (*b*) оптические моды в двумерном кристалле $(k \rightarrow 0)$.

Остановимся теперь на случае, когда массы атомов разные $(m_1 < m_2)$. При $k \to 0$, т. е. в центре зоны Бриллюэна

$$\omega_A = 0; \quad \omega_O = \sqrt{2c (1/m_1 + 1/m_2)}$$

На предельно коротких волнах, т. е. на границе зоны Бриллюэиа

$$\omega_A = \sqrt{2c/m_2}; \quad \omega_O = \sqrt{2c/m_1}.$$

Закон дисперсии ω (k) в линейной цепочке незаряженных атомов различной массы приведен на рис. 5.5, 6.

По-прежнему отказываясь от сделанных приближений, предположим, что в двухатомной элементарной ячейке частицы заряжены, т. е. рассмотрим случай одномерного ионного кристалла. Учитывая кулоновское взаимодействие ионов в дифференциальном уравиении (5.19), можно показать, что появляются дее оптические ветви: продольная LO и поперечная TO. При этом частота продольной моды, как и в случае акустических колебаний, в длинноволновом диапазоне всегда выше, чем частота поперечной оптической моды. Смещения разноименных ионов при оптических колебаниях схематически показаны и арис. 5.6.

Во всех рассмотренных выше случаях предполагалось, что взаимодействуют только ближайшие соседние атомы в линейной цепочке. Если учесть взаимодействия более дальных порядков, то качествению распределение колебаний на TO и LO и количество мод не изменятся, но закон дисперсии будет иным, отличаясь от (5.18) и (5.20) как для акустических, так и для оптических ветвей. Искажение этой зависимости особенио заметно в области коротких волн, т. е. вблизи границы зоны Бриллюэна. Из рис. 5 7, 6, где приведены экспериментальные данные по исследованию кристаллов NaJ, видно, что для ветви LAзакон дисперсии $\omega(k)$ существенно отличается от простой формулы (5.18). Переходя от линейной цепочки к объемному кристаллу, получим, что число акустических мод всегда три — одна продольная и две поперечные. При акустических колебаниях переносится энергия и смещается центр элементарной ячейки, которая смещается как целое. Число оптических колебательных мод N_0 зависит от числа атомов в элементарной ячейке $\xi: N_0 = 3$ ($\xi - 1$). Как уже отмечалось, оптические колебания представляют собой стоячие волны, при которых центр масс остается неподвижным. В кристалле Na оптических мод нет. В кристалле NaJ, например, $\xi = 2$ и наблюдаются три акустические моды



Рис. 5.7. Фононные спектры различных кубических кристаллов, полученные в экспериментах по рассеянию нейтронов в направлении [100]: а — металлический кристалл Na, содержащий один атом в элементарной ячейке; б — диэлектрический ионный кристалл Naj, содержащий два элементарной ячейке; е — ковалентный диэлектрик — алмаз, содержащий два атома в элементарной ячейке (фононные стектры кристаллов — полупроводников германия и кремния аналогичны спектру алмаза)

(рис. 5.7), причем поперечная мода дважды вырождена (поскольку кристалл кубический), а также три оптические (поперечные TO также вырождены). В титанате стронция (фононный спектр которого показан на рис. 9.14) $\xi = 5$, акустических мод — три, оптических — двенадцать. Так как этот кристалл кубический, го все поперечные моды в нем вырождены.

Фононами (по аналогии с фотонами — квантами электромагнитных волн) называют «волновые пакеты» нормальных колебаний кристаллической решетки. Нормальные колебания вводятся при переходе к нормальным координатам. Фонон является квазичастицей: обладает квазиимпульсом hk, энергией hw и скоростьк v (k). Распределение фононов подчиняется статистике Бозе.

Рассмотрим связь поляризации кристаллов с нормальными колебаниями кристаллической решетки. Покажем, что электромагнитное поле взаимодействует именно с длинноволновыми оптическими колебаниями ионного кристалла. Для такого взаимодействия необходимо выполнение ряда условий: во-первых, длины волн фонона и фотона должны быть равны, во-вторых, должны быть близкими частоты колебаний, в-третьих, фононы должны быть оптически активными — при смещениях ядер в процессе колебаний должен возникать электрический момент. И, наконец, поскольку электромагнитная волна обычно поляризована поперечно, то она может взаимодействовать только с фононами той же поляризации.

Диапазон частот колебаний кристаллической решетки составляет 0 ... 10¹³ Гц. Определим минимальную длину волны наиболее высокочастотного фотона:

$$\lambda = \frac{c}{v} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{10^{13}} = 0,003$$
 cm.

Постоянная кристаллической решетки разных твердых тел заключена в пределах $10^{-7} \dots 10^{-8}$ см, что значительно меньше длины такой электромагнитной волны. Следовательно, даже в случае самых высоких фононных частот взаимодействие электромагнитных волн возможно только с самыми длинноволновыми колебаниями кристаллической решетки, для которых $k \to 0$ и $\lambda \to \infty$.

Длинные акустические волны не могут взаимодействовать с фотонами, так как они оптически не активны: в акустических волнах (как продольных, так и поперечных) соседние разноименные ионы движутся практически «в унисон» (рис. 5.4). Поэтому фотоны могут возбуждать лишь длинноволновые оптические колебания (рис. 5.6). В статическом случае ($\omega = 0$) электрическое поле взаимодействует как с продольными, так и с поперечными смещениями ионов в кристаллической решетке, а в динамическом — переменное электрическое поле обычно возбуждает поперечные смещения ионов. Таким образом, непосредственный «вклад» в поляризацию дают лишь поперечные оптические фононы.

На рис. 5.8 показано, каким образом электромагнитная волна возбуждает в кристалле оптические колебания. Зависимость частоты от волнового вектора для фотона, распространяющегося в вакууме, описывается уравнением

$$\omega = ck, \tag{5.21}$$

где *с* — скорость света.

Как видно из этого соотношения, никакой дисперсии фотонов в вакууме не наблюдается — зависимость ω (k) выражается прямой линией.

В ионном кристалле, фононный спектр которого был приведен на рис. 5.7, б, должна происходить дисперсия света — как в области инфракрасных волн (из-за ионной упругой поляризации), так и в ультрафиолетовой области спектра (благодаря электронной упругой поляризации). На рис. 5.8 показана только инфракрасная дисперсия. Выражение для частот электромагнитных волн, распространяющихся в кристалле, отличается от (5.21). На низких частотах

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_{_{\rm HK}}}} k, \qquad (5.22)$$

а на оптических





Рис. 5.8. Дисперсия электромагнитных воли в кристалле: $a - зависимость \varepsilon(\omega)$ иоиного кристалла с резонансом в [ИК-области; $\delta - взаимодействие фотонной ветви <math>\omega(k)$ (сплошиая лииия) с фононными ветвями вблизи $k \to 0$.

Соответственно изменяется наклон линии ω (*k*), характеризующий скорость распространения электромагнитной волны в кристалле. Проследим на рис. 5.8, *б*, как изменяется ω (*k*) с увеличением частоты.

Участок 1 соответствует низким частотам. Если на кристалл воздействует внешнее электрическое поле с частотой, меньшей частоты поперечных оптических фононов ω_{TO} , то электрическая поляризация определяется двумя основными механизмами — смещением электронов и смещением ионов во внешнем электрическом поле. Длина волны в кристалле сокращается в $\sqrt{\varepsilon}$ раз, и скорость распространения электромагнитной волны определяется выражением (5.22). Прямолинейный участок 1 свидетельствует, что амплитуда электромагнитной волны в кристалле велика по сравнению с амплитудой упругих колебаний, и электромагнитная волна практически не поглощается.

При переходе на участок 2 наклон кривой ω (k) уменьшается, что означает замедление скорости распространения волны и увеличение коэффициента преломления (возрастание еик) в начале дисперсии (рис. 5.8, а). Частота внешнего поля приближается к собственной частоте фононов што. и происходит быстрое превращение одной волны в другую: фотон поглощается кристаллом, возбуждая фонон, который «забирает» у него энергию и импульс. Квантовомеханические законы сохранения энергии и импульса в точности выполняются в точке пересечения ветви ΤО и кривой ω = $= c \varepsilon_{\rm HK}^{-1/2} k$. При этих условиях волновой вектор k и импульс *hk* фотона и фонона одинаковы; кроме того, оба кванта обладают одной и той же частотой, а следовательно, и одинаковой энергией ћо. Можно сказать, что на участке 2 (рис. 5.8, б) нет четкого различия между фононом и фотоном (такие квазичастицы в современной литературе называются поляритонами). За счет ангармонизма колебаний решетки фонон ωτο быстро рассеивается, возбуждая тепловые колебания. Таким образом, электромагнитная энергия превращается в тепловую.

В окрестности частот $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$, т. е. на участке 3, ионный кристалл практически не пропускает электромагнитных волн. Сильное (почти 100%) отражение обусловлено резким возрастанием ε_{nk} в окрестности дисперсии, а та небольшая доля излучения, которая проникает в кристалл, поглощается из-за интенсивного рассеяния фононов, возбужденных на частоте, близкой к резонансной. При большой амплитуде ионных смещений, характерной для этого случая, сильно проявляется ангармонизм колебаний. Между частотами ω_{TO} и ω_{LO} модуль |k| — мнимая величина. В этом диапазоне частот разность $\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{ont}$ изменяет знак. При большом вкладе инфракрасной поляризации и малом затухании колебаний возможно, что ε (ω) = 0. Можно показать, что эта ситуация осуществляется при частоте $\omega =$ = ω_{LO} .

Таким образом, в точке ω_{LO} на участке 4 (рис. 5.8, б) $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$. Этот участок интересен тем, что кривая $\omega(k)$ здесь лежит не только выше, чем $\omega = c \varepsilon_{onr}^{-1/s} k$, но на некотором отрезке (так как $0 < \varepsilon < 1$) превышает $\omega = ck$ (рис. 5.8, a). Это означает, что фазовая скорость электромагнитных волн в кристалле, имеющих частоту $\omega \ge \omega_{LO}$, выше скорости света. Действительно, показатель преломления в этом случае n < 1. Никакого противоречия со специальной теорией относительности в этом случае нет, так как сигнал может быть передан лишь с групповой скоростью волн, которая определяется наклоном кривой $\omega(k)$ и всегда меньше скорости света. На последнем участке 5 кривая ω (k) выходит на линейный участок (5.23). Эта область соответствует оптическому диапазону частот, в котором диэлектрическая проницаемость определяется только электронной поляризацией (смещения ионов «не успевают» происходить на столь высокой частоте). Поглощение света в ионных кристаллах на участке 5, как и на участке 1, не наблюдается, чем обусловлена хорошая прозрачность этих кристаллов для видимого света.

При выводе уравнения, описывающего дисперсию ε (ω), в случае упругих механизмов поляризации предполагалось (§ 4.6), что действующее поле *F* равно среднему макроскопическому *E* (4.31). Для высокосимметричных ионных кристаллов необходим у ч е т п о п р а в к и Л о р е н т ц а (5.11). Перепишем уравнение (4.28) для поляризованности *P* = *nqx* с учетом (5.11):

$$\ddot{P} + \frac{c}{m}P = \frac{nq^2}{m}\left(E + \frac{1}{3\epsilon_{\rm B}}P\right),$$

иначе

$$\ddot{P}+\omega_0^2P=\frac{nq^2}{m}E,$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{1}{m} \left(c - \frac{nq^2}{3\epsilon_{\rm B}} \right).$$

Таким образом, применительно к инфракрасной поляризации ионных кристаллов в дисперсионном уравнении Друде — Лорентца (4.33)

$$e(\omega) = e_{\infty} + \frac{e_0 - e_{\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^3}$$
(5.24)

параметр $\omega_0 = \omega_{TO}$ характеризует частоту поперечных оптических фононов в диапазоне предельно длинных волн. Вклад ИК-поляризации соответственно равен:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} = \frac{nq^2}{\varepsilon_{\rm B} m \omega_{TO}^2} = \frac{nq^2}{c - \frac{nq^2}{3\varepsilon_{\rm B}}}.$$
 (5.25)

Ионная (инфракрасная) поляризация влияет на диэлектрические свойства кристаллов тем сильнее, чем выше эффективный заряд ионов и чем меньше упругая возвращающая сила. Выражение (5.25) позволяет провести количественный расчет инфракрасного вклада в величину диэлектрической проницаемости. В самом деле, *п* можно найти из данных о плотности кристалла, *m* — приведенная масса колеблющихся ионов, *q* — заряд ионов и ω_{TO} — частота «остаточных» лучей, которая может быть определена из эксперимента по многократному отражению инфракрасных волн от поверхности кристалла. Величина упругой постоянной *с* может быть вычислена из макроскопических упругих свойств.

Формула (5.25) дает возможность также установить характер температурной зависимости диэлектрической проницаемости ионных кристаллов. При тепловом расширении кристалла уменьшается его плотность. На величине электронного вклада е это сказывается в некотором понижении ε_∞ с ростом температуры (величина *ТК*_ε кристаллов с чисто электронным механизмом поляризации, как было показано в § 5.3, отрицательна). По мере увеличения температуры следует ожидать возрастания инфракрасного вклада (сик = $= \varepsilon_{a} - \varepsilon_{\infty}$). В самом деле, при температурном расширении увеличивается расстояние между ионами и ослабляется их взаимодействие. Следовательно, коэффициент упругой связи с должен уменьшаться. Поскольку с стоит в знаменателе (5.25), являясь уменьшаемым, увеличение єик даже при небольшом понижении с может оказаться значительным. Во всяком случае, температурный рост є_{ик} обычно преобладает над температурным понижением ε_{∞} . В результате в большинстве ионных кристаллов $\varepsilon_{a} = \varepsilon_{\mu\kappa} + \varepsilon_{\infty}$ с ростом температуры повышается и $TK_{\epsilon} > 0$.

Уравнение (5.24) описывает частотную зависимость диэлектрической проницаемости (рис. 5.8, *a*). По мере увеличения частоты ε (ω) возрастает на всех участках спектра, за исключением области самого резонанса. Из предыдущих рассуждений следует, что резонансная частота равна ω_{TO} , а диэлектрическая проницаемость ε (ω) = 0 на частоте ω_{LO} .

Анализируя (5.24) в предположении, что ε (ω_{LO}) = 0, получим

$$0 = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - (\omega_{LO}/\omega_{TO})^2},$$

откуда после простых преобразований следует

$$\frac{\mathbf{e}_0}{\mathbf{e}_{\infty}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}.$$
 (5.26)

Это важное выражение, обычно называемое соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера (ЛСТ), характеризует связь между частотой продольных и поперечных колебаний. Поскольку всегда $\varepsilon_0 \ge \varepsilon_{\infty}$, то $\omega_{TO} \le \omega_{LO}$. В некоторых кристаллах типа алмаза в приближении длинных волн (при $k \rightarrow 0$) $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$. Это означает, что $\varepsilon_0 \approx \varepsilon_{\infty}$, т. е. инфракрасный (ионный) вклад в поляризацию очень мал. При обсуждении фононных спектров этот случай был показан на рис. 5.7, *в*. Действительно, в таких важных для техники кристаллах полупроводников, как германий и кремний, инфракрасное поглощение очень невелико. Электромагнитная ветвь $\omega = c\varepsilon^{-1/2}k$ пересекает ветви *TO* и *LO* практически вблизи оси ординат, так что $\omega_{TO} \approx \omega_{LO}$.

Соотношение (5.26) интересно также тем, что оно позволяет из оптических, инфракрасных и диэлектрических измерений определить важные молекулярные константы кристаллов — частоты длинноволновых оптических фононов. Диэлектрические измерения (проведенные на СВЧ, чтобы исключить другие, медленные механизмы поляризации) дают ε_0 , оптические — с высокой точностью позволяют определить $n^2 = \varepsilon_\infty$, инфракрасные — дают достаточно точно ω_{TO} . Тогда из соотношения Лиддейна —Сакса — Теллера можно найти ω_{LO} .

В последних работах было показано, что соотношение (5.26), описывающее связь инфракрасной и оптической поляризаций с частотами оптических фононов, может быть использовано не только для описания свойств простых кубических ионных кристаллов, но и для объяснения аномально высокой диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков. В. Кокрен обобщил соотношение ЛСТ (5.26) для кристаллов более сложной структуры, обладающих несколькими продольными и поперечными модами колебаний. Это позволяет применить динамическую теорию для объяснения диэлектрических свойств кристаллов, имеющих весьма высокую инфракрасную диэлектрическую проницаемость.

5.5. КРИСТАЛЛЫ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

В теории Борна использовалась модель «жесткого» (неполяризуемого) иона, заряд которого расположен в центре. Предполагалось, что такой ион смещается в электрическом поле как целое, причем его электронная оболочка не деформируется. Эта модель хорошо описывает диэлектрические свойства и инфракрасные спектры щелочно-галойдных кристаллов, в особенности в тех случаях, когда радиусы аниона и катиона близки по величине (K, Rb и Cs в соединении с F, Cl, Br и l).

Но уже для солей Na можно заметить различие в теорезических расчетах фононных спектров и современных экспериментальных данных, а для солей Li, который обладает сравнительно малым ионным радиусом, теория Борна приводит к результатам, резко расходящимся с экспериментальными данными. Еще большее расхождение наблюдается при попытке применить простую динамическую теорию, основанную на модели «жесткого» иона, для описания свойств солей таллия. Например, в LiF $\varepsilon = 10$, а теоретический расчет по модели Борна приводит к величине $\varepsilon = 8$,1. В случае TIBr теория дает $\varepsilon = 11$, а эксперимент — $\varepsilon \approx 30$.

Кроме щелочно-галоидных и других кристаллов сравнительно простой структуры —таких, как сульфиды (ZnS), кристаллы типа флюорита (CaF₂), простые окислы (типа MgO), к ионным диэлектрикам близки кристаллы, обладающие аномально высокой диэлектрической проницаемостью. К ним относятся рутил TiO₂ ($e \approx 100$), перовскит CaTiO₃ ($e \approx 130$), титанат стронция SrTiO₃ ($e \approx 300$) и другие диэлектрики. Существенную роль в этих кристаллах играют ковалентные связи атомов. В отличие от простых ионных кристаллов, в которых $TK_e > 0$, в этих диэлектриках $TK_e < 0$ и больше по абсолютной величине. В некоторых из этих кристаллов температурная зависимость ε подчиняется закону Кюри — Вейсса, т. е. они являются параэлектриками типа смещения.

Современная динамическая теория объясняет свойства кристаллов с весьма высокой є, а также свойства параэлектриков на основе модели поляризуемого («мягкого») иона. При этом основные важные для диэлектриков соотношения динамической теории кристаллов в обобщенном виде сохраняются (формулы (5.24) и (5.26)).

Упомянутая модель и связанные с ней расчеты являются достаточно сложными. Однако учет влияния электронной поляризации может быть сделан гораздо проще — феноменологическим путем, при выводе уравнения (5.24). Поправки, связанные с учетом электронной поляризуемости, были сделаны Б. Сигети, позднее Дж. Слэтер рассмотрел эту задачу в более общем виде, учитывая, что локальное электрическое поле может отличаться от поля Лорентца.

Из общих принципов молекулярной физики следует, что электронные оболочки ионов должны деформироваться. Как было показано на рис. 4.5, в кристаллах имеет место частичное перекрытие электронных оболочек соседних положительных и отрицательных ионов. Когда при поляризации расстояние между ионами изменяется (при возбуждении внешним электрическим полем поперечных оптических колебаний кристалла), из-за перекрытия электронных оболочек ионов происходит перераспределение электрического заряда. Это должно влиять на силы отталкивания ионов, изменять частоту колебаний и в конечном итоге сказываться на величине диэлектрической проницаемости.

Все эти особенности учитываются в «оболочечной» модели Б. Дика и А. Оверхаузера. Соответствующая динамика кристаллической решетки была разработана В. С. Машкевичем и К. Б. Толпыго, а также в серии работ В. Кокрена. Из-за математической сложности расчетов модели «поляризуемого» иона ниже будут приведены только основные фактические результаты.

Представление о данной модели можно получить из рис. 5.9. Предполагается, что атом или ион состоит из «ядра», включающего в себя собственно ядро атома и глубинные электронные орбитали, и из «оболочки» — внешних электронов, повторяющих обычно оболочку благородных газов. На рис. 5.9 «жесткие ядра» обозначены малыми окружностями, а оболочки, которые согласно данной модели могут несколько смецаться относительно «ядер», — большими. Положительный ион, как обычно, имеет меньший раднус, чем отрицательный. Конечно, эти изображения весьма условны, так как из современных квантовомеханических представлений следует, что электронное облако в значительной степени размыто (плотность вероятности обнаружения электрона не равна нулю даже при значительном удалении от ядра). Для простоты, не ограничивая общности задачи, предположим, что окружности на рис. 5.9 соответствуют поверхности с определенной, достаточно высокой плотностью электронного заряда. Таким образом, на рис. 5.9 во всех фрагментах подразумевается частичное перекрытие электронных оболочек ионов в области относительно малой плотности электронных оболочек ионов в области относительно малой плотности электронных оболосирующую в равновесном положении кулоновское притяжение ионов.



Рис. 5.9. Оболочечная модель поляризации ионного кристалла: показана размытая электронная плотность наружной оболочки иона, которая в последующих фрагментах заменяется окружностями.

На рис. 5.9, а ионы находятся в несмещенных положениях, так как электрическое поле отсутствует. Если приложить поле, то возникает смещение «ядер» и оболочек (рис. 5.9, г).

Иллюстрация модели «жесткого» иона представлена на рис. 5.9, б. Если пренебречь электронной поляризацией, то «ядра» и оболочки как положительного, так и отрицательного ионов сместились бы вместе как целое (центры «оболочек» и центры «ядер» совпадают). Гипотеза Днка и Оверхаузена заключается в том, что оболочки не связаны абсолютно жестко со своими «ядрами» и могут несколько смещаться относительно последних.

На рис. 5.9, в дано представление о грубом учете электрониой поляризации. Считаем, что «ядра» своей позиции не меняют. Однако оболочки как положительного, так и отрнцательного ионов, обладая относительной свободой, сместились влево в соответствии с приложенным внешним электрическим полем. При этом, разумеется, оболочка отрицательного иона сместилась гораздо сильнее, поскольку поляризуемость отрицательных ионов существенно больше (§ 4.3). Из-за неодинаковых смещений оболочек может произойти их перекрытие (рис. 5.9, в). Конечно, некоторое перекрытие электронных оболочек ионов всегда имеет место и обеспечивает необходимую силу отталкивания ионов. Но на данном рисунке окружностями условно обозначены области весьма высокой плотности электронного заряда, перекрытие которых затруднительно вследствие чрезвычайно больших сил отталкивания (принцип Паули). Выход из положения заключается в том, что электронный заряд будет перераспределяться, уходя из области перекрытия оболочек к противоположным сторонам ионов (рис. 5.9, *в*).

Этот эффект локального отталкивания оболочек схематически учтен на рис. 5.9, г. Считаем по-прежнему, что ядра не изменили своего смещения. Однако по сравнению с рис. 5.9, г оболочка положительного иона здесь еще больше сдвинута влево, а оболочка отрицательного сдвинута влево не так сильно. При изменении направления электрического поля знак всех смещений должен измениться.

Если сравнить смещение ионов в электрическом поле в приближении модели Борна (рис. 5.9, *a*) с данной моделью (рис 5.9, *a*), то видно, что главное различие заключается в том, что при поперечных оптических колебаниях в последнем случае центры «ядер» не совпадают с центрами оболочек. По этой причине силы взаимодействия между ионами будут другими, чем в модели Борна. Это сказывается, в частности, и на диэлектрических свойствах кристаллов.

«Оболочечная модель» мало затрагивает о п т и ч е с к у ю поляризацию кристаллов — по-прежнему эта поляризация характеризуется смещениями между ядрами и оболочкой каждого отдельного нона. Но и нф р а к р а с н а я поляризация кристаллов описывается теперь несколькими механизмами, так как смещения «ядер» и оболочек до некоторой степени независимы. Нужно учитывать взаимодействне «ядер» между собой, взаимодействие «ядра» одного нона с оболочкой другого и, наконец, взаимодействие между оболочками. При построенин динамики кристаллической решетки следует предполагать, что элементарная ячейка даже простого щелочно-галоидного кристалла состоит уже не из двух (как в модели «жесткого иона»), а из четырех частиц — двух «ядер» и двух оболочек.

Из модели «поляризуемого» иопа становится очевидным, что более правильным названием для упругой поляризации, возникающей в ионных кристаллах и имеющей дисперсию в области инфракрасных частот, является термин инфракрасная поляризация. Действительно, механизмэтой поляризации заключается не только в смещениях ионных остовов («ядер»), но и в смещениях электронных оболочек.

Эффективные массы электронных оболочек чрезвычайно малы по сравнению с массами ионов, так что в быстропеременных полях резонансная частота возникающей поляризации обусловлена инерционностью ионных смещений (электроны всегда успевают сместиться вслед за смещением остовов). Поэтому, несмотря на то что возникающая поляризованность во многом обусловлена смещением электронов, характеристическая частота этого механизма поляризации задана упругими силами и массой ионов и намного меньше оптической частоты. Более того, роль электронных смещений проявляется именно в понижении частоты инфракрасной дисперсии. Дело в том, что короткодействующие силы отталкивания между ионами главным образом зависят от взаимодействия между оболочками соседних ионов, а для «мягких» оболочек силы отталкивания меньше. Если структура кристалла такова, что возвращающие силы малы, то е_{ик} (обусловленная «вкладом» инфракрасной поляризации) может быть очень большой.

Таким образом, в ионных кристаллах электронная поляризация влияет на частоту инфракрасных колебаний. Учет этого влияния приводит к понижению частоты поперечных оптических фононов ω_{TO} . Если при этом ω_{LO} не изменяется и соотношение ЛСТ (5.26) справедливо, то снижение ω_{TO} должно привести к большей величине ε_0 .

Если при выводе формулы (5.24) учесть, что электронная (оптическая) поляризация влияет на ионную (инфракрасную), то вместо простой суммы поляризуемостей в выражении $P = (\Sigma n_k \alpha_k) F$ необходимо использовать

$$P = \left[a + \frac{nq^2}{m} (\omega_0^2 - \omega^2)^{-1}\right] \left(E + \frac{1}{3\varepsilon_{\rm B}}P\right),$$

где 1/3е_в — коэффициент Лорентца; *а* — параметр, учитывающий влия ние оптической поляризации.

После преобразований для частоты поперечных и продольных оптических фононов и диэлектрического вклада ИК-поляризации получим следующие выражения:

$$\omega_{TO}^2 = \frac{c}{m} - \frac{nq^3}{3e_{\rm b}m} \frac{e_{\rm o} + 2}{3}; \qquad (5.27)$$

$$\omega_{LO}^2 = \frac{c}{m} + \frac{2nq^2}{3\epsilon_{\rm B}m} \frac{\epsilon_{\infty} + 2}{3}; \qquad (5.28)$$

$$e_0 - e_{\infty} = \frac{nq^2}{e_{\rm B}m\omega_{TO}^2} \frac{(e_{\infty} + 2)^3}{9}.$$
 (5.29)

Эти формулы сводятся к выведенным ранее упрощенным формулам (5.24) и (5.25), если пренебречь влиянием электронной поляризации, т. е. если положить $\varepsilon_{\infty} - 1 = 0$. Отметим, что в приведенных формулах появляется множитель ($\varepsilon + 2$)/3, который равен отношению между локальным полем Лорентца и полем *E*.

В формуле (5.28) вырэжение для ω_{LO}^2 является суммой. Поэтому учет электронной поляризации практически не изменяет частоту ω_{LO} (в отличие от ω_{TO}).

Из (5.29), равно как и из соотношения (5.26), видно, что чем меньше ω_{TO} , тем больше должна быть величина ε_0 , так как существенно возрастает $\varepsilon_{\rm ик} = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. В качестве примера сравним эти параметры для кристаллов NaCl и T1Br. В первом случае $\varepsilon_\infty = 2,25$, $\omega_{TO} = 3,1 \cdot 10^{13}$ Гц и $\varepsilon_0 = 5,6$. Кристалл T1Br отличается высоким оптическим коэффициентом преломления, соответственно в нем $\varepsilon_\infty = 5,1$, $\omega_{TO} = 1,1 \cdot 10^{13}$ Гц и $\varepsilon_0 = 30$.

Полученные соотношения позволяют расширить представление о тёмпературной зависимости є в ионных кристаллах. Как уже отмечалось в § 5.4, для типичных ионных кристаллов $\varepsilon_0 = 4...10$ и величина $TK_8 > 0$, что отличает их от диэлектриков, обладающих преимущественно электронной поляризацией. Но если на ИК-поляризацию ионного кристалла существенно влияет электронная поляризация, внак TK_8 может оказаться отрицательным. Это интересное явление следует из анализа формул (5.27) й (5.29). Из формулы для частоты ω_{TO} видно, что при повышении температуры вследствие теплового расширения, с одной стороны, уменьшается член c/m, но с другой — уменьшается и вычитаемое, которое зависит от ε_{∞} . Температурное измечение этой разности,

458

определяющее зависимость ω_{TO} (*T*), может быть, очевидно, различным в зависимости от того, какой эффект преобладает.

В кристаллах с повышенной электронной поляризуемостью преобладает эффект уменьшения ε_{∞} , вследствие чего частота ω_{TO} повышается при возрастании температуры. Даже небольшое повышение ω_{TO} может привести к заметному уменьшению $\varepsilon_{\rm HK} \sim \omega_{TO}^{-2}$ при росте температуры. Таким образом, для кристаллов с повышенной ε_0 , в отличие от других ионных кристаллов, характерным является $TK_g < 0$. Возвращаясь к приведенным выше примерам, отметим, что для NaCl $TK_g = +4 \times$ $\times 10^{-2}$ K⁻¹, а для кристалла T1Br $TK_g = -2 \cdot 10^{-1}$ K⁻¹.

Нельзя не отметить, что это важное обстоятельство (изменение величины и зиака TK в кристаллических диэлектриках в зависимости от того, какая поляризация преобладает — электронная или ионная) используется в технике при разработке конденсаторной керамики. Для радиоэлектроники необходимы электрические конденсаторы с различным значением и знаком $TK_{\rm g}$. Это свойство электрических конденсаторов используется для термокомпенсации изменения свойств других элементов аппаратуры. В ряде случаев желательно также, чтобы $TK_{\rm g} \approx 0$ в максимально широком интервале температур. Важность этой проблемы обусловлена также тем, что относительное количество керамических конденсаторов в современной аппаратуре достигает 80%.

В работах Н. П. Богородицкого, а также в последующих исследованиях и разработках конденсаторной керамики широко использовались для получения той или иной величины е и TK_e описанные выше свойства ионных диэлектриков. В кристаллах и поликристаллах повышенная электронная поляризуемость увеличивает е и понижает TK_e . Напротив, если преобладает ионная поляризация, величина е меньше и $TK_e > 0$. Используя поликристаллические твердые растворы и смеси окислов с различным значением и знаком TK_e (применяя для этого методы керамической технологии), можно в известной степени «управлять» свойствами получаемых диэлектриков.

Среди диэлектриков с высокой проницаемостью особое место занимают неполярные кристаллы с величиной є порядка 100 и выше. Характерными представителями таких диэлектриков являются рутил и перовскит. Прежде всего заметим, что для этих кристаллов характерна весьма большая электронная поляризуемость: $\varepsilon_{\infty} > 5$. Кроме того, диэлектрическая проницаемость кристаллов типа рутила и перовскита сильно зависит от температуры, причем $TK_e < 0$. В ряде случаев для описания температурной зависимости можно даже применить закон Кюри—Вейсса. Например, в CaTiO₃ зависимость є (T) может быть описана в широком интервале температур формулой є $(T) = \varepsilon_1 + C (T - \Theta^{-1})$, если положить $\varepsilon_1 = 60$, $C = 4 \cdot 10^4$ К и $\Theta = -90$ К. Титанат кальция можно считать веществом, близким к параэлектрикам. Но от типичных параэлектриков типа смещения, к которым относятся, например, SrTiO₃ или KTaO₃, CaTiO₃, отличает то обстоятельство, что характеристическая температура Θ в нем меньше OK (рис. 5.10).

Модельное представление о причинах понижения частоты ω_{TO} и высокой поляризуемости некоторых кристаллов перовскитовой структуры может быть следующим. Как известно, ион находится в равновесном положении под действием электростатических (дальнодействующих) сил притяжения и короткодействующих сил отталкивания. Высокая поляризуемость означает, что приложение слабого электрического поля приводит к необычно большим смещениям иона из равновесного положения, или к большим деформациям электронной оболочки иона. Это означает также, что возвращающая квазиупругая сила мала (т. е. низка характеристическая частота колебаний). Логичио предположить, что в структурах типа перовскит для некоторых ионов создаются условия для значительной компенсации короткодействующих сил отталкивания



Рис. 5.10. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости параэлектриков CaTiO₃, KTaO₃, SrTiO₃ и сегнетоэлектрика BaTiO₃ в параэлектрической фазе. и дальнодействующих сил притяжения. Таким образом, эффекты, обусловленные взанмодействием электронных оболочек ионов, приводят к большой величине и аномальной температурной зависимости 80.

Напомним, что к параэлектрикам можно отнести кристаллы¹ с особенной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости (рис. 5.10), описываемой законом Кюри — Вейсса: ε (T) = $\varepsilon_1 + C/(T - \Theta)$.

В большинстве таких кристаллов при некоторой температуре, называемой критической (*T_K* ≥ *θ*), происходит фазовый переход в сегнетоэлектрическое

или антисегнетоэлектрическое состояние (гл. 12). Таким образом, особенности параэлектриков тесно связаны с теорией сегнетоэлектричества. Так же, как и сегнетоэлектрики, параэлектрики можно разделить на два основных класса.

Параэлектрики типа порядок — беспорядок представляют собой полярные (дипольные) кристаллы, в которых при понижении температуры за счет диполь-дипольных взаимодействий происходит постепенное упорядочение дипольных ориентаций, пока, наконец, при $T_{\rm K} \approx \Theta$ не появляется спонтанная поляризация, при которой большая часть диполей упорядочена. Такие параэлектрики характеризует весьма резкая зависимость є (T) вблизи фазового перехода второго рода — для них постоянная Кюри — Вейсса $C \approx 10^3$ К.

Параэлектрики типа смещения, о которых идет речь в данном параграфе, представляют собой ионные (не дипольные!) кристаллы, в которых, однако, весьма существенна и ковалентная связь атомов. В них температурная зависимость є является более «пологой»: $C \approx 10^5$ К. Фазовый переход в сегнето- илн антисегнетоэлектрическое состояние в этом случае происходит при $T_{\rm K} > \Theta$ и иосит черты перехода первого рода (гл. 12). Именно для таких параэлектриков применение совре-

¹ Термин «параэлектрик» не всегда используется в научной литературе в таком смысле. В последнее время с «параэлектриками» связывают явления, возникающие в примесных кристаллах типа КСІ при низких температурах. Чаще говорят также о «параэлектрической фазе» сегнетоэлектриков. В защиту применяемой здесь терминологии можно только сказать, что не во всех сегнетоэлектриках есть «парафаза», так же как и не все параэлектрики переходят в сегнето- или антисегнетоэлектрическое состояние.

менной динамической теории представляется убедительным. Теория эга была развита в работах В. Л. Гинзбурга, П Андерсоиа и В. Кокрена.

Главным в этой теории является представление о фазовом переходе в параэлектриках смещения как о потере устойчивости кристалла относительно одного из поперечных оптических колебаний. Это выражается в понижении частоты ω_{TO} с уменьшением температуры, причем

в ^епределе предполагается, что при $T \to \Theta \omega_{TO} \to 0$. Кокрен постулировал следующее соотношение между частотой и температурой:

$$\omega_{TO} = A \sqrt{T - \Theta}, \qquad (5.30)$$

где *А* — температурный коэффициент частоты.

Поперечная оптическая частота, стремящаяся к нулю при $T \rightarrow \Theta$, называется «мягкой модой» колебаний. Если использовать соотношение Лиддейна — Сакса — Теллера (ЛСТ) $e_0/e_{\infty} = \omega_{L0}^2/\omega_{T0}^2$, то формула (5.30) приводит к закону Кюри — Вейсса: $e_0 \approx C/(T - \Theta)$.

Эти предположения обоснованы досгаточно строго. Во-первых, Кокрен обобщил соотношеине ЛСТ для кристаллов, обладающих миогим числом ветвей оптически активных фононов;



Рис. 5.11 Температуриая зависимость частоты «мягкой моды» параэлектриков TiO₂, CaTiO₃, SrTiO₃ и сегиетоэлектриков CdTiO₃, KH₂PO₄ и BaTiO₃ в параэлектрической фазе (выше точки Кюри).

$$\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{0}}}{\mathbf{e}_{\infty}} = \prod_{i} \frac{\boldsymbol{\omega}_{LOi}^{2}}{\boldsymbol{\omega}_{TOi}^{2}} .$$
 (5.31)

Такое обобщение является необходимым, так как закон Кюри — Вейсса наблюдается, в основном, в кристаллах достаточно сложной структуры, содержащих в элементарной ячейке больше чем два атома.

Во-вторых, для обоснования возможности понижения частоты ω_{TO} в кристаллах типа BaTiO₃ была использована обобщениая модель «поляризуемого» иона, в которой взаимодействие «оболочек» существению влияет на силу отталкивания ионов. Учет этих взаимодействий может привести к такому положению, когда возвращающая сила, возникающая при поляризации ионов, настолько понижается, что $\omega_{TO} \rightarrow 0$, а $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$. Имению в этом смысле иужно понимать «потерю кристаллом устойчивости» по отношению к ω_{TO} — когда малое воздействие (например, электрическое) приводит к большому отклику — поляризуемости.

Последиее предположение можио иллюстрировать иа основании соотношений (5.27) — (5.28). Параметры с и q, если принять «оболочечную модель», зависят от особенностей кристаллической структуры: с характеризует короткодействующую возвращающую силу, а q — эффективный заряд. Отметим еще раз, что частота ω_{LO} ие критичиа к параметрам модели, так как определяется суммой из двух члеиов.

Напротив, ω_{TO} зависит от разности (5.27). Для щелочно-галондных кристаллов уменьшаемое в втой разности примерио в два раза больше, чем вычитаемое. Очевидно, что в этом случае частота ω_{TO} достаточно велика и мало зависит от температуры. Но для титаната бария и подобиых ему кристаллов уменьшаемое и вычитаемое в разности, определяющей ω_{TO}^2 , близки по величине. Поэтому даже при иебольших изменениях виешиих условий температуры, давления и электрического иапряжения, влияющих иа *c*, *q*, *n* и ε_{∞} , в значительной степени изменяются ω_{TO} и $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$. В самом деле, в окрестности фазового перехода сегиетоэлектрик — параэлектрик ие только температура, ио и электрическое поле, и давление существенио изменяют свойства кристалла (гл. 12).

Остановимся на температурной зависимости ε_0 в слабых электрических полях и при постоянном давлении. Закон Кюри — Вейсса $\varepsilon \approx C/(T - \Theta)$ можно получить, если в (5.27) положить

$$\frac{m\omega_{TO}^2}{c} = 1 - \frac{nq^2 (\varepsilon_{\infty} + 2)^2}{9c\varepsilon_{\rm B}} = \gamma (T - \theta).$$

Подставляя это зиачение в выражение для диэлектрической проинцаемости (5.29), имеем

$$\mathbf{e}_0 - \mathbf{e}_{\infty} = \frac{nq^2 \left(\mathbf{e}_{\infty} + 2\right)^2}{9c\gamma \mathbf{e}_{\mathrm{B}}} \frac{1}{T - \theta}; \quad A = \sqrt{c\gamma/m}.$$

Постояниая Кюри — Вейсса выражается через параметры модели:

$$C = \frac{nq^2 (e_{\infty} + 2)^2}{9cye_a}.$$
 (5.32)

На рис. 5.11 приводятся вависимость частоты «мягкой моды» титаиата строиция и других параэлектриков от температуры. В опытах по рассеянию нейтронов, а также из инфракрасных спектров были получены убедительные экспериментальные даиные, подтверждающие соотношение (5.30) и динамическую теорию параэлектриков.

5.6. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛЯРНЫХ (ДИПОЛЬНЫХ) ДИЭЛЕКТРИКОВ

Приближение локального поля Лореитца является достаточио хорошим для всех диэлектриков, не содержащих полярных молекул (диполей). Даже в тех случаях, когда структура неполярного диэлектрика сложиа и $\beta \neq 1/3 \varepsilon_{\rm b}$, можно различными методами учесть дополнения к поправке Лореитца. Следовательно, уравиение Клаузиуса — Мосотти — Лореитца (5.13) в принципе может быть использовано для расчета диэлектрической проинцаемости миогих одиородных диэлектриков, обладающих различными механизмами упругой поляризации.

Имеется, однако, достаточно большой и важный класс полярных диэлектриков (жидких и твердых), для которых приближение Лорентца о природе локального поля не может привести к правильному результату при расчетах величины 8. Полярные молекулы отличаются от иеполярных отсутствием центра симметрии в расположении электрических варидов. Таковы двухатомные молекулы, состоящие из разных атомов. При распределении зарядов в этих молекулах возникает собственный электрический момент p_0 . С точки зрения квантовомеханической теории, позволяющей весьма точно описать свойства простых молекул, полярной молекулой можно назвать такую, которая обладает электрическим моментом в инзшем энергетическом (основном) состоянии.

Полярные молекулы иногда называют «жесткими» диполями в отличие от «мягких» — любых молекул, в которых внешнее электрическое поле индуцирует электрический момент. В последнем случае молекулы из-за воздействия электрического поля находятся уже не в основном, а в одном из возбужденных полярных состояний. Таким образом, любая и е п о л я р и а я молекула во внешнем электрическом поле превращается в «мягкий», или индуцированный, диполь, момент которого иссезает, если поле выключить.

Поведение поляриой молекулы в электрическом поле сложиее: во-первых, электрическое поле стремится изменить ориеитацию «жесткого» (собствениого) диполя, во-вторых, и в поляриой молекуле возникает индуцированиая поляризация, которая измеияет величину ее полиого электрического момента. Этот момеит определяется суммой

$$p = p(F) + \alpha F, \tag{5.33}$$

где первый член учитывает ориентацию «жесткого», а второй — появление «мягкого» диполя. Даже при отсутствии виешиего электрического поля свойства поляриой молекулы проявляются сложным образом, так как величина дипольного момента зависит от поляризуемости окружающей среды. В самом деле, «жесткий» диполь создает вокруг себя электрическое поле. Если он находится в вакууме, то дипольный момент его равен p_v . Эта величина мало изменяется, если вокруг диполя имеется разреженный газ. Но жидкий или твердый диэлектрик, окружающий рассматриваемый диполь, поляризуется в его электрическом поле и создает так называемое *реактивное поле*, которое изменяет величину дипольного момента (рис. 5.12). Дипольный момент поляриой молекулы в таком случае будет отличаться от p_v и зависит от в окружающей среды.

Задача о расчете є полярных диэлектриков в иастоящее время решена в нескольких приближениях. Каждое из них представляет интерес для того или ниого класса полярных диэлектриков и может быть использовано в конкретных расчетах диэлектрической проницаемости. Эти приближенця следующие.

1. Рассматриваются полярные газы, т. е. такие поляриые диэлектрики, в которых можио пренебречь взаимодействием диполей как друг с другом, так и с окружающей средой.

2. Рассматриваются полярные диэлектрики, в которых взаимодействием диполей можио преиебречь, ио иеобходимо учитывать реакцию среды, измеияющей дипольный момеит поляриой молекулы (разбавленные растворы полярного диэлектрика в иеполяриом).

3. Приближение Оизагера, в котором кроме реакции среды учитываются дальнодействующие дипольные взаимодействия (растворы поляриого диэлектрика в иеполяриом, иекоторые поляриые жидкости).

4. Теория Г. Фрелиха для полярных диэлектриков, не обладающих постоянной поляризацией (спонтанной или остаточной), которая учитывает не только реакцию среды и дальнодействующие силы, но и короткодействующие взаимодействия полярных молекул. Частным, но важным случаем является теория Дж. Кирквуда.

Формула для расчета є поляриых газов приводилась в § 5.2. Простое соотиошение (5.7) указывает путь экспериментального разделения диэлектрического вклада ориентационной поляризации (зависящей от температуры) от упругой поляризации.

В случае разбавлениых растворов полярного диэлектрика в иеполярном взаимодействием «жестких» диполей друг с другом можио преиебречь, но необходимо учесть их взаимодействие с окружающей плотиой диэлектрической средой (в газах плотиостью среды можно пренебречь). Величииа полярного вклада Δε в ε неполириого диэлектрика равиа



Рис. 5.12. Поляризации полярных диэлектриков: a -поле сферической полости; $\delta -$ зависимость в (T) по модели Оизагера (криввя 1) и модели Кирквуда (2 - при соз $\gamma > 0$, 3 -соз $\gamma < 0$).

где N — коицентрация, а p_v — электрический момеит примесных диполей.

В приближении Оизагера учитывается взаимодействие диполей. Однако для упрощения предполагается, что диполи имеют сферическую форму и что короткодействующими силами можио преиебречь. В итоге для расчета є поляриого диэлектрика выводится формула

$$e_{\rm B}(e-n^2) = \frac{3e}{2e+n^2} \frac{Np_v^2}{3kT} \left(\frac{-n^2+2}{3}\right)^2, \qquad (5.35)$$

которая хорошо описывает свойства сравиительно слабополярных жидких диэлектриков.

В статистической теории Фрелиха предполагается, что каждая поляриая группа (поляриая молекула, ассоциация молекул или группа атомов) обладает одинаковой средней поляризацией во виешием электрическом поле. Электрический момент поляриой группы обозиачается Фрелихом вектором *m*. В теории вычисляется также средний электрический момент всей сферы, в которой находится поляриая группа. Этот момент обозначается вектором *m*^{*}. Таким образом производится *учет короткодействующих взаимодействий* полярных молекул с ближайшим окружением (в пределах выбраниой сферы), а также отклонение формы молекул от сферической. Расчет дает следующее общее выражение для диэлектрической проинцаемости:

$$\varepsilon_{\mathbf{B}}(\varepsilon-1) = \frac{N\varepsilon}{2\varepsilon+1} \frac{mm^*}{kT},$$
 (5.36)

где N — коицентрация диполей в единице объема.

Величина *mm* • есть среднее значение произведения дипольного момента полярной группы и момента сферической области. Усреднение производится по всем возможным конфигурациям с учетом статистической вероятности нахождения полярной группы в данной конфигурации.

В модели Кирквуда предполагается, во-первых, что поляриая группа состоит лишь из одной поляриой молекулы. Переход от модели Фрелиха к этому упрощению можио символически записать равеиством m = p. Во-вторых, весь электрический момент сферы m^* считается обусловленным только ориентацией данной поляриой молекулы, что можио условио обозиачить $m^* = p^*$. Следовательно, p^* теперь означает средний электрический момент, создаваемый всеми диполями сферической области, если один из иих сохраняет фиксированное направление.

Пусть число ближайших соседей к даиному диполю в среднем равио z. Момент p сохраняет определенное направление, а p * является векторной суммой момента p и моментов всех соседних диполей. Если обозначить среднее значение косниуса угла между соседними диполями через соз γ , то векторная сумма может быть заменена алгебранческой. Из всего сказанного следует, что для модели Кирквуда

$$\overline{mm^*} = pp^* = p^2 \left(1 + z \cos \gamma\right).$$

Если подставить это выражение в (5.36), то для полярной жидкоств

$$\varepsilon_{\rm B}\left(\varepsilon-n^2\right)=\frac{N\varepsilon}{2\varepsilon+n^2}-\frac{p^2}{kT}\left(1+z\cos\gamma\right). \tag{5.37}$$

В этом выражении, называемом формулой Кирквуда для полярных жидких диэлектриков, короткодействующее взаимодействие учитывается коэффициентом z cos γ. Этот параметр характеризует «ближиий порядок» в расположении молекул.

Иитересно отметить, что в случае высоких температур расчеты е (T) по формулам Кирквуда и Оизагера приводят к весьма близким результатам, хотя в области более иизких температур их различие может быть зиачительным. Дело в том, что при повышениой температуре хаотическое тепловое движение молекул в жидкостях является более иитеисивным и препятствует проявлениям короткодействующих взаимодействий. Можио показать, что параметр соз у имеет порядок по величине U_0/kT , где U_0 характеризует энергию короткодействующих взаимодействий. Следовательно, повышение температуры поиижает величину соз у.В пределе высоких температур соз $\gamma \rightarrow 0$.

Эта ситуация схематически показайа йа рис. 5.12. При высоких температурах сплошиая кривая, описывающая зависимость є (T) в соответствии с формулой Оизагера, сближается с пуиктириыми кривыми, характеризующими эту же зависимость в соответствии с формулой Кирквуда. Одиако в окрестности иизких температур различие в результатах может быть весьма большим. Приведенные зависимости характеризуют также два случая, возможные при короткодействующих взаимодействиях диполей. Если в процессе этих взаимодействий диполи ориентируются параллельно, то $\cos \gamma > 0$ и величина з больше, чем в случае антипараллельной ориентации, когда $\cos \gamma < 0$.

Теория полярных диэлектриков, разработаниая Фрелихом, Кирквудом и другими исследователями, позволяет анализировать свойства ис только жидких, ио и твердых диэлектриков в том случае, когда в иих нет остаточной и споитаниой поляризаций.

Резюме. 1. Электрическое поле F, действующее на поляризуемый атом, ион или молекулу диэлектрика, отличается от среднего макроскопического поля E наличием индуцированных электрическим полем («мягких»), а также собственных («жестких») электрических диполей. Лишь в случае газов, когда молекулы удалены друг от друга, $F \approx E$ и расчет диэлектрической проницаемости оказывается простым: $\varepsilon - 1 = (\Sigma n_k \alpha_k)/\varepsilon_{\rm p}$.

2. В неполярных жидких диэлектриках и кристаллах с высокосимметричной структурой действующее электрическое поле может быть найдено в приближении Γ . Лорентца: F = E ($\varepsilon + 2$)/3. При этом расчетным соотношением для диэлектрической проницаемости является уравнение Клаузиуса — Мосотти

 $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{\sum n_k\alpha_k}{3\varepsilon_{\rm B}}.$

3. В ионных кристаллах динамическая модель колебаний решетки позволяет не только рассчитать ε , но и установить соотношение ЛСТ $\omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2 = \varepsilon_0/\varepsilon_{\infty}$, связывающее оптический и инфракрасный вклад в ε с частотами продольных и поперечных оптических фононов.

4. Особенности структуры параэлектриков — кристаллов с высокой проницаемостью, изменяющейся по закону Кюри — Вейсса $\varepsilon(T) \approx C/(T-\theta)$, обусловливают компенсацию сил кулоновского притяжения ионов силами отталкивания электронных оболочек. Микромеханизм такой компенсации описывается оболочечной моделью Дика — Оверхаузера. В результате поперечная оптическая колебательная мода в кристаллах параэлектриков становится «мягкой»: ее частота аномально изменяется с температурой по закону $\omega_{TO} = A \sqrt{T-\theta}$, что и приводит к закону Кюри — Вейсса для $\varepsilon(T)$.

ГЛАВА 6

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

6.1., КЛАССИФИКАЦИЯ МЕХАНИЗМОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ И СУЩЕСТВУЮЩЕЙ ПРИ ОТСУТСТВИИ ВНЕШНЕГО ПОЛЯ

Диэлектрики с нецентросимметричной структурой — кристаллы, поляризованная керамика или ситаллы, электреты, жидкие кристаллы — интересны для современной физики и техники диэлектриков в связи с обнаруженными в них разнообразными поляризационными эффектами (§ 1.1. 1.3 и 1.4). Иногда эти диэлектрики называют активными ¹.

В нецентросимметричных диэлектриках, разумеется, возможны все виды поляризации, которые рассматривались в главе 4. Но кроме механизмов индуцированной внешним электрическим полем поляризации в активных диэлектриках возможна вынужденная поляризация — возникновение электрического момента под действием механических напряжений, а также при изменении температуры или под действием излучений. В некоторых нецентросимметричных диэлектриках наблюдается также внутренняя поляризация, которая может существовать и без каких-либо внешних воздействий — например, в силу особенной кристаллической структуры (спонтанная поляризация) или из-за специальной предварительной обработки диэлектрика (остаточная поляризация).

На рис. 2.2 приводилась классификация механизмов поляризации, возможных в различных нецентросимметричных (активных) диэлектриках. Комментируя эту схему, следует отметить, что во всех таких диэлектриках должна наблюдаться *пьезополяризация*. Для рассматриваемого класса диэлектриков этот механизм настолько же распространен, как и упругая поляризация. В случае пьезополяризации электрический момент возникает за счет механического смещения связанных заряженных частиц нецентросимметричного диэлектрика. В центросимметричном диэлектрике такое смещение не приводит к поляризованному

¹ Согласно ГОСТ 21515—76 активным называется диэлектрик, способный генерировать, преобразовывать или усиливать электрические сигналы в электрической цепи.

состоянию именно в силу наличия центра симметрии (так как происходит электрическая компенсация моментов, создаваемых смещением положительно и отрицательно заряженных частиц).

Пирополяризация, в отличие от пьезоэлектрической, является менее распространенным механизмом. Для ее возникновения в «чистом виде»¹ требуется, чтобы в диэлектрике существовала изменяющаяся с температурой внутренняя поляризованность. Кристаллы, в которых возможно проявление пироэлектрического эффекта, называются пироэлектриками (§ 1.3).

Фотополяризация возникает в нецентросимметричных диэлектриках при их освещении за счет эффекта, обратного электрооптическому (§ 1.1). К явлению фотополяризации кроме света могут привести и другие виды излучения ультрафиолетовые, рентгеновские и гамма-лучи, быстрые частицы.

Поляризованность в активных диэлектриках может возникать также и по другим «неэлектрическим» причинам, например, при воздействии на некоторые диэлектрики (сегнетомагнетики) магнитного поля (§ 1.2). Однако этот и подобные ему эффекты являются слабыми, недостаточно изученными и в классификационной таблице (рис. 2.2) не указаны.

Механизмы внутренней поляризации, существующие при отсутствии внешних воздействий, могут быть разделены на два основных класса (рис. 2.2). Поляризация называется спонтанной (или самопроизвольной), если ее существование обусловлено особым кристаллофизическим элементом симметрии — наличием полярной оси. Такая поляризация является собственной для данного кристалла и мало зависит от концентрации примесей. Спонтанно поляризованное состояние является в определенном интервале температур термодинамически устойчивым.

Внутренняя поляризация может быть обусловлена также упорядоченным перераспределением заряженных примесей или дефектов, т. е. примесными механизмами. В этом случае поляризация называется остаточной. Она может наблюдаться и вследствие вынужденной ориентации «макродиполей», например, сегнетоэлектрических доменов

¹ В пьезоэлектриках можно иаблюдать «ложный» (или вторичный) пироэффект, при котором тепловое расширение или сжатие кристалла приводит за счет пьезоэффекта к появлению электрической поляризации.

в сегнетокерамике или кристаллах, а также вследствие разнообразных неэлектрических воздействий. Вещества с остаточной поляризацией называют электрета м и. В отличие от спонтанной поляризации состояние диэлектрика с внутренней остаточной поляризацией является термодинамически неустойчивым (метастабильным), хотя может сохраняться весьма длительное время. Тем не менее, прогрев электрета приводит обычно к утрате его внутренней поляризацией деполяризация. Кристаллы со спонтанной поляризацией деполяризация. Кристаллы со спонтанной поляризацией деполяризовать нельзя: после прогрева и охлаждения в них восстанавливается термодинамически устойчивое состояние с $P_c > 0$.

6.2. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Как уже отмечалось (§ 1.3 при обсуждении рис. 1.6), п р я м ы м п ь е з о э ф ф е к т о м называется появление поляризации в диэлектрике при действии на него механических нагрузок. Если условия исследования этого явления таковы, что механическая деформация диэлектрика невозможна (т. е. кристалл «зажат», § 3.2), то возникающая поляризация пропорциональна величине механического напряжения:

$$P_i = d_{ikl} X_{kl}, \tag{6.1}$$

где d_{ikl} — пьезомодуль — тензор третьего ранга, характеризующий связь тензора второго ранга X_{kl} с тензором первого ранга P_i . В случае «свободного» кристалла, в котором происходит механическая деформация,

$$P_i = e_{imn} x_{mn}, \tag{6.2}$$

где тензор третьего ранга e_{imn} — пьезоэлектрический коэффициент. Из закона Гука $x_{mn} = c_{mnkl}^{-1} X_{kl}$ через пьезомодуль и тензор упругих констант можно найти

$$e_{imn} = c_{mnkl} d_{ikl}.$$

В § 2.5 в связи с классификацией диэлектриков было отмечено, что пьезоэффект возможен только в 20 классах нецентросимметричных кристаллов, а также в нецентросимметричных текстурах. Поэтому при построении микромодели прямого пьезоэффекта следует учесть, что в рассматриваемой системе атомов или ионов должен отсутствовать центр симметрии. Легко видеть, что в исследованных в главе 5 линейных цепочках атомов (рис. 5.3 и 5.5), а также планарных моделях смещений ионов (рис. 5.4 и 5.6) пьезоэффект невозможен, так как происходит деформация центросимметричных структур.

Представления о механизме возникновения линейного механоэлектрического эффекта можно получить, исследуя одномерную модель нецентросимметричного ионного кристалла (рис. 6.1). В ней использован «структурный мотив»



Рис. 6.1. Модель пьезоэлектрического кристалла: a — линейная цепочка иецентросимметричных шестиграиных ячеек; δ — модель одной из элементариых ячеек при отсутствии виешних воздействий; e механическое растяжение элементариой ячейки, приводящее к пьезополяризации; e — механическое сжатие ячейки — поляризация меняет зиак; ∂ — зависимость поляризованности от относительной деформации.

кристалла кварца — первого из открытых в 1880 г. пьезоэлектриков (П. Кюри и Ж. Кюри). Структурные элементы этой цепочки (рис. 6.1, б) нецентросимметричны — они представляют собой гексагональную элементарную ячейку, в которой положительные и отрицательные ионы чередуются. Легко убедиться, что при отсутствии внешних воздействий электрический момент как всей цепочки, так и ее элементарной ячейки равен нулю.

Предположим, что внешнее механическое напряжение привело к растяжению рассматриваемой линейной цепочки на величину Δl (рис. 6.1, *a*). Будем считать, что связь соседних ячеек настолько сильна, что расстояние между ними практически не изменится и останется равным *b*. Таким образом, общая деформация закрепленной с левой стороны линейной цепочки из *n* элементарных ячеек сводится к искажению каждой из них на величину $\Delta a = \Delta l/n$ (рис. 6.1, *в*). Из этого рисунка видно, что такая деформация приводит к появлению элементарного электрического момента, т. е. к индуцированному механической деформацией диполю $p = \Delta aq$, где q — заряд ионов. При сжатии цепочки на $-\Delta l$ знак электрического момента изменится: $p = -\Delta aq$.

Относительная деформация гексагональной ячейки и всей цепочки одинакова: $x = \Delta l/l = \Delta a/a$. Удельный электрический момент (поляризованность) также равен электрическому моменту одной ячейки: P' = np/n = p. Следовательно, возникающая при деформации линейной цепочки поляризованность пропорциональна величине относительной деформации: P = ex, причем изменение знака деформации приводит к изменению знака поляризованности. Так как рассмотренный одномерный кристалл является диэлектриком (непроводником электрического тока) и разомкнут на концах, то появление поляризации сопровождается появлением электрического напряжения $E = \beta P$, где β коэффициент Лорентца. Переходя к тензорной записи (обобщая полученную закономерность на трехмерный кристалл), получим еще одно уравнение для прямого пьезоэффекта

$$E_j = -h_{jmn} x_{mn}, \qquad (6.3)$$

связывающее напряженность электрического поля и деформацию пьезоэлектрика. Предполагая, что кристалл электрически разомкнут и «зажат», можно получить последнее уравнение прямого пьезоэлектрического эффекта.

$$E_j = -g_{jkl}X_{kl}. \tag{6.4}$$

Следует отметить, что выбор знака «плюс» или «минус» перед пьезокоэффициентами до известной степени условен и определяется согласованием направленности деформации и возникающего электрического поля. Пьезокоэффициенты h и g можно определить через введенные ранее коэффициенты d и e, если известны упругие (c) и диэлектрические (в) параметры кристалла:

$$g = -d/(e_{\scriptscriptstyle B}e); \quad h = gc.$$

Для упрощения записи тензорный характер приведенных параметров здесь не указан.

Таким образом, в зависимости от механических и электрических условий при исследовании прямого пьезоэффекта (пьезополяризации диэлектриков) возможны четыре идеализированных варианта: кристалл «зажат» или «свободен», «короткозамкнут» или «разомкнут». В соответствии с этим пьезополяризация описывается уравнениями (6.1) — (6.4). На практике может оказаться, что закрепление кристалла лишь частично затрудняет его деформации. Кроме того, кристалл может быть подключен к некоторому конечному сопротивлению; часто и сам кристалл обладает заметной собственной проводимостью. Эти случаи (важные для инженерных расчетов) описываются более сложными уравнениями, которые следуют из выведенных выше соотношений.

К пьезоэлектрическим кристаллам относятся как минералы (кристаллы, встречающиеся в природе), так и искусственно синтезированные вещества в виде кристаллов или поликристаллов (керамики). Наиболее известным минераломпьезоэлектриком является кварц (SiO₂), но в настоящее время промышленность использует, главным образом, синтетические кристаллы кварца. В технике широко применяют и другие синтетические кристаллы-пьезоэлектрики. К ним относятся например, EDT — этилендиаминтартрат (C₆H₁₄N₂O₆), ADP — дигидрофосфат аммония (NH₄H₂PO₄) и KDP — дигидрофосфат калия (KH₂PO₄). При низких температурах ADP становится антисегнетоэлектриком, а КDР — сегнетоэлектриком, но в температурном интервале 200 ... 400 К эти нецентросимметричные кристаллы только пьезоэлектрики. К пьезоэлектрикам относятся также текстуры ориентированных доменов в сегнетоэлектриках (рис. 2.3), в том числе поляризованные керамические сегнетоэлектрики. В технике в настоящее время наиболее широкое применение находит сегнетоэлектрическая пьезокерамика на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС, Pb (Zr, Ti) O₃).

В современной акустике, радиотехнике, электронике и автоматике пьезоэлектрики используют в качестве мощных излучателей и чувствительных приемников ультразвука, стабилизаторов частоты, трансформаторов напряжения и тока, фильтров высоких и низких частот, пьезодвигателей и других устройств.

6.3. ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В некоторых диэлектриках тепловая энергия может непосредственно превращаться в электрическую. Это происходит за счет пироэлектрического эффекта (§ 1.3), который заключается в изменении поляризации кристаллов при их нагревании или охлаждении. Таким образом, пироэлектрик, как и пьезоэлектрик, представляет собой преобразователь энергии, только пьезоэлектрик является электромеханическим преобразователем, а пироэлектрик — электротепловым.

Пироэлектричество, как и пьезоэлектричество, предопределяется особенностями симметрии кристаллов. Если для проявления пьезоэлектрических свойств необходимым условием является отсутствие центра симметрии в структуре кристаллов, то пироэлектрический эффект возможен лишь в тех кристаллических структурах, которые обладают особым элементом симметрии — полярной осью. Полярная ось обеспечивает ацентричность кристалла, так что любой пироэлектрик должен проявлять и пьезосвойства (но не наоборот). Из 20 пьезоэлектрических классов кристаллов 10 являются пироэлектрическими. Однако как среди минералов, так и среди синтезированных искусственно кристаллов пироэлектрики встречаются сравнительно редко. К пироэлектрикам-минералам относится, например, турмалин --алюмоборосиликат (NaMg $[Al_3B_3 \cdot SiO_6 (OOH)_{30}]$), к синтетическим — сульфат лития (LiSO₄ · H₂O) и виннокислый калий (K₄C₈H₈O₁₂ · H₂O). Пироэлектриком является также кристаллический сахар (С18Н18О11).

При E = 0 изменение поляризации с температурой возможно в тех кристаллах, где эта поляризация существует спонтанно. В нормальных условиях (300 K) спонтанная поляризованность турмалина равна 17 мкКл/см², в сульфате лития $P_c = 6$, а в виннокислом калии — 80 мкКл/см². При изменении температуры на 10 К в тонкой (1 мм) пластинке турмалина вследствие пироэлектрического эффекта возникает потенциал около 1 кВ.

Рассмотрим механизм пирополяризации в наиболее простой модели — одномерного полярного кристалла (рис. 6.2). Спонтанным электрическим моментом обладает полярная молекула-диполь (рис. 3.2). Если в кристалле все диполи направлены одинаково (упорядочены), то в нем существует спонтанный электрический момент — поляризованность P_c . В одномерной модели пироэлектрика (рис. 6.2, *a*) предполагается, что сила связи внутри простейшей молекулы (состоящей из пары ионов, разделенных расстоянием *a*) больше, чем между соседними молекулами, находящимися на расстоянии *b*. Такую элементарную ячейку можно выделить, например, в спонтанно поляризованном кристалле HCl при низких температурах.

Прежде чем рассматривать пирополяризацию, отметим, что в приведенной модели одномерного пироэлектрика должен наблюдаться пьезоэффект. В самом деле, как и в одномерной модели (рис. 6.1), механическое растяжение или сжатие дипольной цепочки приводит к изменению удельного электрического момента: $P \sim \Delta l/l$. Таким образом, не только из общих симметрийных соображений, но и из модели следует, что пироэлектрик должен обладать пьезосвойствами.



Рис. 6.2. Одномерная модель пироэлектрического кристалла: a — система поляриых двухионных молскул; δ — ориентация дипольных моментов молекул при отсутствии теплового движения; e и e — разные степени теплового разупорядочения и теплового расширения цепочки диполей; ∂ — завысимость споитанной поляризованности от температуры.

Однако обратное заключение не справедливо: модель пьезоэлектрика, исследованная в связи с рис. 6.1, к спонтанной поляризации не приводит и характеризует только пьезоэффект.

На рис. 6.2, б двухатомные полярные молекулы заменены стрелками, показывающими направление дипольных моментов. В идеализированном случае T = 0 диполи строго ориентированы. По мере повышения температуры тепловое хаотическое движение вызывает, во-первых, частичное разvпорядочение диполей, а во-вторых, — тепловое расширение кристалла. Оба эти механизма обусловливают снижение спонтанной поляризованности с ростом температуры (рис. 6.2, д). В линейных пироэлектриках — кристаллах типа турмалина или сульфата лития — температурное изменение Р. связано главным образом с тепловым расширением (сжатием) кристалла. Такой пироэффект, зависящий от линейного расширения и пьезосвойств кристалла, называют вторичным (иногда «ложным») пироэффектом. В нелинейных пироэлектриках, к которым относятся все сегнетоэлектрики, температурное изменение спонтанной поляризации вызвано главным образом разупорядочением диполей. Такое разупорядочение приводит к *первичному* («истинному») пироэлектрическому эффекту. В сегнетоэлектриках электрические напряжения, обусловленные первичным пироэффектом, при быстром изменении температуры могут достигать такой величины, что вызывают электрический пробой полярного кристалла.

Приведенная на рис. 6.2 модель иллюстрирует как «ложный», так и «истинный» пироэффекты В первом случае (рис. 6.2, *a*) пропорциональность изменения поляризации ΔP изменению температуры ΔT следует из линейного закона теплового расширения $\Delta l = \beta \Delta T$ и пьезоэффекта, описанного в § 6.2: $\Delta P = e \Delta l/l$. Из этих выражений для вторичного пироэффекта получаем

$$\Delta P = p_2 \Delta T,$$

где p_2 — пирокоэффициент, соответствующий вторичному эффекту.

Из модели пироэлектрика (рис. 6.2, в и г) следует, что первичный пироэффект в первом приближении также описывается линейной зависимостью ΔP от ΔT . Повышение о ростом температуры интенсивности теплового движения в кристалле приводит к отклонениям диполей от идеального направления на некоторый средний угол $\bar{\theta}$. По аналогии с решением задачи о дипольной упругой поляризации (§ 4.5) получим, что спонтанный момент каждого диполя в данном случае изменяется на величину $\Delta P = p_0$ (1 — $\cos \bar{\theta}$). Поскольку угол $\bar{\theta}$ мал, его можно считать пропорциональным интенсивности теплового движения: $\bar{\theta} \sim kT$. Поэтому изменение температуры на небольшую величину $\Delta T = T_2 - T_1$ приводит к соответствующему изменению поляризованности

$$\Delta P = p_1 \Delta T,$$

где p_1 — пирокоэффициент, соответствующий первичному эффекту.

С учетом обоих эффектов

 $\Delta P = (p_1 + p_2) \,\Delta T = p \Delta T. \tag{6.5}$

В зависимости от условий исследования пироэффекта кристалл может изменять температуру при постоянной энтропии (адиабатический процесс, $\Delta S = 0$) или изменять количество теплоты при изотермическом процессе ($\Delta T = 0$). Кроме того, как и при исследовании пьезоэффекта, пироэлектрик может быть «разомкнут» или «короткозамкнут».

175

Поэтому для пирополяризации, как и для пьезополяризации, можно записать четыре уравнения, описывающие это явление в идеализированных условиях:

$$\Delta P_i = p_i \Delta T; \quad E_i = \xi_i \Delta T; \Delta P_i = q_i \Delta Q; \quad E_i = \zeta_i \Delta Q,$$
(6.6)

где ΔQ — изменение количества теплоты; p_i , q_i , ξ_i и ζ_i — пирокоэффициенты, представляющие собой тензоры первого ранга (потому что ΔT и ΔQ — скаляры, а P_i и E_i — векторы).

На практике как тепловые, так и электрические условия, в которых находится исследуемый (или используемый) пироэлектрик, оказываются более сложными. Тем не менее, для пироэффекта большей частью характерна *линейная* зависимость электрического сигнала от изменения температуры (нелинейный пироэффект наблюдается только в сегнетоэлектриках вблизи точки Кюри). В последнее время пироэлектрический эффект находит широкое техническое применение в термометрии — пироэлектрики используются как высокочувствительные и малоинерционные тепловые датчики.

6.4. ВЗАИМОСВЯЗЬ УПРУГИХ, ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

К полярным относят десять классов кристаллов, имеющих полярную ось. Они обладают отличной от нуля поляризованностью при отсутствии внешнего электрического поля, т. е. Р. На рис. 6.3 приведена диаграмма в виде двух равносторонних треугольников с соединенными вершинами. Девять основных линий, соединяющих вершины, символизируют девять линейных эффектов. Диаграмма позволяет проследить связь упругих, тепловых и электрических свойств полярных кристаллов. Три линии этой диаграммы, соединяющие вершины внутреннего и внешнего треугольников, относятся только к тепловым, только к только к механическим свойствам. электрическим и В правых вершинах треугольников приведенной диаграммы показано изменение основных тепловых параметров кристалла, а соединяющая их линия соответствует выражению

$$\Delta Q = C \Delta T, \tag{6.7}$$

где ΔQ — изменение количества теплоты; ΔT — изменение температуры; C — теплоемкость. Все параметры, входя-

щие в это уравнение, являются скалярными (тензораминулевого ранга).

В верхней части диаграммы (рис. 6.3) приведены соответственно основные электрические параметры — тензоры первого ранга (векторы) индукции D_i и напряженности поля E_i . Их связывает соотношение

$$\mathbf{e}_{\mathbf{B}}^{-1}D_{i} = \mathbf{e}_{ij}E_{j}, \qquad (6.8)$$

характеризующее процессы индуцированной поляризации, причем \mathbf{e}_{ij} — симметричный тензор второго ранга (свойства, которого описаны в § 3.2). \mathbf{f}_i

Точно так же в левых вершинах диаграммы отображены механические свойства кристаллов, описываемые симметричными тензорами второго ранга X_{kl} (напряжение) и x_{mn} (деформация). Эти параметры связывают закон Гука

$$X_{kl} = c_{klmn} x_{mn}, \qquad (6.9)$$

где тензор упругих констант относится к четвертому рангу и в принципе должен иметь 81 компоненту.



Рис. 6.3. Диаграмма связи тепловых, упругих и механических явлений в полярных кристаллах (по А. Кэди).

Однако тензоры механического напряжения и деформации удобней записать как X_{ξ} и x_{η} , где вследствие симметрии $X_{kl} = X_{lk}$, а ξ , $\eta = 1, 2, ...$ 6. В этом случае упрощается запись уравнения (6.9): $X_{\xi} = c_{\xi\eta}x_{\eta}$, а тензор $c_{\xi\eta}$ можно представить плоской матрицей. Она также оказывается симметричной, так что даже самый низкосимметричный кристалл может быть описан не 81 и не 36, а «всего» 21 упругой константой.

Шесть сторон треугольников диаграммы символизируют линейные эффекты, связывающие тепловые, упругие и электрические свойства. В частности, нижние горизонтальные линии относятся к *термоупругим* явлениям — к тепловому расширению $x_{mn} = \beta_{mn}\Delta T$ и другим. В зависимости от того, проходит ли процесс изотермически или адиабатически, а также от механических условий кристалла (свободен или зажат) термоупругие эффекты могут описываться различными линейными соотношениями. При этом возможна и обратная направленность этих эффектов — когда первичным воздействием является не тепловое, а механическое

возмущение (например, при растяжении кристалла он должен охлаждаться, а при сжатии — нагреваться).

Левая часть диаграммы соответствует электромеханическим явлениям. Когда первичным возмущением является механическая деформация (кристалл свободен) или механическое напряжение (кристалл зажат), то электрическим «откликом» на это возмущение будет появление электрического напряжения (если кристалл разомкнут, индукция D = 0 = $= \varepsilon_{\rm B} E + P$, $E = P/\varepsilon_{\rm B}$) или электрической поляризации (если кристалл короткозамкнут, E = 0, P = D). Соответствующими уравнениями прямого пьезоэффекта являются выражения (6.1) — (6.4).

Кроме прямого существует также о б р а т н ы й п ь ез о э ф ф е к т — если возмущением служит электрическое поле, а отклик проявляется либо в виде механической деформации свободного кристалла, либо в виде механических напряжений в зажатом кристалле. Четыре уравнения обратного пьезоэффекта включают в себя те же пьезокоэффициенты (тензоры третьего ранга), что и уравнения прямого эффекта:

$$\begin{aligned} x_{mn} &= d_{mnj}E_j; \quad X_{kl} = -e_{kjl}E_j; \\ x_{mn} &= g_{mnl}P_i; \quad X_{kl} = -h_{kll}P_l. \end{aligned} \tag{6.10}$$

Поскольку симметричный тензор механических напряжений (или деформаций) характеризуется не девятью, а шестью компонентами, т. е. X_{ξ} (или x_{η}), где ξ , $\eta = 1, 2, ...$..., 6, то матрицу пьезомодулей можно представить в виде плоской матрицы типа $d_{i\eta}$ из $3 \cdot 6 = 18$ компонентов. Например, пьезосвойства кристалла кварца описываются следующей матрицей:

	X_1	X_2	X 3	X_4	X_{5}	X ₆
P_1	$\overline{d_{11}}$	<i>d</i> ₁₂	0	<i>d</i> ₁₄	0	0
P_2	0	0	0	0	d_{25}	d_{28}
P ₃	0	0	0	0	0	0,

где $d_{12} = -d_{11}; d_{25} = -d_{14}$ и $d_{26} = -2d_{11}.$

Многие коэффициенты в этой матрице равны нулю. Количество ненулевых коэффициентов зависит от набора элементов симметрии в том или ином кристалле. В центросимметричных кристаллах все пьезомодули обращаются в нуль.

Правая часть диаграммы (рис. 6.3) характеризует электротепловые эффекты в полярном кристалле. Пироэлектрический эффект возникает, когда возмущающим фактором является тепловое воздействие, а отклик имеет электрическую природу. В зависимости от характера термодинамического процесса (изотермический или адиабатический) и от электрических условий, в которых находится кристалл (короткозамкнут или разомкнут) возможны четыре варианта уравнений (6.6), описывающих пирополяризацию.

К электротепловым явлениям относится также э л е к т р о к а л о р и ч е с к и й э ф ф е к т — обратный пироэффекту. Если к кристаллу приложить электрическое поле, то его температура изменится (при адиабатическом процессе). Изменение электрической полярности при этом приводит к нагреву или охлаждению кристалла. Одним из уравнений электрокалорического эффекта для разомкнутого кристалла является соотношение

$$\Delta T = p_i E_i, \tag{6.11}$$

где электрокалорическая константа p_i является тензором первого ранга. Не представляет труда записать также остальные три уравнения — по аналогии с прямым и обратным пьезоэффектом.

В линейных пироэлектриках электрокалорический эффект невелик: в упомянутом выше примере — пластинке турмалина толщиной 1 мм — электрокалорический эффект приведет к изменению температуры всего на 1,6 \cdot 10⁻⁴ К в электрическом поле 10 кВ/см. В нелинейных пироэлектриках (сегнетоэлектриках) электрокалорический эффект может привести к изменению температуры на несколько градусов (вблизи точки Кюри). Поскольку в некоторых нелинейных пироэлектриках точка Кюри расположена ниже гелиевых температур (например, $\theta = 2,8$ К в кристаллах КТаO₃, где полярная фаза индуцируется сильным электрическим полем), то электрокалорический эффект может найти применение для получения сверхнизких температур.

Одним из важных следствий связи электрических, тепловых и упругих эффектов в полярных кристаллах является появление «ложных» (вторичных) эффектов, путь которых можно проследить по диаграмме, приведенной на рис. 6.3. Например, в пьезоэлектриках возможен ложный пироэлектрический эффект (указан дугой со стрелкой внутри диаграммы), когда тепловое расширение кристалла приводит за счет пьезоэффекта к появлению электрической поляризации.

Другим следствием этой взаимосвязи является зависимость протекания тепловых, механических или электрических процессов в полярных кристаллах от условий, в
которых они находятся. Например, теплоемкость C^E короткозамкнутого пироэлектрика будет отличаться от теплоемкости C^D разомкнутого кристалла. Разными будут также теплоемкости свободного (C^X) и зажатого (C^X) кристаллов. В § 3.5 уже рассматривалось различие диэлектрической проницаемости при адиабатическом (e^S) и изотермическом (e^T) процессах поляризации, а в § 3.2 — отличие диэлектрической проницаемости свободного (e^X) и зажатого (e^X) кристаллов. Точно так же упругая постоянная в законе Гука для полярного кристалла зависит от того, является ли он короткозамкнутым (c^D) или разомкнутым (c^E) , а также исследуется ли закон Гука в изотермических (c^T) или в адиабатических (c^S) условиях.

6.5. ФОТОПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Возникновение поляризации при воздействии на диэлектрики интенсивных световых потоков возможно только в нецентросимметричных кристаллах (в которых, кроме пьезоэффекта, наблюдается также линейный электрооптический эффект, см. § 10.4). К фотополяризации можно отнести несколько эффектов, при которых в зависимости от освещения диэлектрика возникает или изменяется электрический момент единичного объема (поляризованность).

Один из этих эффектов, называемый «оптическим детектированием», является общим для всех нецентросимметричных кристаллов, но особенно заметен в кристаллах группы KDP. Природа такой фотополяризации обусловлена диэлектрической нелинейностью кристаллов в оптическом диапазоне частот, т. е. нелинейностью электронной упругой поляризации (§ 4.3). Оптическое детектирование — это одно из проявлений нелинейного оптического эффекта (только в оптическом диапазоне волн с помощью лазеров удается без пробоя диэлектрика создать столь высокие напряженности полей, при которых нелинейность становится заметным эффектом).

Фотополяризация возникает именно в нецентросимметричных кристаллах, так как только в них генерируются чет ны е гармоники света. Самовоздействие мощного оптического излучения частотой ω в нелинейной среде (в которой отсутствует центр симметрии) приводит не только к генерации вторичного изучения с суммарной частотой ω + + $\omega = 2\omega$ (вторая гармоника), но и к появлению постоянной поляризации є разностной частотой $\omega - \omega = 0$. Поэтому пьезоэлектрический кристалл является выпрямителем (детектором) светового сигнала, точно так же, как вакуумный или полупроводниковый диод является детектором радиотехнических сигналов. Очевидно, что модуляция светового потока может быть выделена из высокочастотного (оптического) сигнала кристаллом-пьезоэлектриком, что открывает для них большие перспективы применения в оптических линиях связи.

Вторым оптическим эффектом, связанным с фотополяризацией диэлектриков, является фоторефракция (оптически индуцированное изменение двойного лучепреломления, см. § 1.4 и 10.4). Этот эффект наблюдается в полярных кристаллах (обладающих спонтанной поляризацией) и не требует для своего обнаружения весьма высокой интенсивности светового поля, как в случае оптического детектирования.

Фоторефракция наиболее изучена и уже нашла техническое применение в кристаллах типа ниобата лития (LiNbO₃). Механизм фотопроводимости в ниобате лития связывают с перераспределением носителей заряда (электронов и дырок) на ловушках — структурных дефектах. Поскольку ниобат лития является прозрачным диэлектриком с широкой запрещенной зоной (около 3,6 эВ), то освобождение носителей возможно в оптическом диапазоне только при фотоактивации примесной проводимости. Донорные или акцепторные центры при этом возникают за счет нестехиометрии состава или благодаря введению примесей, например железа (в ниобате лития глубина залегания донорных уровней, обусловленных примесью Fe²⁺, составляет 0,65 эВ).

До освещения кристалла носители заряда распределены по примесям равномерно. При неравномерном освещении некоторых микрообластей (в процессе голографической записи создается объемная интерференционная оптическая картина) носители заряда освобождаются за счет фотоэффекта и мигрируют во внутреннем электрическом поле полярного кристалла в неосвещенные области, где захватываются ловушками. В результате образуется распределенный в пространстве объемный заряд. В ниобате лития носителями являются электроны, так что в освещенных местах заряд оказывается положительным, а в теневых — отрицательным. Следовательно, кроме собственного поля спонтанной поляризации в кристалле возникает дополнительное электрическое поле объемного заряда, которое в мельчайших деталях воспроизводит распределение интенсивности света.

За счет электрооптического эффекта внутреннее электрическое поле изменяет локальные значения показателя преломления, что позволяет произвести в последующем считывание записанной голограммы.

Таким образом, в полярных кристаллах фотополяризация заключается в изменении спонтанной поляризации в локальных местах, что позволяет, в частности, записывать пространственное распределение интенсивности монохроматического света (голограмму) и воспроизводить ее за счет спонтанного электрооптического эффекта.

6.6. ОСТАТОЧНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Фотополяризация, сохраняющаяся некоторое время после прекращения освещения пироэлектрика, может служить одним из примеров возникающей в диэлектриках о с т а т о ч н о й поляризации. Как правило, такая поляризация создается в твердом диэлектрике посредством какого-либо активирующего воздействия в присутствии внешнего электрического поля и затем сохраняется на более или менее длительный срок после выключения поля и устранения активирующего воздействия. Диэлектрик становится электретом.

В приведенном выше примере «фоторефракции с памятью» (фотополяризации) в ниобате лития внешнее поле не прикладывалось, его роль выполняло внутреннее поле, обусловленное спонтанной поляризованностью кристалла. Поэтому рассмотренный в предыдущем разделе механизм оптически индуцированного остаточного изменения двойного лучепреломления можно не относить к одному из вариантов фотоэлектретного эффекта. Однако вопрос о точной классификации явления фоторефракции не имеет принципиального значения (как и вообще классификационные вопросы). Важно лишь отметить, что, как и в обычных фотоэлектретах, состояние остаточной поляризованности в ниобате лития может быть ликвидировано посредством внешних воздействий: прогревом кристалла, облучением его интенсивным и равномерно распределенным светом («засветка» голограммы) или приложением к кристаллу электрического поля большой напряженности. Следовательно, как и в электретах, созданное неравномерной освещенностью объемное распределение коэффициента оптического преломления ниобата лития является метастабильным, термодинамически неравновесным состоянием кристалла (с точки зрения технического использования этот факт не является недостатком, напротив, предварительное «стирание» записи позволяет производить на том же кристалле новые записи голограмм).

Фотоэлектреты обычно получают из диэлектриков с повышенной фотопроводимостью (селен, сера, ZnS, Ві₁₂SiO₂₀ и др.). При одновременном воздействии электрического поля и света на освещенных участках диэлектрика носители заряда освобождаются за счет фотоэффекта и, перемещаясь в диэлектрике, распределяются в нем в соответствии с освещенными и теневыми микрообластями, оседая в ловушках и образуя объемный электрический заряд. После выключения электрического поля и света в диэлектрике остается электрическое изображение освещенных облас-. тей, которое можно «проявить» осаждением различных порошков. Частицы порошка, электризуясь, притягиваются теми областями диэлектрика, где поле и освещенность вызвали остаточную поляризацию. На фотоэлектретном принципе основана так называемая «ксерография» (сухая фотография), которая широко используется в различных фотокопировальных множительных устройствах. Фотоэлектретное изображение в диэлектрике может быть ликвидировано («стерто») сильным электрическим полем или сплошной засветкой фоточувствительной диэлектрической пластины.

Термоэлектреты можно получить, нагревая диэлектрик, к которому приложено сильное электрическое поле. Тепловое движение атомов и молекул активирует «примесные» механизмы поляризации: электронную, ионную и дипольную тепловую (гл. 4), а также различные виды миграционной (§ 2.4 и 8.7). Под воздействием поля через нагретый диэлектрик проходит абсорбционный ток, означающий накопление в диэлектрике объемных зарядов. После такой вынужденной «температурной» поляризации диэлектрик охлаждают, не выключая электрического поля до окончания процесса. При этом поляризованное состояние оказывается «замороженным», так как время релаксации медленных механизмов тепловой и миграционной поляризаций снижается при охлаждении в тысячи и миллионы раз: τ ~ exp (-U/kT). Полученный таким образом термоэлектрет может долгие годы сохранять поляризованное состояние и, подобно постоянному магниту - источнику постоянного магнитного поля — создавать в окружающем

пространстве постоянное электрическое поле. Однако состояние остаточной поляризации электрета всегда метастабильно: прогрев термоэлектрета без приложения электрического поля приводит к его деполяризации.

Термоэлектретный эффект имеет как техническое, так и научное значение. Электреты применяются в датчиках вибраций и ускорений, в акустических устройствах (микрофоны, телефоны) и в качестве фильтров. В современной



Рис. 6.4. Метод ТСД — исследование термодеполяризации твердого диэлектрика последовательным нагревом.

физике электретное состояние диэлектриков используется для изучения дефектов в кристаллах по методу *термостимулированной деполяризации* (ТСД).

Из рассмотренных в гл. 4 механизмов тепловой поляризации очевидна связь этого явления с дефектами кристаллической структуры диэлектрика. Метод ТСД заключается в следу-

ющем. Кристалл с ионными или электронными дефектами поляризуется при повышенной температуре и затем охлаждается при включенном поле. В результате большая часть локализованных дефектов оказывается поляризованной, а сама поляризация — «замороженной». Нагревая затем исследуемый кристалл многократными циклами (постепенно повышая температуру в циклах), можно последовательно «разморозить» и деполяризовать сначала низкоэнергетичные, а затем и более высокоэнергетичные микроскопические центры поляризации (рис. 6.4). Разработаны методы вычислений по токам деполяризации концентрации примесных центров в диэлектриках и глубины их залегания (энергии активации).

Электретное состояние в диэлектриках может быть получено также многими другими методами. Кроме рассмотренных термо- и фотоэлектретов, различают магнито-, электро-, трибо-, механо- и радиоэлектреты. Очевидно, что в магнитоэлектретах для создания поляризованного состояния используются одновременно электрическое и магнитное поля, а в остальных электретах достаточно только одного воздействующего на диэлектрик фактора.

Электроэлектреты получают только при воздействии сильного электрического поля (обычно таким образом поляризуют полимерные пленки). Поле выбирается настолько большим, что над поверхностью будущего электрета возникает газовый разряд (пробивная напряженность газа ниже, чем поляризуемого твердого диэлектрика). Ионы из плазмы газового заряда внедряются в твердый диэлектрик, создавая в нем структурные дефекты и образуя поверхностный заряд. Такой заряд принято называть гомозарядом, т. е. зарядом, полученным не поляризационным методом, а внедренным (инжектированным) в диэлектрик (в термо-, фото- и магнитоэлектретах поляризованное состояние создается гетерозарядами).

Радиоэлектреты относятся к электретам с гомозарядом. Они получаются при бомбардировке диэлектрика быстрыми частицами (обладающими высокими энергиями). Независимо от первоначальной природы этих частиц (нейтроны, рентгеновские, ультрафиолетовые и гамма-лучи) в диэлектрике под их воздействием активируются электроны, которые заряжают приповерхностный слой и захватываются дефектами структуры.

Т р и б о э л е к т р е т ы возникают при трении двух различных диэлектриков. Таким способом (около 300 лет назад) впервые обнаружили электрические явления, и долгое время трение было практически единственным способом получения электрических зарядов. Теперь ясен механизм трибоэлектричества: два диэлектрика, находящиеся в соприкосновении, обладают разной работой выхода электронов, вследствие чего электроны из диэлектрика с меньшей работой выхода переходят в диэлектрик с большей работой выхода. В результате один из диэлектриков заряжается положительно, а другой — отрицательно.

Механоэлектреты получают при механической деформации некоторых диэлектриков (обычно растяжением полимерных пленок).

6.7. СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В отличие от остаточной поляризации с п о н т а н н а я характеризует термодинамически стабильное состояние диэлектриков полярных классов. Одним из проявлений спонтанной поляризации в кристаллах является пироэлектрическая поляризация, которая в случае первичного («истинного») пироэффекта обусловлена температурным разупорядочением диполей (§ 6.3). Спонтанная поляризация в кристаллах со структурными дефектами может привести также к фотополяризации (§ 6.5). В этом случае она частично экранируется пространственным зарядом, локализованным на дефектах (ловушках). Наиболее интересным образом спонтанная поляризация проявляется в *сегнетоэлектри*ках — веществах, где P_c может изменять направление под воздействием электрического поля.

Таким образом, сегнетоэлектрики представляют собой подкласс пироэлектриков, в которых спонтанно поляризо-



Рис. 6.5. Зависимость поляризованности сегнетоэлектриков от напряженности электрического поля и спонтанной поляризованности от температуры и давления.

ванное состояние является недостаточно устойчивым и поэтому — лабильным (податливым). Это состояние может быть изменено внешними воздействиями — электрическим полем, темлературой, механическим давлением и др. (рис. 6.5). Электрическое поле, практически не изменяя величины P_c , меняет ее направление. Петля диэлектрического гистерезиса является необходимым и достаточным свойством сегнетоэлектрического состояния. Повышение температуры выше критической (T_{κ}) приводит к исчезновению сегнетоэлектричества ($P_c = 0$). Таким же образом влияет и рост давления.

Сегнетоэлектриками можно называть нелинейные пироэлектрики: в отличие от линейных типа турмалина или сульфата лития, в которых никакие электрические поля (вплоть до электрического пробоя) не могут изменить направление спонтанной поляризации. В линейных пироэлектриках величина P_c хотя и уменьшается с ростом температуры, все же не обращается в нуль вплоть до плавления кристаллов.

Возвратимся теперь к таблице, приведенной на рис. 2.2. При отсутствии внешнего электрического поля и какихлибо других воздействий поляризованное состояние может иметь место только в пироэлектриках (сегнетоэлектриках в том числе) и в электретах. Соответственно поляризация называется спонтанной и остаточной. Спонтанная поляризация возможна только в полярных кристаллах, а остаточная может быть получена в любых твердых диэлектриках (даже в кубических кристаллах, так как они всегда содержат дефекты структуры).

В пироэлектриках (в том числе и сегнетоэлектриках) возможны все механизмы поляризации, вызванные неэлектрическими воздействиями (рис. 2.2). В электретах, представляющих собой нецентросимметричные текстуры, и в ацентричных кристаллах возможна пьезополяризация, а в пьезоэлектриках, кроме того, и фотополяризация (оптическое детектирование). Таким образом, наибольшим набором разнообразных поляризационных свойств обладают сегнетоэлектрики.

К тому же именно в сегнетоэлектриках то или иное поляризационное свойство бывает выражено наиболее сильно. Например, рекордно высокие значения пьезоэлектрических модулей наблюдаются в сегнетовой соли и сульфонодиде сурьмы. Наиболее высокие значения пироэлектрических коэффициентов отмечаются также в сегнетоэлектрических кристаллах (триглицинсульфат). Поэтому для тепловых приемников излучения, использующих пироэфект, применяются сегнетоэлектрики (нелинейные пироэлектрики). В пьезотехнике также наиболее широкое применение находят сегнетоэлектрики, в частности твердые растворы Pb (Zr, Ti) O₃. В качестве оптических детекторов (фотопо-

ляризация) в настоящее время используются кристаллы сегнетоэлектрика дигидрофосфата калия, а для записи голограмм опять применяются, главным образом, сегнетоэлектрические кристаллы (ниобата стронция — бария и ниобата лития).

Остановимси на основных физических причинах возникновения сегнетоэлектрических свойств в некоторых ионных кристаллах. Покажем, прежде всего, что для сегнетоэлектриков большое значение имеет ангармонизм в колебаниях атомов и



Рис. 6.6. Ангармонизм и сегнетоэлектричество:

зависимость U (x) с учетом линейиого по деформации вклада Fx, приводящего к спонтаиной деформации x_c. ионов. Используем приведенную в § 4.2 формулу (4.8) — разложение энергии U линейной цепочки ионов в ряд по величине упругих смещений x. Для выявления роли ангармонизма достаточно ограничиться наиболее простым приближением, учитывающим, кроме квадратичного члена разложения энергии с коэффициентом упругости c, первый ангармонизма b > 0. Анализ зависимостей U(x) был проведен для двух случаев: c > 0 и c < 0 (рис. 4.3, 6 и e). Однако рассматривался случай центросимметричного диэлектрика, в то время как полярные сегнетоэлектрические кристаллы, конечно, нецентросимметричны. Поэтому предполагаем, что в § 4.2 анализировались сегнетоэлектрики евше точки Кюри $(T_{\rm K})$ в неполярной (паразлектрической) фазе.

При переходе в спонтанно поляризованное состояние (ниже $T_{\rm K}$) к разложению в ряд U(x) добавляется линейный по величине смещения члени

$$U(x) = \frac{cx^3}{2} + \frac{bx^4}{4} - Fx, \qquad (6.12)$$

где F — напряженность внутреннего (спонтанного) электрического поля.

Графики функции U(x) для случаев c > 0 и c < 0 приводятся на рис. 6.6. Видно, что ниже точки Кюри возникает постоянное смещение x_c , т. е. спонтанная деформация, при которой энергия U(x) минимальна.

Поскольку спонтанно поляризованное состояние при $x = x_c$ является равновесным, то суммарная сила, действующая на систему зарядов в этом состоянии, будет равна нулю:

$$\frac{\partial U}{\partial x}\Big|_{x=x_{\rm c}} = 0; \quad cx_{\rm c} + bx_{\rm c}^3 - F_{\rm c} = 0. \tag{6.13}$$

Спонтанное электрическое поле F_c связано с величиной спонтанной поляризованности коэффициентом Лорентца: $F_c = \beta P_c$. Для линейной цепочки ионов (рис. 6.2, *a*) $P_c = np_c = nqx_c$, где n — концентрация и q — заряд ионов. Подставляя полученное соотношение в (6.13), получаем кубическое уравнение

$$cx_{\rm c} + bx_{\rm c}^3 - nq^2\beta x_{\rm c} = 0,$$
 (6.14)

решения которого следующие:

$$x_1 = 0; \quad x_{2,3} = \pm \sqrt{\frac{nq^2\beta - c}{b}}.$$

Поскольку рассматривается спонтанно поляризованная фаза, то первое решение (x₁) лишено физического смысла. Анализ полученных решений x_{2.3} позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, в кристаллах со слабо выраженным ангармонизмом, где можно положить b = 0, спонтанные смещения ионов невозможны. Следовательно, ангармонизм является одним из определяющих свойств сегнетозлектрических кристаллов. Во-вторых, уравнение (6.13) имеет действительные корни $x_{2,3}$ только при условии $nq^2\beta > c$ (так как b > > 0).

Для интерпретации этого неравенства умножим его левую и правую части на деформацию x:

$$nq^2\beta x > cx. \tag{6.15}$$

188

В правой части неравенства — упругая сила, противодействующая: (при c > 0) возникновению спонтанно поляризованного состояния. Эта сила может быть названа «возвращающей». Следовательно, и в левой части приведенного неравенства выражение $nq^2\beta x$ имеет размерность и смысл силы, которую называют «ведущим» взаимодействием (приводящим к сегнетоэлектричеству). Спонтанная поляризация возникает в тех кристаллах, в которых *ведущее взаимодействие превышает воз*вращающее.

Из (6.15) можно заключить, что сегнетоэлектрическому состоянию в ионных кристаллах способствует высокая плотность *n*, большая

зарядность смещающихся ионов q и повышенный фактор Лорентца β . Отметим, что в одном из наиболее интересных сегнетоэлектриков — титанате бария BaTiO₃ ион титана является четырехвалентным, а фактор Лорентца в пять раз превышает обычное для простых кубических кристаллов значение 1/3 $\varepsilon_{\rm B}$. Последнее обстоятельство обусловлено особой кристаллической структурой титаната бария (типа перовскита — минерала CaTiO₃). В перовскитах, имеющих общую формулу ABO₃, малый по величине ион В окружен кислородным октаэдром (рис. 6.7).

Титанат бария является одним из многих сегнетоэлектрических перовски-



Рис. 6.7. Кристаллическая структура перовскита ABO₈:

ионы В окружены кислородиыми октаэдрами, ионы А расположены между октаэдрами.

тов (экспериментальные характеристики этого кристалла показаны на рис. 12.16). Несколько других кристаллов этого типа перечислены в табл. 6.1. Кроме температуры фазового перехода $T_{\rm K}$, в этой таблице приводятся параметры закона Кюри — Вейсса $\varepsilon \approx C/(T-\Theta)$, ширина запрещенной зоны W_g и температурный коэффициент «мягкой моды» в неполярной (параэлектрической) фазе: $\omega_{TO} = A\sqrt{T-\Theta}$. Наличие такого оптического колебания является отличительной чертой перовскитовых сегнетоэлектриков, которые по природе фазового перехода относятся к сегнетоэлектрикам типа смещения (§ 5.5). Динамические свойства этих кристаллов описаны в § 9.6, а термодинамическая теория фазовых переходов в § 12.2 и 12.4.

• В табл. 6.1 приводятся также параметры нескольких сегнетоэлектриков другого класса — с фазовым переходом типа порядок беспорядок. Их отличает прежде всего меньшее значение постоянной Кюри — Вейсса С и близость величин $T_{\rm K}$ и Θ (фазовый переход в этих кристаллах ближе к модели перехода второго рода, § 12.2).

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризованности этих кристаллов приводится на рис. 12.11 и рассматривается в § 12.4 в связи с термодинамической теорией фазового перехода второго рода. Динамические свойства этих кристаллов отличаются от свойств сегнетоэлектриков с переходом типа смещения и описываются в § 9.5.

Интересным свойством кристаллов с переходом порядок — беспорядок является и з о т о п и ч е с к и й э ф ф е к т — смещение точки Кюри при замене водорода на дейтерий (табл. 6.1). Эта особенность свидетельствует о важной роли водородных связей для большинства сегнетоэлектриков такого типа.

В последние годы обнаружены и исследованы сегнетоэлектрические кристаллы, не содержащие кислорода. К ним относятся главным образом *халькогениды* (табл. 6.1). Эти сегнетоэлектрики отличает низкая ширина запрещениой зоны, т. е. такие кристаллы относятся к сегнетоэлектрикам-полупроводникам. Особенности фазового перехода в них описаны в гл. 12.

В заключение остановимся на особенностях доменной структуры сегнетоэлектриков. В решении уравнения (6.14) два

	Вещество	Рс' мкКл × × см	T _K , K	θ , Κ	<i>С</i> .10—4, К	Wg, sB	А/2л, ГГц. К ^{—1} /з
Сложиые окислы типа перовскита	CaTiO ₃ SrTiO ₃ BaTiO ₃ PbTiO ₃ KNbO ₃ LiNbO ₃		 400 780 685 1500	90 35 388 730 625 	4,5 8,4 12 15 18	3,2 3,2 3,3 3,1 3,4 3,6	170 180 75 90 95 —
Кристаллы с водо- родными связями	Сегнетова соль (СС) Дейтерированная СС ТГС ДТГС КDР DKDP	0,25 0,35 2,8 3,2 4,7 4,8	297 255 308 251 322,7 327,5 123 216	291 257 300 253 322 327 118 207	0,17 0,14 0,28 0,27 0,28 0,31		
Халько- геинды	SbSI SbSBr PbTe	50 10 —	295 95	285 82 —80	23 12 14	1,9 2,2 0,2	

Таблица 6.1. Основные классы сегнетоэлектрических кристаллов и их свойства по данным СВЧ исследований ¹

¹ В полярную фазу CaTiO₃, SrTiO₃ и РbTe не переходят, являясь параэлектриками. Сегнетова соль имеет две точки Кюри.

корня x_{2,3} различаются знаком и свидетельствуют о том, что спонтанная поляризация равновероятно может быть направлена в двух противоположных направлениях. Как правило, в сегнетоэлектриках в одних частях кристалла спонтанная поляризованность направлена в одну сторону, а в других — в другую. Области с одинаково направленной P_0 называются доменами (рис. 6.8).

Образование полидоменной структуры в сегнетоэлектрических кристаллах энергетически выгодно. Монодоменный кристалл, как видно из рис. 6.8, а, создает электрическое поле в окружающем пространстве (как электрет), на что затрачивается некоторая энергия W_1 . Видно, что уже в двухдоменном кристалле энергия внешнего поля будет меньшей (рис. 6.8, б). Таким образом, при образовании полидоменной структуры общая энергия кристалла должна понижаться. Однако при этом возрастает энергия W_2 , которая обусловлена образованием доменных стенок — тонких поверхностей, разделяющих в кристалле области с различно направленной P_c (рис. 6.8, e). В зависимости от температуры, электропроводящих свойств окружающей среды и структурных дефектов устойчивым становится такой средний размер доменов, при котором сумма $W_1 + W_2$ минимальна. Обычно равновесные размеры доменов в сегнетоэлектрических кристаллах составляют от сотых долей до нескольких миллиметров.



Рис. 6.8. Доменная структура сегнетоэлектриков:

а — монодоменный кристалл создает в окружающем пространстве деполяризующее электрическое поле; б — в двухдоменном кристалле внешиее полеуменьшилось; в — структура доменной стенки (ДС), в окрестности которой $P_{\rm C}$ постепению изменяет свое направление на противоположное; в — пироэлектрик, в котором деполяризующее поле экранировано зарядами на поверхности кристалла.

Линейные пироэлектрики с «жесткой» ориентацией спонтаниой поляризованности на домены не разбиваются. Тем не менее, в окружающем пространстве они обычно электрического поля не создают, так как в них спонтанная поляризация экранируется электрическим зарядом, притекающим к поверхности (рис. 6.8, г). При изменении температуры окружающей среды компенсация изменяющейся поляризованности не успевает происходить, что и проявляется как пироэлектрического кристалла обрафект (§ 6.3). Лишь свежие сколы пироэлектрического кристалла образуют электрет (пока снова не наступит электрическая компенсация P_c).

Возможность спонтанного дробления на домены объясняется лабильностью сегнетоэлектрического состояния по сравнению с типично пироэлектрическим. Поэтому сегнетоэлектрики иногда определяют как пироэлектрики, разбивающиеся на домены.

Тем не менее, для технического применения в ряде случаев иеобходимы монодоменные сегнетоэлектрические кристаллы. В частности, они используются в пироэлектрических датчиках температуры, в том числе в тепловых телевизионных трубках (видиконах), преобразующих невидимое инфракрасное изображение предметов в видимое на телевизионном экране. Монодоменную структуру в сегнетоэлектриках создают внешней электрической поляризацией, радиоактивным облучением кристаллов (к которым приложено электрическое поле) или введением специальных примесей, затрудняющих образование и перемещение доменных стенок.

При использовании сегнетоэлектрической керамики в пьезотехнике также необходимо создавать монодоменизированные структуры (иначе макроскопический образец, состоящий из многих кристаллитов и доменов, ориентированных в разных направлениях, пьезоэффекта не дает). Пьезокерамику обычно поляризуют так же, как термоэлектреты нагревом и охлаждением в сильном постоянном электрическом поле. При этом используется температурная зависимость коэрцитивного поля, которое существенно уменьшается с понижением температуры (в точке Кюри $E_{\rm K} = 0$). В нагретой керамике домены ориентируются полем и почти все остаются в этом положении при снижении температуры до рабочей области. Таким образом, пьезокерамика представляет собой *текстуру ориентированных сегнетоэлектрических доменов*. Перегрев пьезокерамики приводит к ее деполяризации (как и в обычных термо-электретах) и утрате ею пьезоэлектрических свойств, потому что упорядочение доменов при высокой температуре нарушается.

Движение доменных стенок под действием электрического поля обусловливает нелииейные и частотные свойства сегнетоэлектриков. Остановимся сначала на нелинейности. Петля диэлектрического гисте-



Рис. 6.9. Температурная зависимость диэлектрических вкладов различных механизмов поляризации сегнетоэлектриков (выше $T_{\rm K}$ демонстрационные кривые близки к свойствам кристалла KDP, а ниже $T_{\rm K}$ — к свойствам кристаллов TГС).

резиса, приведенная на рис. 6.5, *a*, объясняется вынужденной ориентацией всех доменов сначала в одну, а затем в противоположную сторону — в соответствии с направлением электрического поля. Переполяризация сегнетоэлектрика во внешнем поле определяет доменный вклад в диэлектрическую проницаемость: $e_{\rm дом} \sim dP/dE$. Этот вклад (как можно увидеть из рис. 10.2) в сильной мере зависит от напряженности электрического поля, что находит техническое применение (§ 10.2).

Петля диэлектрического гистерезиса характеризует два различных состояния поляризации сегнетоэлектрического кристалла, которые стабильно сохраняются, если коэрцитивное поле достаточно велико. Это свойство иногда используется в *устройствах памяти* цифровых ЭВМ с двоичным кодом информации, а также в других приборах современной электроники. Однако переполяризация сегнетоэлектрических доменов с сохранением достаточно высокой прямоугольности гистерезисной петли возможна с относительно невысокой скоростью (частота всего цикла обычно не может превышать 10⁴...10⁵ Гц). С большей скоростью доменная переполяризация, как правило, не успевает следо-

Диэлек ков тин	ктриче па по	еские вкла рядок — б	ады и у еспоря	карактеристич док при темп	ературо	actoria 290 K	различн	ых мехаии	3MOB I	юляризаі	ЦИИ	
2		№, Гц	φ ⁶ α	√₂, Гц	Δe,	∨₃, Г п	νaς	V4. Fit	Δe	V ₈ , Га	Δ8,	∨ ₆ , Гц
1,5		>1016	4	1012 1013	110	9.10 ⁹	09	105106	30	3.10	500	0,5
2	·	>1016	5	10121013	12	8.1010	3	10*107	40	6.10 ^b	1000	0,5

вать за изменяющимся электрическим полем. Поэтому использование доменной нелинейности сегнетоэлектриков ограничено сравнительно ннэкочастотным диапазоном (§ 10.2).

Частотная зависимость диэлектрической прони. цаемости, типичная для сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа порядок - беспорядок, приведена на рис. 6.9 (частотные свойства сегнетоэлектриков с фазовым переходом смещения ниже Т_к подобны изображенным на рис. 6.9. а выше Т, - описываются в гл. 9).

По мере возрастания частоты от инфракрасного диапазона до оптического дисперсия 8 происходит в нескольких частотных интервалах, которые обычно разделены друг от друга. Вследствие этого низкочастотная проницаемость исследованных кристаллов может рассматриваться как сумма нескольких диэлектрических вкладов $\Delta \varepsilon_i$, обусловленных разными механизмами поляризации. Выше и ниже температуры фазового перехода эти механизмы могут различаться.

В полярной областн таких механизмов шесть (рис. 6 9, $T < T_{\rm K}$). Это, прежде всего, оптический вклад ∆е₁, обусловленный электронной поляризацией, который в сегнетоэлектрнках рассматриваемого типа относительно невелик (табл. 6.2). Изменение ∆е₁ при изменении температуры характеризуется отрицательным температурным коэффициентом $(TK_e < 0)$, так же, как и в обычных ионных кристаллах.

Мало отличается от других ноиных кристаллов и поведение ИК-вклада в диэлектрическую проницаемость Δε₂: величина этого вклада обычно неведика, а его температурная зависимость характеризуется положительным ТК_е. Температурная аномалия е2 в окрестности T_к, как правило, незначительна в отличие от сегнетоэлектриков типа смещения.

Остальные приведенные на рис. 6.9 вклады в диэлектрическую проницаемость (участки 3-6 ниже Тк) характеризуются более низкочастотными механизмами поляризации, тесно связанными с сегнетоэлектричеством. Общим для них является довольно быстрое уменьшение величины $\Delta \varepsilon_i$ по мере удаления от T_{κ} , что может быть приближенно описано законом

7 0-160

Кюри — Вейсса: $\Delta e_j = C_j/(\Theta_j - T)$, где j = 3, 4, 5 (для разных механизмов), Θ_j — температура и C_j — соответствующая постоянная Кюри — Вейсса.

Наименее исследованной является дисперсня Лез, которая происходит в сложном для диэлектрических измерений диапазоне частот. В сегнетовой соли, например, дисперсия Лез при 260...290 К наблюдается на частотах 3...40 ГГц, а в кристаллах ТГС при 280... 320 К на частотах 30... 200 ГГц. Механизм этой дисперсии связан с «выключением» диэлектрического вклада от поляризации упорядочения-разупорядочения полярных групп. Как известно, при иебольших $T_{\rm K} - T$, где вклад Δe_3 велик, спонтанная поляризованность в сегнетоэлектриках типа порядок — беспорядок далеко не достигает своего максимального значения (рис. 6.5). Следовательно, в этих кристаллах содержится значительная концентрация полярных атомных групп с дипольными моментами, иаправленными противоположно Рс в каждом домене. Возникновение этих разупорядоченных групп в полярной фазе инициируется тепловым движением атомов, а исчезновение — внутренним электрическим полем; они появляются и исчезают («мерцают») в объеме кристалла с частотой, зависящей от разности Т_к — Т, которая определяет величину внутреннего поля, пропорционального P_c.

Дисперсионные уравнения для $\Lambda \epsilon_3$ ниже $T_{\rm k}$ должны быть, очевидно, подобны уравнениям, характеризующим процессы упорядочения — разупорядочения выше $T_{\rm k}$, где этот механизм поляризацин является доминирующим (§ 9.5). Но из приведенных выше представлений об этой поляризации можно ожидать, что частота дисперсии $\Lambda \epsilon_3$ в поляриой фазе будет несколько выше, чем в неполярной (при равном удалении от $T_{\rm k}$) из-за внутреннего поля, возникающего вместе со спонтанной поляризацией.

Электромеханический вклад в диэлектрическую проницаемость Δe_4 в одних кристаллах, например, в сегнетовой соли является большим, в других (ТГС) — относительно невелик (табл. 6.2). Дисперсия Δe_4 происходит в виде одного или нескольких диэлектрических резонансов. Как правило, инерционное «зажатие» сегнетоэлектрических кристаллов наблюдается на частотах 10⁴...10⁶ Гц, причем величина Δe_4 и частотный интервал этой дисперсии зависят не только от пьезосвойств кристалла, но также от степени униполярности полидоменных образцов и их размеров, металлических электродов и других случайных факторов. Иногда пьезорезонансы существенно затрудняют исследование дисперсии Δe_5 — механизма, обусловленного осцилляцией доменных стенок.

Область дисперсии Λe_5 в сегнетоэлектриках является наиболее изученной. Этот диэлектрический вклад связан с высокой поляризуемостью доменных стенок, причиной которой одни авторы считают релаксационный, а другие — резонансный механизм поляризации. Экспериментальные данные обычно не могут четко свидетельствовать в пользу одного из этих механизмов, так как дисперсионный спектр оказывается размытым в широком интервале частот из-за различия условий, в которых находятся разные доменные стенки. Следует отметить, что последние эксперименты свидетельствуют о том, что толщина доменных стенок (рис. 6.8, *в*) и в кристаллах ТГС и в сегнетовой соли не мала (по крайней мере, при 290 К). При охлаждении кристалла по мере удаления от точки фазового перехода внутреннее поле в кристаллах возрастает и Λe_5 понижается (рис. 6.9). Возможно, что это обусловлено уменьшением толщины доменных стенок с возрастанием $T_{\rm K} - T$: удельный объем областей с высокой поляризуемостью снижается, что и приводит к уменьшению их вклада в величину диэлектрической проницаемости.

Область 6 на рис. 6.9 соответствует самой ниакочастотной из описываемых здесь дисперсий. Величина Λe_6 , несомненно, связана с доменной структурой кристалла, но в отличие от Λe_5 дисперсия Λe_6 наблюдается в области инфранизких частот. На величину Λe_6 в еще большей степени, чем на Λe_5 , влияют процессы старения, отжига и дефекты кристалла. Более высокочастотные вклады $\Lambda e_{3,2,1}$ от этих обстоятельств практически не зависят.

Два основных механизма переполяризации заключаются в перемещении доменных стенок и в зарождении новых доменов, благоприятно ориентированных к приложениому полю. Считается, что в пропессе «старения» доменные стеики закрепляются в окрестностях дефектов, что приводит к появлению порогового поля, запрещающего этот механизм переполяризации в слабом внешнем поле. Так можио объяснить влияние «старения» и́а величину Ле_в.

В неполяриой фазе (выше $T_{\rm K}$) динамические свойства кристаллов типа порядок — беспорядок ие столь сложиы, как в поляриой. Кроме оптического ($\Delta \varepsilon_1$.) и инфракрасного ($\Delta \varepsilon_2$.) вкладов в диэлектрическую проницаемость, не имеющих особенностей по сравиению с полярной фазой (рис. 6.9), в нецеитросимметричных кристаллах, иапример в сегнетовой соли и KDP, должна происходить дисперсия $\Delta \varepsilon_4$. — электромеханического вклада, величина которого зависнт от температуры:

$$\Delta \varepsilon_{4'}(T) = \frac{C(T_{\kappa} - \Theta)}{(T - T_{\kappa})(T - \Theta)}, \qquad (6.16)$$

где Θ — температура Кюри — Вейсса зажатого кристалла; *С* — постоянная Кюри — Вейсса, практически одинаковая для свободного и для зажатого кристалла (электромеханическое зажатие обычно происходит на частотах 10⁴...10⁷ Гц).

Наиболее интересная область дисперсии выше T_{κ} представлена участком 3'. Дисперсия Δs_3 , характеризует динамику упорядочения разупорядочения полярных атомных групп в кристаллах с фазовым переходом типа порядок — беспорядок. Пунктирными линиями на участке 3' показаи характер изменения в' (7) при различных частотах в области дисперсии. Такие зависимости характеризуются четко выраженным минимумом в' (7) в окрестности фазового перехода. Причины появления этого минимума и его математическое описание рассмотрены в § 9.5.

Резюме. 1. Пьезоэлектрическая поляризация (прямой пьезоэффект) наблюдается в кристаллах и текстурах, имеющих нецентросимметричную структуру.

2. Пироэлектрический эффект характерен для полярных кристаллов, отличительной особенностью которых является наличие спонтанной поляризации. Эффект, обратный пироэлектрическому, называется электрокалорическим.

3. Тепловые, упругие и электрические свойства полярных кристаллов взаимосвязаны. Поэтому тепловые свойства кристаллов зависят от их механического состояния (запрещены или разрешены деформации) и от электрических условий, в которых находится кристалл (разомкнут или короткозамкнут). Точно так же механические свойства полярного кристалла зависят от его электрического состояния, а электрические от того, разрешены или запрещены механические деформации, и от термодинамических условий процесса (адиабатический или изотермический).

4. Электретами называют вещества, в которых искусственно получено поляризованное состояние. Остаточная поляризация в электретах может сохраняться длительное время и создавать в окружающем пространстве постоянное электрическое поле (подобно постоянному магниту).

5. К сегнетоэлектрикам относят кристаллы, обладающие обратимой в электрическом поле спонтанной поляризацией. Это свойство выражается в диэлектрическом гистерезисе.

6. Пьезоэлектрики, сегнетоэлектрики и электреты находят широкое применение в разнообразных устройствах электронной техники.

ГЛАВА 7

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

7.1. ЭЛЕКТРОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В большинстве случаев электрический ток возникает под воздействием электрического поля (как и индуцированная этим полем поляризация). Тем не менее, в кристаллах направленное движение электронов может быть вызвано также градиентом температуры (рис. 2.1).

Проводимость, обусловленная движением электронов во внешнем электрическом поле, может быть обнаружена во всех классах диэлектриков (газах, жидкостях, кристаллах). Однако в слабых электрических полях электронный вклад в общее значение проводимости о, как правило, весьма мал. Дело в том, что электроны, появляющиеся в диэлектриках по разным причинам (§ 2.1, рис. 2.1), своим электрическим полем индуцируют поляризацию в окружающих их нейтральных частицах и задерживаются возникшей поляризацией. В газах и жидкостях электроны обычно «прилипают» к нейтральным молекулам и, образуя заряженные комплексы, перемещаются в электрическом поле вместе с ними. В твердых диэлектриках электроны захватываются дефектами структуры (§ 10.6) или переходят в малоподвижное поляронное состояние.

В сильных электрических полях высокоэнергетичные электроны не могут быть захвачены нейтральными молекулами или кристаллической решеткой, так что вклад электронного тока в общую величину проводимости диэлектриков становится преобладающим, тем более, что в енльных полях происходит генерация новых электронов за счет явления ударной ионизации (электропроводность в сильных электрических полях рассмотрена в главах 10 и 11 в связи с явлениями нелинейной проводимости и электрического пробоя).

В кристаллах с энергетической щелью в спектре электронных состояний (т. е. в полупроводниках и диэлектриках, § 1.5) электронно-дырочная электропроводность описывается зонной теорией и теорией кинетических явлений в веществах. В зоне проводимости большинства диэлектрических кристаллов имеется несколько ветвей энергии, причем в пространстве импульсов образуются так называемые долины. При этом изоэнергетические поверхности даже в кубических кристаллах анизотропны, поэтому эффективная масса электронов (дырок) является тензорной величиной. Это обусловливает также анизотропию проводимости о, времени релаксации т и подвижности и. Правда, в кубических кристаллах долины расположены симметрично, что позволяет усреднить как эффективную массу $m_{\rm эф}$, так и параметры т и о по всем долинам и представить их в виде изотропных величин.

В настоящее время детали спектра электронных состояний достаточно хорошо изучены только в ковалентных кристаллах полупроводников. Для большинства ионных кристаллов-диэлектриков из-за большой ширины энергетической щели (запрещенной зоны), малой величины проводимости и большого электрон-фононного взаимодействия детальная структура электронных спектров неизвестна. Поэтому приведенные ниже рассуждения о природе электронной электропроводности носят приближенный и общий характер и основаны на аналогии с электропроводностью полупроводников.

В случае собственной электронной проводимости (возможной в диэлектриках при повышенных температурах) ток определяется вкладом как электронов, так и дырок. При этом $\sigma = e (nu_n + pu_p)$, где n — концентрация электронов; p — концентрация дырок. Подвижности электронов и дырок зависят от времени их релаксации τ_n и τ_p и эффективной массы:

$$u_n = \frac{e\tau_n}{m_n}; \quad u_p = \frac{e\tau_p}{m_p}. \tag{7.1}$$

В случае *примесной* электронной проводимости (более вероятной в диэлектриках при нормальных и пониженных температурах) обычно учитывается либо электронный, либо дырочный вклад (в зависимости от характера доминирующей примеси).

Значительный интерес представляет т е м п е р а т у рн а я з а в и с и м о с т ь о, которая определяется температурной зависимостью подвижности и концентрации электронов и дырок. Подвижность сравнительно медленно изменяется с температурой. Если преобладающим механизмом торможения носителей заряда является их рассеяние на *акустических* фононах, то снижение подвижности с температурой описывается формулой

$$u = aT^{-s/2}, \tag{7.2}$$

потому что при повышении температуры число фононов растет пропорционально T, а их средняя скорость — пропорционально $T^{1/2}$ (при этом предполагается, что температура достаточно высока, чтобы пренебречь рассеянием носителей заряда на заряженных атомах примесей). Рассеяние электронов (дырок) на *оптических* фононах изменяется с температурой еще медленней: $u = bT^{-1/2}$.

Концентрация носителей заряда, в отличие от их подвижности, характеризуется весьма резкой (экспоненциальной) температурной зависимостью. В случае равновесных носителей при достаточно высоких температурах распределение Ферми — Дирака переходит в классическое распределение Больцмана. Можно показать, что

$$n = 2 \left(2\pi m_n h^{-2} kT \right)^{*/_s} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \qquad (7.3)$$

где W — ширина запрещенной зоны; h — постоянная Планка.

Из (7.2) и (7.3) следует, что температурная зависимость проводимости хорошо аппроксимируется формулой

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right),\tag{7.4}$$

которая в масштабе $\ln \sigma = f(1/T)$ является наклонной прямой $\ln \sigma = \ln A - B/T$ (рис. 7.1, *a*). Иногда на этой прямой наблюдается излом (рис. 7.1, *б*), который обычно объясняется тем, что при низких температурах электропроводность имеет примесный характер, в то время как при высоких температурах преобладает собственная электропроводность.



Рис. 7.1. Температурная зависимость проводимости диэлектриков a - c одиим видом носителей заряда; 6 - c двумя видами, отличающимнся энергней активации; e - проводимость в случае иепрерывиого распределения активационной энергии посителей заряда (стекла, ситаллы).

Однако во многих диэлектриках температурный ход проводимости существенно отличается от описанных выше простых закономерностей. Исследование температурной зависимости дрейфовой подвижности носителей заряда показывает ее отличие от холловской, а главное — указывает на чрезвычайно низкую величину подвижности, которая в сотни и тысячи раз меньше, чем в полупроводниках. Особенности поглощения света и температурной зависимости термо-э. д. с. также свидегельствуют о качественно ином характере электронной проводимости большинства диэлектриков (по сравнению с полупроводниками типа кремния), что трудно объяснить с позиций зонной теории. Причина таких трудностей заключается в том, что электронная проводимость твердых диэлектриков во многих случаях обусловлена перемещением во внешнем электрическом поле поляронов.

7.2. ПОЛЯРОННАЯ (ПРЫЖКОВАЯ) ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В § 1.1 и 2.2 было введено представление о поляроне как о заряженной квазичастице, которая образуется в диэлектриках за счет поляризационной деформации некоторой области кристалла, обусловленной воздействием электрического поля локализованного электрона (или дырки). Размеры полярона определяются величиной искаженной области. Различают поляроны большого радиуса (ПБР), если эта область намного превосходит параметр *а* — размер элементарной ячейки, т. е. $r_n \gg a$, и поляроны малого радиуса (ПМР), если область искажения соизмерима с параметром ячейки, т. е. $r_n \approx a$.

Возникновение поляронов обусловлено электрон-фононным взаимодействием, которое может быть весьма значительным для оптических фононов в ионных кристаллах. При этом нарушается адиабатическое приближение (независимость движения ионных остовов и электронов), лежащее в основе зонной модели твердых тел. Именно поэтому зонная теория не может объяснить низкой подвижности носителей заряда в диэлектриках.

В случае слабого электрон-фононного взаимодействия образуется ПБР, который сравнительно мало изменяет свойства электронов (дырок) проводимости в решетке. Искажения решетки невелики, а область искажений намного превосходит постоянную решетки, так что условия перемещения электронов и дырок в этом случае мало отличаются от движения «свободных» носителей заряда. Тем не менее, вся область искажения решетки следует за движущимся зарядом, что значительно — в десятки раз — снижает подвижность носителей заряда, увеличивая их эффективную массу (7.1). При описании этого явления иногда образно говорят об электроне, «одетом в фононную шубу». Температурная зависимость подвижности для ПБР отличается от формулы (7.2):

$$u_{\Pi BP} = \frac{e\gamma}{2m_{\Pi BP}\omega_0} \left(\exp \frac{\hbar\omega_0}{kT} - 1 \right), \qquad (7.5)$$

где у — константа связи; $m_{\Pi \text{БP}}$ — эффективная масса; ω_0 — частота оптических фононов.

Таким образом, как и в случае «зонных» электронов, подвижность ПБР с ростом температуры падает.

Образование ПМР соответствует случаю сильного электрон-фононного взаимодействия, которое зависит от инфракрасной поляризуемости кристаллической решетки, точнее от параметра $(1/\epsilon_{ont} - 1/\epsilon_{nk})^2$. Поляризация охватывает всего одну-три ячейки, но искажения кристаллической решетки оказываются значительными, а локализация электрона (дырки) происходит в весьма малом объеме и на сравнительно большое время — порядка 10^{-10} с¹.

¹ В квантовой теории соотношение неопределенностей для энергии и времени записывается в виде $\Delta W \Delta t \ge \hbar$. Ширина энергетической зоны в случае «зонного» электрона или дырки оценивается величиной W = 1...5 9В. Следовательно, такой электрон не может быть локали-

Благодаря такой высокой стабильности ПМР их перемещения в кристаллической решетке диэлектрика происходят за счет тепловых флуктуаций. «Прыжок» автолокализованного электрона (дырки) на соседний узел решетки определяется вероятностью того, что на этом узле при тепловых колебаниях решетки будет создан такой же потенци-

ал. Во внешнем электрическом поле тепловые прыжки ПМР приобретают направленность; в диэлектриках возникает прыжковая проводимость. В отличие от высокой подвижности «зонных» электронов, обусловливающих электропроводность металлов и полупроводников типа германия или кремния, подвижность ПМР, во-первых, чрезвычайно мала, а во-вторых, характеризуется максимумом на температурной зависимости (рис. 7.2).



Рис. 7.2. Температурный максимум подвижности поляронов малого радиуса.

Возрастание $u_{\Pi MP}$ с увеличением температуры обусловлено обычными активационными процессами:

$$u_{\Pi MP} = \frac{-ea^2\omega_0}{kT} \exp\left(-\frac{U_a}{kT}\right), \qquad (7.6)$$

где e — заряд; a — постоянная решетки; ω_0 — частота оптических колебаний решетки; U_a — активационный потенциал.

Как и в случае ионной электропроводности (§ 7.3), вероятность тепловых прыжков полярона возрастает с повышением температуры.

Область понижения подвижности ПМР при повышении температуры может быть объяснена температурным возрастанием его эффективной массы. В самом деле, по мере повышения температуры беспорядочное тепловое движение ионов в кристаллической решетке становится все более интенсивным (повышается концентрация фононов). Поэтому за время своей автолокализации полярон «обрастает более тяжелой шубой» (фононным конденсатом), т. е. бо́льшим числом сместившихся из равновесного положения ионов. Повышение эффективной массы снижает подвижность

зован в решетке на время, превышающее 10⁻¹⁵ с, так как при более длительных временах волновые функции электрона «расплываются» по всему кристаллу. Для ПМР ширина зоны составляет примерно 10⁻³ эВ, что и обусловливает возможность длительной автолокализации этой квазичастицы.

полярона (7.1). По температуре максимума *u* (*T*) можно найти активационный потенциал ПМР:

$$T_{\max} = \frac{\hbar\omega_0}{2k} \operatorname{arcsh}^{-1} \left(\frac{2U_a}{\hbar\omega_0} \right).$$

Более точно величину U_a можно найти из экспериментов по поглощению света в диэлектриках с ПМР.

Таким образом, электроны и дырки в большинстве кристаллических диэлектриков оказываются «одетыми в фононные шубы». Возникновение поляронного состояния энергетически выгодно, так как поляризация кристаллической решетки понижает энергию носителей заряда. Поляроны обусловлены электрон-фононным взаимодействием, которым в зонной теории практически пренебрегают. Поэтому зонная теория не объясняет малую подвижность электронов и дырок в диэлектриках (величина $u_{\Pi MP}$ в $10^2 \dots 10^4$ раз меньше по сравнению с полупроводниками).

Низкая величина подвижности и малая концентрация электронов и дырок приводят к малому вкладу электронной проводимости в слабых электрических полях, т. е. в области выполнения закона Ома, когда электрическое поле не может изменить ни концентрации, ни подвижности носителей заряда. Однако в сильных полях роль электронной проводимости резко повышается (гл. 10). За счет энергии электрического поля, прежде всего, может возрасти подвижность носителей заряда, например, при освобождении полем электронов п дырок из связанного (поляронного) состояния. Кроме того, может резко увеличиться и концентрация уже освобожденных электронов в зоне проводимости (и дырок в валентной) вследствие механизмов ударной ионизации и инжекции свободных носителей заряда из электродов.

7.3. ИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В постоянном электрическом поле в случае направленного движения ионов переносится не только электрический заряд, но и часть вещества диэлектрика. По этой причине величина ионного тока должна зависеть от времени, так как концентрация носителей заряда в объеме диэлектрика постепенно уменьшается. Носители отрицательного заряда — анионы — осаждаются и разряжаются в области анода, а носители положительного заряда — катионы — осаждаются в области катода. Определяя количество перенесенного ионами вещества, можно установить, какие именио ионы участвуют в процессе электропроводности в тех или иных диэлектриках.

На рис. 7.3 приведена принципиальная схема эксперимента Тубандта, который является прямым доказательством наличия в веществе ионной проводимости (так же как эксперимент Холла свидетельствует о наличии электронного или дырочного тока). Исследуемый образец твердого диэлектрика предварительно распиливает-

ся на три части, которые плотно пришлифовываются друг к другу. Перед включением в измерительную схему с высокой точностью определяется масса каждой из трех частей образца, причем первая и третья части взвешиваются вместе с металлическими электродами. Затем длительное время и, обычно, при повышенной температуре (когда проводимость больше) через образец пропускаколичество прошедшего электричества. Взвешивание после эксперимента показывает, насколько изменилась масса первой



Рис. 7.3. Прииципиальная схема эксперимента Тубандта по определению чисел переиоса в случае иониой проводимости твердых диэлектриков.

и третьей частей образца. Масса второй (контрольной) части измениться не должна. В случае катионной проводимости увеличивается масса прикатодной части образца за счет уменьшения массы анодной части, в случае анионной проводимости — наоборот. В современной постановке эксперимент Тубандта значительно усложнился, но его основной принцип остался тем же.

Ионный ток в твердых и жидких диэлектриках переносится слабосвязанными заряженными частицами, которые можно рассматривать как примеси. Предположим, что объемная концентрация таких частиц равна n_0 . Для того чтобы перемещаться в диэлектрике; ионы должны преодолевать потенциальные барьеры, т. е. преодолевать силы, связывающие их с соседними частицами. Вероятность того, что при тепловом хаотическом движении частица сможет преодолеть энергетический барьер U и перемещаться в диэлектрике, определяется классической статистикой, т. е. вероятность пропорциональна exp ($-U/\kappa T$).

При расчете величины ионной проводимости можно использовать рассуждения и формулы, которые приводились в § 4.9 при определении поляризуемости ионной тепловой поляризации. В сущности, оба механизма (ионной поляризации и ионной проводимости) обусловлены направляемой электрическим полем диффузией ионов, только величина потенциального барьера, который должен преодолевать ион при участии в электропроводности, почти на порядок выше, чем энергия активации тепловой ионной поляризации.

Среднее число слабосвязанных заряженных частиц, находящихся в единице объема диэлектрика и преодолевающих за секунду потенциальный барьер *U*, при движении в любом произвольно выбранном направлении

$$n = \frac{n_0}{6} \operatorname{v} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \qquad (7.7)$$

где v — частота колебаний ионов в решетке.

В том случае, когда к диэлектрику приложено электрическое поле, вероятность преодоления частицей потенциального барьера изменится на величину $\exp(\Delta U/kT)$, где $\Delta U = \frac{1}{2} q \delta E$, причем q — заряд иона, δ — длина «свободного» пробега, E — напряженность электрического поля (рис. 4.12). Величина $2\Delta U$ представляет собой работу, совершаемую электрическим полем на пути перемещения иона δ . После приложения электрического поля некоторое количество Δn заряженных слабосвязанных ионов (из их общего количества n_0 в единице объема) за единицу времени преодолевают потенциальный барьер и таким образом фактически участвуют в процессе электропроводности. Средняя скорость такого направленного перемещения

$$\vec{v} = \frac{\Delta n}{n_0} \,\delta. \tag{7.8}$$

Поскольку $\sigma = n_0 q \bar{v}$, то определение проводимости сводится к расчету величины Δn . Этот расчет проводится на основе формулы (7.7) и рис. 4.12 в предположении $\Delta U \ll \ll kT$, всегда справедливом в слабых электрических полях (в § 10.5 приводится формула нелинейной проводимости, полученная при нарушении приведенного неравенства). По аналогии с расчетами, выполненными в § 4.9, получим

$$\Delta n = \frac{n_0 q \delta v}{6kT} E \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \tag{7.9}$$

Соотношения (7.8) и (7.9) позволяют найти формулу ионной удельной объемной проводимости

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 v}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \qquad (7.10)$$

позволяющую судить о температурной зависимости ионной проводимости. Так же как и формула электронной проводимости (7.3), соотношение (7.10) характеризует активационный процесс с характеристической энергией U. В логарифмическом масштабе температурная зависимость проводимости соответствует формуле (7.4): $\ln \sigma = \ln A - B/T$. Соответственно рис. 7.1, *а* может быть использован для описания не только электронной, но и ионной проводимостей.

Формула (7.10) была выведена в предположении, что в электропроводности принимает участие только один вид частиц. Однако при низких температурах ионная проводимость обычно обусловлена примесями, а при высоких в величине σ преобладает вклад от движения основных ионов диэлектрика. В общем случае с учетом собственной (высокотемпературной) и примесной (низкотемпературной) проводимостей зависимость σ (T) можно выразить следующей формулой:

$$\sigma = A_1 \exp\left(-\frac{B_1}{T}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{B_2}{T}\right).$$
(7.11)

Поэтому на зависимости $\ln \sigma$ (*T*) должен наблюдаться излом (рис. 7.1, б). Соотношения (7.11) и (7.10) позволяют по экспериментальным данным определить микроскопические параметры ионной проводимости: найти энергию активации как примесей, так и основных ионов (по наклону отрезков прямых на рис. 7.1), а также соответствующую концентрацию носителей заряда (по экстраполяции отрезков прямых на ось ординат).

Экспоненциальный рост ионной проводимости с ростом температуры экспериментально наблюдается как для твердых, так и для жидких диэлектриков и в сущности означает, что при повышении температуры за счет энергии теплового движения резко возрастает вероятность активации примесных или собственных ионов, что приводит к их участию в переносе электрического тока.

В случае ж и д к и х диэлектриков важным фактом, установленным экспериментально, является правило П. И. Вальдена, согласно которому произведение проводимости о на вязкость η не изменяется с температурой в довольно широком интервале:

$$\sigma \eta \approx \text{const.}$$
 (7.12)

Это явление объясняется экспоненциальным понижением вязкости при увеличении температуры: $\eta \sim \exp(U/kT)$, причем параметр U представляет собой ту же энергию

активации, что и при описании электропроводности. Правило Вальдена подтверждает справедливость модели Я. И. Френкеля для жидкости, согласно которой молекулы (атомы или ионы) жидкости бо́льшую часть времени находятся в закрепленном состоянии, образуя с соседними молекулами «ближнее упорядочение», но под влиянием тепловых движений и соударений периодически освобождаются из этого состояния, проходят некоторый путь («свободный пробег»)



Рис. 7.4. Нейтрализационный эффект в силикатных стеклах:

а — зависимость проводимости при 300 К от процентного содержания Na₂O и K₂O в силикатном стекле (SiO₂); б — зависимость проводимости стекла, содержащего 35% суммарной примеси окислов Na₂O и K₂O, от относительного содержания компонентов этих примесей. и вновь закрепляются в подобном окружении. Из такого объяснения логично следует правило Вальдена, так как и электропроводность, и вязкость определяются одними и теми же активационными процессами.

Для т в е р д ы х диэлектриков, обладающих неупорядоченной структурой (стекла, стеклопрослойки в ситаллах и керамике), в связи с ионной электропроводностью следует отметить два интересных и важных для тех-

нического использования диэлектриков явления: эффект подавления и нейтрализационный эффект. В стеклах, ситаллах и керамике в силу технологической необходимости часто имеется значительная концентрация окислов одновалентных (щелочных) металлов. Такие катионы (Li⁺, Na⁺, K⁺ и другие) имеют небольшой радиус и относительно слабо закреплены в структуре. Поэтому они более свободно могут перемещаться в веществе после их тепловой активации, чем двухвалентные ионы, и в основном определяют электропроводность (рис. 7.4, *a*).

В ряде случаев технология стекол и ситаллов допускает частичную или полную замену щелочных окислов щелочноземельными. В этом случае в «рыхлую» структуру стекла внедряются двухвалентные и более тяжелые ионы: Ca²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺ и др. Из связь в слабоупорядоченной структуре оказывается гораздо сильнее, а энергетический барьер активации — выше. В результате проводимость снижается в сотни и тысячи раз, т. е. наблюдается эффект подавления проводимости.

Природа нейтрализационного эффекта сложнее: в этом случае уменьшение проводимости достигается за счет одновременного введения в стекло различных одновалентных катионов. При некоторых соотношениях концентраций эффект понижения проводимости может быть значительным (рис. 7.4, б). Объяснение этого явления может быть дано на основе «кристаллитной» теории строения стекол ¹. Предполагается, что в микрообъемах стекла имеет место «дальнее» упорядочение, т. е. образуются кристаллиты - маленькие кристаллики с регулярной структурой. Различие в ионных радиусах и электронной структуре различных катионов позволяет предполагать, что при определенном соотношении их концентраций строение кристаллитов будет наиболее совершенным. Связь катионов в регулярной структуре должна быть сильнее, а величина проводимости --минимальной (рис. 7.4).

В отличие от кристаллов, в стеклах и ситаллах *резкий* излом температурной зависимости логарифма проводимости обычно не наблюдается (рис. 7.1, в). Вследствие нарушения дальнего порядка в расположении ионов активационные барьеры для разных механизмов проводимости четко не разграничены, а распределены в некотором энергетическом интервале. По этой причине в стеклах и ситаллах трудно определить границу примесной (низкотемпературной) и собственной (высокотемпературной) электропроводностей.

Следует отметить, что как в стеклах, так и в ионных кристаллах при повышенных температурах к ионной проводимости может добавляться электронная. Таким образом, в диэлектриках возможны случаи с м е ш а н н о й п р о в о д и м о с т и.

¹ Нейтрализационный эффект связывают также с катион-электроиным взаимодействием в стеклах. Полагают, что в щелочных стеклах типа Me₂O: 2SiO₂ ионы Me (Li, Na, K) диссоциированы частично, так что часть из иих может перемещаться в иеупорядоченной структуре стекла, а часть — закреплеиа. Особенность электрических свойств таких стекол — и проводимость, и ионная тепловая поляризация — объясияется электроиным обменом путем туниелирования между подвижным катионом и закреплеиным, вследствие чего эффективность ионных перемещений возрастает. В двойных стеклах типа Na — К или Li — К проводимость резко понижается, так как понижается вероятность электроиного обмена между разиоименными ионами.

7.4. МОЛИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

В жидких диэлектриках электропроводность может быть не только ионной или электронной, но и *молионной*. В этом случае носителями заряда являются макроскопические частицы — молионы, которые адсорбируют из жидкого диэлектрика свободные ионы и электроны. Молионы образуются в с у с п е н з и я х (смесях, в которых частицы твердого вещества взвешены в жидкости) или э м у л ь с и я х (когда капельки одной жидкости взвешены в другой). Если диэлектрическая проницаемость дисперсной фазы больше, чем основной, то молионы заряжаются положительно и при включении электрического напряжения перемещаются к катоду. Это явление называют катафорезом. В противоположном случае молионы заряжаются отрицательно, что приводит к анафорезу.

В процессе электрофореза молионы переносят электрические заряды и осаждаются на электродах, при этом жидкий диэлектрик очищается от заряженных примесей и его электропроводность резко снижается. Это явление широко используется в технике. В загрязненном в процессе эксплуатации жидком диэлектрике, например в увлажненном трансформаторном масле, взмучивается тонкодисперсный порошок. Он адсорбирует примесь воды и других веществ и под действием электрического напряжения уносит их в приэлектродную область (электроочистка).

При электрофорезе существенно повышается адгезия диэлектриков к металлу. Этот физический эффект находит применение в технике для покрытия тугоплавких металлов термостойкими диэлектриками (например, окись алюминия наносится на вольфрамовые нити) и в других технологических процессах (покраска металлов).

Основные закономерности молионной электропроводности такие же, как и для ионной. Температурная зависимость молионной проводимости, как и других механизмов переноса электрического тока в диэлектриках, имеет экспоненциальный (активационный) характер. Как и для ионной проводимости, при переносе электрического тока молионами справедлив закон Вальдена: чем больше вязкость жидкости η , тем меньше ее проводимость, причем произведение $\sigma\eta = \text{const.}$

7.5. ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ

В предыдущих параграфах была исследована, главным образом, температурная зависимость проводимости, т. е. σ (*T*). В главах 10 и 11 в связи с нелинейными свойствами диэлектриков и электрическим пробоем будет рассмотрена зависимость проводимости от напряженности электрического поля σ (*E*). В ряде случаев для диэлектриков важна

также и частотная зависимость проводимости $\sigma = \sigma$ (ω).

В соответствии с физической природой носителей заряда, а также в зависимости от свойств того или иного диэлектрика величина о может с ростом частоты как увеличиваться, так и понижаться.

Повышение $\sigma(\omega)$ обусловлено запаздыванием медленных механизмов поляризации. На рис.7.5 приводятся частотные зависимости в широком (10^{-4} ... 10^8 Гц) интервале частот для диэлектриков самой различной кристаллической структуры и химического состава. Общим для всех них является степенной закон изменения $\sigma(\omega)$, установленный А. Иончером:

 $\sigma \sim \omega^n$, 0,7 < n < 1. (7.13)

Такая зависимость свойственна многим механизмам пе-



Рис. 7.5. Частотиая зависимостьпроводимости искоторых диэлектриков при разных механизмах проводимости и температурах (по А. Иоичеру):

1 — ковалентный кристалл кремния при 4,2 К, проводимость которого обусловлена «прыжками» электронов; 2 — ионный кристалл β — Al₂O₃, 77 К; 3 — молекулярный кристалл антрацена, 300 К; 4 — фосфатное стекло P₂O₈—FeO— СаО, 300 К; 5 — моноокнсь кремния, 300 К; 6 — тонкие плеики стеаморфный селен, 300 К; 7 аморфный селен, 300 К; 8 — аморфный As₅S₈, 300 К.

ремещения заряженных частиц в электрическом поле. Ионы и поляроны при своем «прыжковом» движении между состояниями автолокализации, диполи в процессе вращательных качаний между равновесными положениями, разделенными потенциальными барьерами, а также другие заряженные частицы и комплексы, которые под воздействием электрического поля могут перемещаться в диэлектрике в ограниченном пространстве, при повышении частоты электрического поля обусловливают проводимость, частотный ход которой описывается формулой (7.13).

Тепловые движения заряженных частиц, локализация которых определяется набором потенциальных минимумов и барьеров, во внешнем электрическом поле приводят в диэлектрике как к проводимости, так и к поляризации. В области низких частот (ω → 0) преобладают процессы поляризации, потому что пространственное движение заряженных частиц в почти постоянном поле ограничено потенциальными барьерами, дефектами структуры и границами раздела, которые препятствуют полному переносу электрических зарядов от электрода к электроду. По мере повышения частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы не успевают за время четверти периода приложенного напряжения достигнуть мест локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад уже в проводимость. При этом вклад от их движения в поляризацию «выключается», вследствие чего происходит дисперсия є. Большое различие в величине потенциальных барьеров и длины свободного пробега заряженных частиц объясняет непрерывный рост проводимости (и соответствующее снижение є) в очень широком частотном интервале (рис. 7.5).

Остановимся теперь на различных механизмах с н и ж е н и я σ (ω), которое наблюдается, как правило, в высокочастотной области. В быстропеременном электрическом поле начинает сказываться *инерционность* носителей заряда, перемещение которых при достаточно высокой частоте поля становится уже невозможным. Малоподвижные молионы не успевают сместиться в электрическом поле уже на звуковых частотах, вследствие чего электрофорез обычно исследуют и используют при постоянном электрическом напряжении. Ионная проводимость в твердых и жидких диэлектриках практически не может быть обнаружена в диапазоне сверхвысоких частот. Наименее инерционной оказывается электронная проводимость, но в диэлектриках она часто носит поляронный характер и «запаздывает» при более низкой частоте, чем в полупроводниках.

Интересно отметить, что инерционность может быть обнаружена даже в движении электронов проводимости в металлах (о чем уже говорилось в § 1.5 в связи с поляризуемостью ионных остовов в кристаллической решетке металла).

Уравнение движения электронов проводимости в быстропеременном электрическом поле должно учитывать их инерцию (масса *m_n*) и силу «трения» — отношение импульса

 $m_n x$ к времени свободного пробега т:

$$m_n x + m_n x/\tau = -eE_0 \exp(i\omega t).$$

С учетом электрического поля, возникающего при смещении n_0 электронов относительно положительно заряженных иойных остовов ($-n_0 xe/\varepsilon$), получим уравнение *плазменных колебаний:*

$$\ddot{x} + \dot{x}/\tau + \omega_{n\pi}^2 x = 0$$
, (7.14)

где $\omega_{n\pi}^2 = n_0 e^2 / m_n \varepsilon$ — частота колебаний.

В металлах электронный газ высокой концентрации проявляет свою инерцию на частотах 10¹⁵ ... 10¹⁷ Гц и при более высоких частотах уже не успевает следовать за изменением электромагнитного поля. Как отмечалось в § 1.5, в этих условиях можно определить диэлектрическую проницаемость металла, обусловленную смещением связанных



Рис. 7.6. Частотиая зависимость проводимости и плазменного вклада в диэлектрическую проницаемость в окрестиости плазменного резонаиса.

в ионных остовах (неколлективизированных) электронов.

Из приведенных уравнений можно получить формулу частотного изменения проводимости и плазменной диэлектрической проницаемости металла:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}; \qquad (7.15)$$

$$\varepsilon_{\pi\pi}(\omega) = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_{\pi\pi}^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right),$$

где $\sigma(0) = n_0 e^2 \tau / m_n$.

Графики изменения σ (ω) и ε (ω) приведены на рис. 7.6. Частотный ход проводимости напоминает релаксационную дисперсию ε (рис. 4.10): при частоте, равной 1/т, проводимость снижается вдвое, вблизи частоты плазменного резонанса проводимость практически обращается в нуль. Частотный ход $\varepsilon_{пл}$ напоминает резонансную дисперсию ε (рис. 4.8), но только выше собственной частоты осциллятора ω_0 . В самом деле, в проводящих средах (металлах, полупроводниках) ниже частоты плазменного резонанса носители заряда экранируют электрическое поле и фаза их смещения соответствует отрицательному вкладу в диэлектрическую проницаемость, который тем больше, чем выше концентрация носителей заряда и чем ниже частота.

При частоте плазменного резонанса (рис. 7.6) ε (ω) = 0 за счет компенсации отрицательного вклада свободных носителей заряда положительным вкладом от поляризации решетки ионных остовов (ε_{∞}). При более высокой частоте ε (ω) $\rightarrow \varepsilon_{\infty}$. Уместно отметить, что плазменные колебания электронов квантуются, и для их описания вводится еще одна квазичастица — п л а з м о н (§ 1.5), представляющая собой элементарное возбуждение колебаний плазмы.

Из-за малой концентрации носителей заряда в диэлектриках плазменные колебания практически не изучены. В полупроводниках плазмоны приводят к минимальной величине коэффициента отражения электромагнитных волн (формула (8.19) при $\varepsilon = 0$), по которому определяют величину $\omega_{n\pi}$, характеризующую отношение концентрации носителей заряда к эффективной массе (7.14).

Наличие свободных носителей заряда в легированных полупроводниках и диэлектриках понижает их оптический коэффициент преломления *n* на величину

$$\Delta n = -\frac{n_0 \lambda^2 e^2}{8 \pi^2 e_{\rm B} m_{\rm nsb} c^2} , \qquad (7.16)$$

где *с* — скорость и λ — длина световой волны. Отрицательный плазменный вклад в $\varepsilon_{\text{опг}} = n^2$ особенно велик в тех веществах, в которых мала эффективная масса электронов $m_{n_{3}\Phi}$. К таким кристаллам относятся полупроводники типа $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ (например в GaAs $m_{n_{3}\Phi} = 0.08 m_n$).

Эффект плазменного уменьшения ε_{ont} используется в интегральной оптике для получения планарных световодов. Главным условием распространения света в поверхностном слое является повышенное значение *n* в этом слое. Световод представляет собой тонкую (~1 мкм) оптически прозрачную (на рабочей частоте) пленку чистого кристалла, выращенную эпитаксиальным способом на высоколегированной подложке из того же кристалла. В случае GaAs при $\lambda = 1$ мкм и концентрации носителей в подложке $n_0 =$ $= 5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ из (7.16) следует $\Delta n = 0,01$, что вполне достаточно для получения волноводного эффекта.

Резюме. 1. В зависимости от физической природы носителей заряда электропроводность диэлектриков бывает электронной, ионной, поляронной и молионной. Механизм переноса заряда во внешнем поле можно разделить на дрейфовый (электроны, поляроны большого радиуса), прыжковый (поляроны малого радиуса, ионы) и диффузионный (электроны, поляроны, ионы).

2. Величина проводимости диэлектриков зависит как от концентрации, так и от подвижности носителей заряда. Высокая поляризуемость некоторых диэлектриков, с одной стороны, снижает величину проводимости, так как уменьшает подвижность носителей вследствие автолокализации этих носителей, которые «обрастают» связывающими их движение молекулами и частицами (газы, жидкости) или упругими смещениями кристаллической решетки (твердые тела). С другой стороны, большая поляризуемость и высокая диэлектрическая проницаемость ослабляют силы кулоновского взаимодействия заряженных частиц и тем самым повышают вероятность генерации носителей заряда, т. е. приводят к возрастанию их концентрации, а следовательно, к росту проводимости.

3. Проводимость диэлектриков экспоненциально возрастает с повышением температуры. В сильных электрических полях она растет при увеличении напряженности поля и вследствие инерционности носителей заряда на высоких частотах понижается с ростом частоты. В области низких частот вклад в проводимость дает запаздывающая поляризация, вследствие чего о с возрастанием частоты может повышаться.

ГЛАВА 8

ТЕОРИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

8.1. ПОТЕРИ КАК ФИЗИЧЕСКИЙ И ТЕХНИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР ДИЭЛЕКТРИКОВ

Диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая превращается в диэлектрике в тепло. Обычно потери определяют при переменном электрическом напряжении. Разумеется, что приложенное к диэлектрику постоянное электрическое поле также нагревает его (за счет электропроводности). Однако в большинстве случаев величина проводнмости диэлектриков мала даже в сильных полях. Поэтому под действием переменного электрического поля диэлектрик, как правило, нагревается гораздо больше, чем под действием такого же постоянного. Нагревание диэлектриков в переменном элекрическом поле увеличивается с ростом частоты.

Диэлектрические потери являются важным электрофизическим параметром диэлектрика. Величина этих потерь, а также их зависимость от частоты и температуры свидетельствует о тех или иных особенностях механизма поляризации. Диэлектрические потери обычно в значительной степени изменяются при введении различного рода приме-



Рис. 8.1. Временная зависимость плотности тока через диэлектрик. сей. В твердых диэлектриках потери зависят от природы дефектов кристаллической структуры. В зависимости от концентрации примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки и сотни раз, в то время как изменение є может быть сравни тельно небольшим. Таким образом, диэлектрические потери могут служить чувствительным индикатором изменения структуры диэлектрика.

Поляризация диэлектрика в переменном электрическом поле всегда сопровождается диссипацией электрической энергии, так как всякий нестационарный процесс в реальном веществе является всегда в той или иной мере термодинамически необратимым. На некоторых частотах поляризационные потери могут быть очень малы, но все же не равны нулю. При изучении поляризации диэлектриков в гл. 4 основное внимание уделялось различным механизмам возникновения электрического момента в объеме диэлектрика при приложении внешнего электрического поля. Для упрощения понимания этих механизмов рассматривалось, главным образом, стационарное состояние диэлектрика, и поэтому исследовались статические свойства поляризации. Очевидно, что механизмы диэлектрических потерь, возникающих в переменном электрическом поле, могут быть поняты лишь при изучении динамических свойств различных процессов, характеризующих поляризацию диэлектриков. Изучение динамических характеристик поляризационных механизмов гораздо сложнее, чем статических, поскольку необходимо учитывать кинетические свойства молекул и атомов диэлектрика.

Для предварительного анализа различных механизмов диэлектрических потерь целесообразно различать «быстрые»

и сравнительно «медленные» поляризационные процессы, а также электропроводность. С этой целью предположим, что к диэлектрику в некоторый момент времени to приложено электрическое поле E_0 , которое затем остается неизменным. На рис. 8.1 приведена зависимость плотности тока і. протекающего через такой диэлектрик, от времени. В общем случае на такой осциллограмме можно выделить три характерных участка. В момент приложения напряжения происходит резкий скачок электрического тока, обусловленный установлением «быстрых» видов поляризации и зарядкой «геометрической» емкости. Этот пик тока, занимающий очень малый промежуток времени, соответствует участку 1 на кривой i(t). Затем во многих диэлектриках можно наблюдать плавное спадание тока со временем (участок 2). При этом происходит установление более «медленных» видов поляризации. В большинстве случаев можно предполагать, что «быстрые» процессы поляризации представляют собой различные виды упругой, а более «медленные» описываются различными механизмами тепловой поляризации.

Через некоторое время протекающий через диэлектрик ток снижается до неизменной величины, называемой током насыщения. Соответствующий участок обозначен цифрой 3и характеризует электропроводность, которая в диэлектриках обычно очень мала, но всегда имеет конечную величину. Зависимость j(t), описывающая спадание плотности тока при приложении к диэлектрику п о с т о я н н о г о напряжения, может служить основанием для феноменологической классификации диэлектрических потерь при п е р е м е н н о м напряжении.

В неоднородных диэлектриках повышение диэлектрических потерь в сильных электрических полях может свидетельствовать о процессах ионизации в газовых включениях. Изменение (обычно возрастание) потерь со временем под воздействием приложенного электрического поля характеризует электрическое старение диэлектриков (§ 11.6). Следовательно, по величине диэлектрических потерь и их изменению в зависимости от напряжения, времени, температуры можно в ряде случаев оценивать надежность и прогнозировать срок службы электроизоляционных конструкций (§ 10.7).

Диэлектрические потери являются неотъемлемой технической характеристикой диэлектрика. Чем меньше эти потери, тем выше оценивается качество диэлектрика (при
равноценных других параметрах). При этом отрицательная роль диэлектрических потерь в различных случаях проявляется по-разному.

В технике высоких напряжений, например, диэлектрики используются в качестве высоковольтных изоляторов. В этом случае диэлектрические потери как собственно *потери* электрической энергии не имеют значения, так как они в тысячи раз меньше по сравнению с потерями электроэнергии в проводниках и в сердечниках мощных трансформаторов. Однако за счет диэлектрических потерь возможен перегрев самого изолятора, что приводит к тепловому электрическому пробою и разрушению изолятора (§ 11.5). Чем меньше диэлектрические потери, тем меньше вероятность теплового пробоя, выше надежность и лучше качество высоковольтной электрической изоляции.

В радиоэлектронике и автоматике электрические напряжения в схемах обычно невелики и запас электрической прочности изолирующих конструкций и электрических конденсаторов, как правило, является большим. К. п. д. в этом случае меньше всего зависит от потерь в используемых диэлектриках. Но и здесь важно, чтобы диэлектрические потери были невелики и не слишком возрастали при повышении температуры или частоты электрического поля. Диэлектрические потери в элементах, применяемых в электронной технике, могут снизить или изменить важные параметры электрических схем. Например, потери в электрических конденсаторах существенно влияют на добротность резонансных контуров, за счет диэлектрических потерь в изолирующих подложках микросхем могут появиться нежелательные явления в высокоомных электронных цепях.

Если диэлектрики являются активными элементами электрических схем, например, используются в качестве пьезорезонаторов, пьезотрансформаторов, пироэлектрических преобразователей или нелинейных элементов, то прежде всего принимаются во внимание те параметры диэлектриков, которые характеризуют их как преобразователи. Однако и для активных диэлектриков всегда желательно добиваться максимального снижения диэлектрических потерь, так как их основные рабочие параметры и надежность обычно тем выше, чем меньше потери.

Вопрос об уменьшении диэлектрических потерь приобретает важность в связи с миниатюризацией радиоэлектронной аппаратуры. В некоторых случаях плотность элементов в электронных схемах может достигать 10³ ... 10⁵ см³, так что очень важным становится вопрос о снижении тепловыделения в конструкциях. В связи с этим отметим, что для микроэлектроники в принпипе желательно максимальное использование диэлектриков не только как пассивных, но и в качестве активных элементов схем, так как плотность электрического тока в диэлектриках во много раз меньше, чем в полупроводниках.

Таким образом, изучение диэлектрических потерь и их зависимости от дефектов структуры диэлектрика и от различных факторов (температуры, напряженности и частоты электрического поля) представляет значительный интерес для современной техники и физики диэлектриков. Для количественного описания диэлектрических потерь приняты различные макроскопические характеристики. Наиболее часто величина диэлектрических потерь характеризуется тангенсом угла потерь. Используется также представление о комплексной диэлектрической проницаемости, что является особенно удобным для описания зависимости диэлектрических потерь от частоты.

8.2. ТАНГЕНС УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Как известно, потери энергии в электротехнике обычно описываются углом ф. На векторной круговой диаграмме это угол между векторами напряжения и тока (рис. 8.2). Но при описании потерь диэлектриков эта характеристика неудобна, так как угол ф обычно мало отличается от $\pi/2$.

Поэтому диэлектрические потери принято характеризовать углом δ , дополняющим φ до $\pi/2$. Для описания потерь диэлектрика, как правило, используется тангенс угла потерь, который численно равен отношению тока проводимости к току смещения. Так же, как и ε , tg δ является макроскопической характеристикой диэлектрика. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от темпера-



Рис. 8.2. Диаграмма, характеризующая tg δ.

туры, частоты электрического поля и других параметров является такой же важной характеристикой диэлектриков, как и соответствующие зависимости диэлектрической проницаемости. Заметим, что введение tg δ в качестве характеристики потерь имеет физический смысл лишь в переменном синусоидальном электрическом поле. Из рис. 8.2 следует, что

$$tg\,\delta = \frac{j_a}{j_r} \,. \tag{8.1}$$

Реактивная составляющая плотности электрического тока *j*, характеризует ток смещения, обусловленный поляризацией; *j*, опережает по фазе напряженность электрического поля *E* на $\pi/2$. Активная составляющая плотности электри-



Рис. 8.3. Параллельная (а) и последовательная (б) схемы замещения электрического конденсатора с потерями.

ческого тока j_a изменяется синфазно с E и характеризует как электропроводность диэлектрика, так и потери при поляризационных процессах.

В электронных схемах диэлектрик часто используется В качестве электрического конденсатора. Диэлектрические потери приводят к тому, что реальный диэлектрический элемент не может быть описан только одним параметром, например, емкостью конденсатора С, потому что величина С может изменяться с частотой. Тем не менее, при расчетах электронных схем

желательно использовать «идеальные» параметры R, C и L, не содержащие «паразитных» связей и не изменяющиеся с частотой. Поэтому описание диэлектрика с потерями целесообразно представить посредством различных эквивалентных схем, состоящих из набора «идеальных» конденсаторов, резисторов, индуктивностей (если диэлектрик является «активным» элементом схемы, например, электромеханическим преобразователем, то эквивалентная схема может также содержать генераторы тока или генераторы напряжения). При этом резисторы в эквивалентной схеме имитируют диэлектрические потери, конденсаторы характеризуют токи смещения, а индуктивности могут представлять различные резонансные явления, связанные с особенностями поляризации. Такая схема замещения реального диэлектрика идеальными элементами может адекватно представлять данный диэлектрик только при условии совпадения частотных характеристик. Очевидно, что при одной частоте можно выбрать несколько разных схем замещения

диэлектрика с потерями. Но в диапазоне частот выбор схем замещения становится более определенным.

Рассмотрим и рассчитаем простейшие схемы замещения диэлектрика с потерями — параллельное и последовательное соединение конденсатора и резистора.

В случае параллельного соединения C_R и R (рис. 8.3, *a*) при расчетах удобно использовать «треугольник проводимостей»:

$$Y^* = g + ib.$$

Необходимо рассчитать диэлектрическую проницаемость, тангенс угла потерь и удельную мощность потерь p. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = C_R/C_0$, где C_0 — геометрический фактор.

Тангенс угла диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_r} = \frac{1}{\omega C_R R} , \qquad (8.2)$$

а удельная мощность потерь $p = P_a/V$, где V — объем диэлектрика.

Активная мощность

$$P_a = UI \cos \varphi = U^2/R.$$

Выразив R через tg δ , из (8.2) получим

$$P_a = U^2 \omega C_R \operatorname{tg} \delta. \tag{8.3}$$

Это важное соотношение характеризует количество тепла, выделяемое за секунду в электрическом конденсаторе с потерями. Мощность потерь пропорциональна квадрату напряжения и частоте. Учитывая, что для плоского конденсатора U = Ed, V = Sd и $C = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon S/d$, для удельной мощности потерь получим

$$p = E^2 \omega \varepsilon_{\rm B} \varepsilon \, \mathrm{tg} \, \delta. \tag{8.4}$$

Удельная мощность потерь, как видно из полученной формулы, пропорциональна произведению ε tg δ.

В случае последовательного соединения C_r и r (рис. 8.3, δ) при расчетах используем «треугольник сопротивлений»: $Z^* = r + ix_c$. Сначала определим тангенс угла диэлектрических потерь

$$tg\,\delta = r\omega C_r. \tag{8.5}$$

Активная мощность $P_a = U^2 r/Z^2$. Выражая r через tg δ , из (8.5) находим

$$P_a = \frac{U^2 \omega C_r \operatorname{tg} \delta}{(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)} . \tag{8.6}$$

219

Полученное соотношение отличается от формулы (8.3). В то же время очевидно, что тепловыделение (мощность потерь) в реальном диэлектрике не зависит от выбора схемы замещения. Из сравнения формул (8.3) и (8.6) имеем

$$C_r = (1 + \mathrm{tg}^2 \,\delta) \,C_R. \tag{8.7}$$

Таким образом, в последовательной схеме замещения эквивалентная емкость конденсатора оказывается выше, чем в габ 1. 9 параллельной.



Рис. 8.4. Частотная зависимость tg δ для различных схем замещения диэлектрика с потерями.

Следует обратить внимание на то, что параллельная схема замещения описывает свойства такого диэлектрика, в котором tg δ *имень*шается с ростом частоты — в соответствии с формулой (8.2). Этот случай, очевидно, характеризует потери, обусловленные электропроводностью. Напротив, последовательная схема замещения приводит к возрастанию tg δ пропорционально частоте. Соответствующие графики приведены на рис. 8.4, а. где использован полулогарифмический масштаб, обычный для изображения частотных характеристик.

Таким образом, выбор той или иной схемы замещения при описании свойств диэлектрика предопределяется его частотными характеристиками. Во многих диэлектриках имеет место более сложная, чем на рис. 8.4, а частотная зависимость tg δ . Усложняя схему замещения — комбинируя различные соединения C и R, — можно получить практически полное совпадение характеристики схемы замещения и реально наблюдаемой зависимости tg δ (ω). На рис. 8.4, δ показаны простые RC-комбинации, позволяющие описать минимум и максимум частотной характеристики tg δ .

8.3. КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Предположим, что электрический конденсатор, заряд которого Q = CU, подключен к источнику переменного напряжения $U_0 \exp(i\omega t)$ (имеется в виду лишь действительная часть комплексной функции, т. е. $\operatorname{Re} U = U_0 \cos \omega t$). Реактивный ток, протекающий через конденсатор, как известно, опережает напряжение по фазе на $\pi/2$: $I_C = dQ/dt =$ $I_0 \exp [i (\omega t + \pi/2)]$. Через конденсатор может протекать также ток потерь, изменяющийся в фазе с переменным напряжением: $I_g = gU$, где g — активная проводимость. Полный ток

$$I = I_c + I_g = (i\omega C + g) U.$$
 (8.8)

Вследствие сдвига фаз между емкостным током и током потерь целесообразно ввести комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Иногда в литературе можно встретить и иное представление $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, что соответствует другому возможному обозначению переменного напряжения: $U_0 \exp(-i\omega t)$. Очевидно, что обе системы записи комплексной проницаемости равноценны, но в этой книге принята первая из них.

Полный ток, протекающий через электрический конденсатор с потерями, с учетом $C^* = C_0 \varepsilon^*$, определяется следующим образом:

$$I = i\omega C^* U = (i\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') C_0 U.$$
(8.9)

Отношение активного тока к реактивному определяет тангенс угла диэлектрических потерь

tg
$$\delta = \epsilon''/\epsilon'$$

Из сравнения формул (8.8) и (8.9) следует, что ε' характеризует емкостную составляющую тока, а ε'' — активную.

В качестве примера определим є' и є" для параллельной схемы замещения диэлектрика с потерями, приведенной на рис. 8.3, *а*. Полная проводимость

$$Y^* = i\omega\varepsilon^*C_0 = (\varepsilon'' + i\varepsilon')\omega C_0 = \frac{1}{R} + i\omega C_R,$$

отсюда

$$\varepsilon' = C_R/C_0$$
 и $\varepsilon'' = 1/\omega C_0 R.$

Найти компоненты комплексной проницаемости для других схем замещения диэлектриков, описанных в предыдущем разделе, рекомендуется самостоятельно.

Покажем теперь, что величина ε'' имеет физический смысл коэффициента потерь. Пусть процесс поляризации происходит изотермически (§ 3.4). В этом случае $\Delta T = 0$ и внутренняя энергия за период изменения электрического напряжения не изменяется:

$$dU = 0 = dQ + EdD.$$

Следовательно, изменение количества теплоты при поляризации диэлектрика за период приложенного

напряжения

$$\int dQ = -\int E dD.$$

Длительность периода равна $1/v = 2\pi/\omega$, поэтому средние потери в единичном объеме диэлектрика за единицу времени определяются выражением

$$\overline{p} = \frac{\omega}{2\pi} \int_{0}^{\frac{2\pi}{\omega}} E \frac{\partial D}{\partial t} dt.$$
 (8.10)

Предположим сначала, что электрическая поляризация и индукция *успевают* устанавливаться при изменении электрического напряжения и электропроводность отсутствует:

$$E = E_0 \cos \omega t; \quad D = \varepsilon_n \varepsilon' \cos \omega t; \quad \varepsilon'' = 0.$$

В этом случае

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\varepsilon_{\rm B} \varepsilon' \omega E_0 \sin \omega t;$$
$$\overline{v} = \frac{\varepsilon_{\rm B} \varepsilon \omega E_0^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{2\pi} \cos \omega t d (\cos \omega t) = 0$$

Следовательно, если поляризация успевает устанавливаться, то поляризационные диэлектрические потери отсутствуют.

Рассмотрим теперь случай запаздывания установления поляризации, пренебрегая величиной электропроводности:

$$E = E_0 \cos \omega t; \quad D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon' E_0 \cos \omega t + \varepsilon_{\rm B} \varepsilon'' E_0 \sin \omega t$$
$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\varepsilon_{\rm B} \varepsilon' \omega E_0 \sin \omega t + \varepsilon_{\rm B} \varepsilon'' E_0 \cos \omega t.$$

Как уже показано выше, первый член этого выражения не приводит к выделению теплоты в диэлектрике. Поэтому, вычисляя \overline{p} , учитываем лишь член, содержащий ε'' :

$$\overline{p} = \frac{\varepsilon_{\rm B} \varepsilon'' \omega^2 E_0^2}{2\pi} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2 \omega t dt = \frac{1}{2} E_0^2 \omega \varepsilon_{\rm B} \varepsilon''. \quad (8.11)$$

Таким образом, введенная величина $\varepsilon'' = \varepsilon' tg \delta$ действительно характеризует *мощность потерь* — количество теплоты, выделяемое в единице объема диэлектрика за единицу времени. Переходя от амплитудных значений напряженности поля к принятым в электротехнике эффективным $(E_0^2 = 2E)$ и полагая $\varepsilon' = \varepsilon$, из (8.11) получим выражение для количества теплоты, выделяемой в единице объема диэлектрика за 1 с:

$$p = E^2 \omega \varepsilon_{s} \varepsilon \operatorname{tg} \delta. \tag{8.12}$$

Из (8.11) можно сделать также заключение, что для всех диэлектриков и на всех частотах мнимая часть диэлектрической проницаемости положительна:

$$\varepsilon'' > 0.$$

В самом деле, поглощение энергии (диэлектрические потери) всегда сопровождается выделением теплоты, т. е. $\Delta Q > 0$. Это следует из термодинамического закона о возрастании энтропии.

Что же касается знака вещественной части диэлектрической проницаемости є', то он не ограничен какими-либо физическими условиями и может быть различным. В самом деле, в некотором интервале частот величина є' может принимать отрицательные значения (§ 8.6).

В зависимости от скорости изменения электрического поля (а в переменных синусоидальных полях — в зависимости от частоты) те или иные процессы поляризации не успевают полностью устанавливаться. При этом диэлектрическая проницаемость зависит от частоты. Комплексный параметр

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

Изменение с частотой двух составляющих диэлектрической проницаемости є' и є" не может быть независящим друг от друга, поскольку они описывают один и тот же физический процесс — электрическую поляризацию. Для линейных диэлектриков эта зависимость выражается соотношениями Крамерса — Кронига (в математике для комплексно-сопряженной функции подсчет мнимой части по заданной действительной части и наоборот описывается преобразованиями Гильберта).

Соотношения Крамерса — Кронига позволяют по известной частотной зависимости поглощения ε" (Ω) вычислить частотную зависимость диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \varepsilon''(\Omega) \frac{\Omega d\Omega}{\omega^{2} - \Omega^{2}}$$
 (8.13)

и, напротив, по частотной зависимости диэлектрической проницаемости ε' (Ω) аналитически (или численными

методами с помощью ЭВМ) определить частотную зависимость коэффициента потерь:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[\varepsilon'(\Omega) - \varepsilon_{\infty} \right] \frac{\omega d\Omega}{\Omega^{2} - \omega^{2}} . \qquad (8.14)$$

Эти соотношения носят универсальный характер для описания явления дисперсии є и позволяют не только контролировать экспериментальные результаты, но и получить интересные прогнозы о диэлектрических потерях. Например, из (8.13) можно вычислить статическую диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon_0 = \varepsilon'(0) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\Omega) \frac{d\Omega}{\Omega} .$$
(8.15)

Из этой формулы следует, что в диэлектриках с малой разностью $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ поляризационные диэлектрические потери должны быть малы. Если оценивать диэлектрические потери в диапазоне электротехнических и радиотехнических частот (50 ... 10^{11} Гц), то малая величина разности $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} \approx 0$ имеет место для диэлектриков с преимущественно упругой поляризацией. В таких диэлектриках, как показывает эксперимент, величина потерь весьма мала и практически определяется только вкладом проводимости.

Комплексная диэлектрическая проницаемость является важной характеристикой, описывающей электрические свойства диэлектрика. Аналогичный комплексный параметр µ* вводится для описания магнитных свойств. В зависимости от диапазона частот в технике и физике используются и другие комплексные параметры, характеризующие диэлектрик, но они могут быть рассчитаны, если известны ε* и µ*.

Например, в технике сверхвысоких частот для описания распространения электромагнитной волны в линейном диэлектрике обычно вводится комплексная постоянная распространения у*. Эта величина связана с є* и µ* простым соотношением

$$\gamma^* = \alpha + i\beta = i\omega \sqrt{\varepsilon^* \mu^*}, \qquad (8.16)$$

где α — коэффициент затухания; β — фазовая постоянная распространения.

В оптике эдной из важнейших характеристик вещества является комплексный показатель преломления

$$n^* = n - ik,$$

где *n* — показатель преломления; *k* — коэффициент **по**глощения, определяющий затухание электромагнитной волны в веществе.

Поскольку $\mu = 1$,

$$n^* = \sqrt{\varepsilon^*} = \sqrt{\varepsilon' - i\varepsilon''}.$$

Разделение действительной и мнимой части этого выражения дает

$$\varepsilon' = n^2 - k^2; \quad \varepsilon'' = 2nk. \tag{8.17}$$

При исследовании оптических свойств диэлектриков часто используется еще один важный параметр — комплексный коэффициент отражения *r**. Его величина может быть также найдена, если известна комплексная диэлектрическая проницаемость или комплексный показатель преломления:

$$r^* = |r|e^{i\theta} = \frac{n-1-ik}{n+1+ik}$$
 (8.18)

Обычно экспериментальные исследования позволяют определить только квадрат модуля коэффициента отражения $R = |r|^3$, так как фазовые измерения связаны с большими трудностями:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \,. \tag{8.19}$$

Для расчета фазы коэффициента отражения применяется соотношение Крамерса — Кронига.

Таким образом, представление о комплексной диэлектрической проницаемости оказывается весьма полезным, в особенности при высокочастотных исследованиях диэлектриков. Другие комплексные параметры, описывающие распространение электромагнитных волн и являющиеся традиционными для того или иного частотного диапазона, однозначно определяются через ε^* .

8.4. ПОТЕРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Одним из механизмов превращения электрической энергии в тепловую в диэлектриках является электропроводность. Электрический ток обусловлен направленным перемещением свободных (или слабосвязанных) электронов, ионов и молионов, которые приобретают энергию от электрического поля на пути своего свободного пробега и теряют ее (рассеивают) при взаимодействиях с молекулами и атомами диэлектрика, повышая интенсивность их теплового хаотического движения. Очевидно, что электропроводность увеличивает параметры tg δ , ε'' и p, которые в соответствии с (8.1), (8.9) и (8.12) зависят от плотности протекающего через диэлектрик активного тока.

Рассмотрим вычисление этих параметров, характеризующих свойства диэлектрика на переменном электрическом напряжении, по зависимости тока от времени при неизменном напряжении. Общий случай характеристики j (E) диэлектриков на постоянном напряжении уже обсуждался в § 8.1, рис. 8.1. Предположим, что «медленные» процессы поляризации, которые описываются плавным снижением тока на участке 2 кривой j (E), отсутствуют. Тогда плотность тока будет практически мгновенно понижаться до тока насыщения и потери будут зависеть только от электропроводности, а величина диэлектрической проницаемости определяется только «быстрыми» процессами поляризации: $\varepsilon = \varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$.

По определению tg δ равен отношению плотности активного тока к плотности реактивного. В слабых электрических полях выполняется закон Ома, т. е. $j_a = oE$. Плотность реактивиого тока вычислим в предположении, что диэлектрик представляет собой плоский коидеисатор с площадью электродов S и толщииой изоляции d:

$$j_r = J/S = \omega C U/S = \omega \varepsilon_n \varepsilon_\infty E, \qquad (8.20)$$

так, как

$$U = Ed$$
 и $C = \varepsilon_n \varepsilon_\infty S/d$.

Определим теперь таигеис угла потерь и коэффициеит потерь:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{j_{\mathfrak{a}}}{j_{r}} = \frac{\sigma}{\mathfrak{e}_{\mathrm{B}}\mathfrak{e}_{\infty}\omega} ; \quad \mathfrak{e}'' = \frac{\sigma}{\mathfrak{e}_{\mathrm{B}}\omega} . \tag{8.21}$$

Из полученных формул следует, что электропроводность сказывается на величине tg δ и на коэффициенте потерь главным образом в области низких частот: оба эти параметра убывают как $1/\omega$. Свойства диэлектриков с повышенной проводимостью хорошо описываются параллельной схемой замещения (рис. 8.3, *a*), для которой tg δ характернзуется формулой (8.2), аналогичной (8.21).

Удельная мощность потерь при переменном напряжении (8.12) в этом случае сводится к мощности потерь при постоянном напряжении:

$$p = E^2 \omega \varepsilon_{\rm B} \varepsilon \, \text{tg} \, \delta = \sigma E^2.$$

Следовательно, поинжение с ростом частоты ε'' и tg δ ие означает уменьшения тепловыделения за счет электрического поля, так как в формулу для *р* линейно входит частота ω . На рис. 8.5 показаны зависимости рассчитанных пара-

На рис. 8.5 показаны зависимости рассчитанных параметров от частоты и температуры. Диэлектрическая проиицаемость, определяемая в рассматриваемом случае исключительно «быстрыми» процессами поляризации, ие зависит от частоты и мало измеияется с температурой. Параметры

tg δ н ε" поиижаются с частотой, ио мощиость потерь остается постояиной, пока ие иачиет сказываться ииерциоииость иосителей заряда (для электроиов эта ииерциоиность очень мала, ио в случае ионов и особенио молионов запаздывание может проявляться на частотах 10⁶... 10¹⁰ Гц). Температуриая зави-



Рис. 8.5. Частотиая и температуриая зависимость основных параметров диэлектрика, в котором преобладают потери проводимости.

симость tg δ , ε " и *p* характеризуется экспоиеициальным возрастанием, обусловленным ростом проводимости. Следовательно, электропроводиость дает зиачительный вклад в tg δ и ε " при высоких температурах и иизких частотах. При иизких температурах и высоких частотах влиянием электропроводиости иа электрические свойства диэлектриков обычно можно преиебречь. Характеристики, приведенные иа рис. 8.5, типичны при описании диэлектрических свойств полупроводников. На свер хвысоких частотах tg δ полупроводииков, который обусловлен главным образом их проводимостью, обычно становится иастолько иизким, что эти кристаллы могут использоваться в качестве диэлектриков.

8.5. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Обусловлениая тепловым движением поляризация устанавливается со временем сравнительно медленно. Время релаксации зависит от температуры и в иормальных условиях (при 300 K) обычно находится в пределах 10⁻³... 10⁻¹⁰ с. Отметим, что диэлектрики используются в технике, как правило, в диапазоие частот 50...10¹⁰ Гц и как раз в этом диапазоие иаходится собствениая частота молекулярных релаксационных процессов. Следовательно, иежелательные для технического применения диэлектриков частотные и температурные иестабильности є, а также диэлектрические потери в большинстве случаев обусловлены именио тепловой поляризацией. Объемнозарядная поляризация, как еще более медленный механизм, приводит к иестабильности є и потерям на инфранизких частотах, а упругая поляризация в указанном выше частотном диапазоне устанавливается практически мгновенно и на зависимость є' (ω , *T*) и величних є'' практически не влияет.

Так же, как в § 8.4, потери при перемениом напряжении могут быть рассчитаны по функции спадания тока со временем, определенной на постоянном напряжении. Общий случай зависимости j (t) приводился на рис. 8.1. При выводе формул для потерь, обусловленных проводимостью, не были учтены «медленные» процессы поляризации, представленные участком 2. В данном случае рассмотрим именно этот участок из общей зависимости j (t), пренебрегая проводимостью и не учитывая вначале также «быстрые» поляризационные процессы.

Чтобы зависимость i (t) определить аналитически, используем полученные в § 4.8 и 4.9 результаты исследования механизмов поляризации, обусловлениой тепловым движением заряженных частиц. Из (4.52) следует, что если к диэлектрику в момент времени t_0 приложить постоянное электрическое поле E_0 , то изменение поляризации со временем будет описываться выражением

$$P(t) = n_0 \alpha_{\rm T} E_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \qquad (8.22)$$

где $\alpha_{\rm T}$ — поляризуемость электроиной, нонной или дипольной тепловой поляризации; n_0 — концентрация участвующих в поляризации частиц. Время релаксации, как было показано в § 4.8, зависит от температуры:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2\boldsymbol{v}} \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \qquad (8.23)$$

где U — потеициальный барьер, преодолеваемый заряженными частицами при тепловых прыжках; v — частота колебаний частиц; k — постояниая Больцмана.

Выражение (8.22) можио использовать для выяснения закона изменения плотности тока со временем на участке 2 (рис. 8.1). Поскольку поляризованность равна плотности поверхиостиого заряда, а ток представляет собой изменеиие этого заряда во времени, то

$$j_2 = \frac{d\rho_n}{dt} = \frac{dP}{dt} = \frac{n_0 \alpha_T}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) E_0.$$

В этой формуле иидекс 2 используется потому, что рассматривается только второй участок иа кривой j(t), а остальные процессы ие учитываются. Коэффициент $n_0 \alpha_r / \tau$ имеет размерность проводимости и был обозначен (§ 4.7) g. Из (8.22) и (8.23) выясияется физический смысл этого параметра и может быть иайдена его зависимость от температуры и иапряженности электрического поля:

$$g(T, E) = \frac{n_0 \alpha_{\rm T}(T, E)}{\tau(T, E)} . \tag{8.24}$$

Зависимости α_{τ} (*T*, *E*) и τ (*T*, *E*) были установлены при исследовании микромеханизмов поляризации (4.46), (4.47), (4.53) — (4.55). В слабых электрических полях для электронной и нонной поляризаций

$$g(T) = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12kT\tau}$$
 (8.25)

Такой же характер имеет температуриая зависимость g и для дипольной поляризации:

$$g(T) = \frac{n_0 p_0^2}{3kT\tau} \,. \tag{8.26}$$

Из полученных выражений найдем следующий аналитический закон изменения плотности тока со временем в результате установления «медленных» процессов поляризации:

$$j_r = g e^{-t/\tau} E_0.$$
 (8.27)

Используя это выражение, можно решить поставлениую задачу — определить величниу tg δ иа перемениом напряжеини по известной функции спадания тока со временем. Проведя вычисления методом интеграла Дюамеля, получим, что на перемениом напряжении ток будет содержать как реактивиую, так и активиую компоненты (несмотря на то, что омическая проводимость отсутствует):

$$j = j_a + i j_r = \left(\frac{g\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{g\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}\right) E_0 e^{i\omega t}.$$
 (8.28)

Реактивиая составляющая плотиости тока характеризует вклад рассматриваемых процессов «медлениой» поляризации в є. Величииу этого вклада є, можио определить из (8.28) по аиалогии с выводом формулы (8.20):

$$\omega \varepsilon_{\rm B} \varepsilon_{\rm T} = \frac{g\omega \tau}{1+\omega^2 \tau^2}$$
; $\varepsilon_{\rm T} = \frac{g\tau}{\varepsilon_{\rm B}(1+\omega^2 \tau^2)}$.

С учетом «быстрых» процессов поляризации, т. е. величииы ϵ_{∞} , иаходим

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{g\tau/\varepsilon_{B}}{1+\omega^{2}\tau^{2}}$$

Так как для статического случая $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + g\tau / \varepsilon_{\rm B}$, то, используя обозначение ε_0 , получаем следующее выражение для действительной части диэлектрической проинцаемости:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2},$$
 (8.29)

Определим теперь таигеис угла диэлектрических потерь, по-прежиему преиебрегая электропроводностью, ио учитывая всегда имеющие место быстрые процессы поляризации. Известио, что tg δ характеризуется отношением активного тока к реактивному:

$$\operatorname{tg} \delta = j_a/(j_f + j_\infty).$$

Здесь j_a и j_r определяются соотиошением (8.28), а j_{∞} характеризует плотиость реактивиого тока, обусловлениого быстрыми процессами поляризации (8.20). Используя обозиачения ε_0 и ε_{∞} , получим:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(e_0 - e_{\infty}) \, \omega \tau}{e_0 + e_{\infty} \omega^2 \tau^2} ; \qquad (8.30)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \,\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \,. \tag{8.31}$$

Найденные для действительной и миимой части є* выражения (8.29) и (8.31) позволяют получить общую формулу, известиую в литературе как дисперсионная формула Дебая:

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{*}_{\cdot}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{0} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}}{1 + i\boldsymbol{\omega}\tau} \,. \tag{8.32}$$

Ранее в § 4.7 формула Дебая была выведена другим методом. Используем выражения (8.29) — (8.31) для анализа частотиой зависимостие', ε", tg δ и p. Из (8.29) следует, что при инзкой частоте ε' = ε₀, а при высокой — ε' = ε_∞. На частоте ω = 1/т диэлектрический вклад ε_r = ε₀ — ε_∞ синжается вдвое (рис. 8.6). Из формулы (8.31) следует, что $\varepsilon'' = 0$ как на низких (когда $\omega \to 0$), так и на высоких ($\omega \to \infty$) частотах. Легко показать, исследуя $\partial \varepsilon'' / \partial \omega = 0$ н $\partial^2 \varepsilon'' / \partial \omega^2$, что ε'' (ω) имеет максимум на частоте $\omega = 1/\tau$, т. е. тогда, когда вклад $\varepsilon_{\rm T}$ уменьшается с частотой в два раза (рис. 8.6).

Частотиая зависимость tg б также характеризуется максимумом в области релаксационной дисперсии диэлектрической проинцаемости. Исследуя выражение (8.30) на экстремум, получим



Рис. 8.6. Дисперсия диэлектрической проиицаемости в диэлектриках с тепловыми мехаиизмами поляризации.

Средияя мощиость диэлектрических потерь может быть иайдена из выражения, характеризующего активиую составляющую тока:

симальное

личии €0 и €∞.

таигеиса угла потерь

зависит только от ве-

зиачение

$$p = j_a E = \frac{g \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} E^2.$$
 (8.34)

Из этой формулы следует, что на низких частотах, когда релаксационная поляризация успевает установиться во времени, диэлектрические потери практически не проявляются. При $\omega \tau = 1 \ p = \frac{1}{2}gE^2$, на высоких частотах, когда $\omega \tau \gg 1$, потери достигают максимального значения gE^2 и далее не зависят от частоты. Таким образом, хотя релаксационная поляризация запаздывает и уже не дает вклада в величину диэлектрической проинцаемости, удельная мощность потерь релаксационных процессов на высоких частотах остается максимальной (рис. 8.6). Дело в том, что на таких частотах равновесное распределение релаксирующих электронов или нонов не успевает устанавливаться. Поэтому их движение в электрическом поле через потеициальный барьер сказывается на потерях так же, как обыкновенная электропроводность. То же происходит при релаксациоииой поляризации диполей. Если частота иастолько велика, что поляриая молекула ие успевает переориеитироваться, то ие успевает проявляться связь противоположных зарядов в диполе. Вследствие этого его влияние иа потери стаиовится таким же, как влияние двух ионов противоположиого зиака, участвующих в электропроводиости.

Остановимся теперь на температури ой зависимости основных параметров, описывающих тепловую поляризацию в диэлектриках. Для этого необходимо выяснить температурную зависимость коэффициентов, входящих в соотношения (8.29) — (8.31) и (8.34). Используем для этого формулы (8.25), (8.26) и (8.23):

$$g\tau = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12kT} = \frac{K}{T};$$

$$\tau = \frac{1}{2v} \exp \frac{U}{kT} = A \exp \frac{B}{T}.$$

Предполагается, что коэффициенты A, B и K от температуры не вависят. Записывая температурные зависимости ε' и ε'' в явном виде, получим:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{K}{T\left(1 + \omega^{2}A^{2} \exp{\frac{2B}{T}}\right)};$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega KA \exp{\frac{B}{T}}}{T\left(1 + \omega^{2}A^{2} \exp{\frac{2B}{T}}\right)}.$$
(8.35)

Рассмотрим сиачала случай, характерный для больших температур или (и) малых частот, когда $\omega \tau < 1$, т. е. тепловая поляризация успевает устанавливаться со временем. Тогда в знаменателе выражений (8.35) членом $\omega^2 \tau^2$ можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$\varepsilon' \approx \varepsilon_{\infty} + \frac{K}{T}; \quad \varepsilon'' \approx \frac{A_1}{T} \exp \frac{B}{T}.$$
 (8.36)

Из первого выражения видно, что изменение диэлектрической проинцаемости с температурой происходит по так иазываемому закону Кюри (рис. 8.7). Возрастание интеисивности тепловых колебаний атомов, ионов или молекул вещества препятствует упорядочению релаксирующих частиц в электрическом поле, тем самым уменьшая вклад в величину тепловой поляризации. В то же время, как следует из второго выражения, вклад поляризации в величину диэлектрических потерь снижается с температурой быстрее, чем є'. Дело в том, что с ростом температуры уменьшается как время релаксации тепловой поляризации, так и число частиц, фактически участвующих в релаксационном процессе. Остановимся теперь на противоположном случае, когда $\omega \tau > t$. Этот случай характеризуется тем, что процессы тепловой поляризации не успевают развиваться за полупериод изменения электрического поля. Запаздывание поляризации наблюдается на сравиительно высоких частотах или (н) при низких температурах, когда время релаксации велико. На этот раз пренебрегаем единицей по сравиению с величниой $\omega^2 \tau^2$ в знаменателе выражения (8.35). Кроме того, пренебрегаем личейной температуриой зависимостью параметров по сравиению с более резкой экспоненциальной. В результате получаем:

(8.37)

$$\varepsilon' \approx \varepsilon_{\infty} + A_{2} \exp\left(-\frac{2B}{T}\right);$$

 $\varepsilon'' = -\frac{A_{3}}{T} \exp\left(-\frac{B}{T}\right).$

Зависимости (8.37) предопределяют быстрое возрастание как 8', так и 8" в той температуриой области, где тепловая поляризация, вследствие уменьшения времени релаксации, перестает запаздывать иа данной частоте ω , т. е. когда $1/\tau \rightarrow \omega$ (рис. 8.7).

Выполнив полный анализ формул (8.35), можно показать, что температурное изменение комплексной диэлектрической проинцаемости при тепловой поляризации характеризуется несимметричным максимумом на кривой $\varepsilon'(T)$ к почти симметричным максимумом на кривой $\varepsilon''(T)$. Эти максимумы наблюдаются в том случае, когда $\omega \tau = 1$. Следовательно, расположеине релаксационных максимумов в зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ определяется величной ω . Поскольку с ростом температуры время релаксации уменьшается, то *при увеличении частоты максимумы* ε' и ε'' *сдвигаются в сторону более высоких температур* (рис. 8.8).



Рис. 8.7. Температуриая зависимость основных параметров диэлектрика с механизмом поляризации, обусловленным тепловым движением частиц.

На температурной зависимости tg δ также должны наблюдаться максимумы, когда $\omega \tau = \sqrt{\overline{\epsilon_0/\epsilon_{\omega}}}$.Средняя мощность диэлектрических потерь, определяемая соотношением (8.34), соответствению имеет температурный максимум, зависящий от частоты. Семейство температурных характеристик различных параметров в случае релаксационной поляризации приводится на рис. 8.8.

Частотные и температурные зависимости диэлектрической проинцаемости и потерь взаимио связаны друг с другом. При экспериментальных исследованиях во миогих диэлектриках на характер кривых tgô (T) существенио влияет проводимость. Влияние проводимости в особенности заметио при инзких частотах и высоких температурах. На рис. 8.8 приводятся как частотные, так и температурные зависимости е и tg ô для диэлектриков, в которых заметио проявляется ие только тепловая поляризация, ио и электропроводность. Учет потерь, обусловленных проводимостью, в формулах для коэффициента цотерь и тангенса угла диэлектрических потерь можно выполнить, используя соотношения (8.21), (8.30) и (8.31). Экспериментальное исследование зависимостей є (T) и tg δ (T), проведенное на нескольких фиксированных частотах в области релаксации, равно как и исследование частотных характеристик є (ω) и tg δ (ω) при различных температурах, может служить основанием для определения высоты потенциального барьера U, преодолеваемого электронами, ионами или диполями в процессе установления тепловой (прыжковой) поляризации.

В прииципе для такого расчета можио использовать любую пару кривых, приведенных на рис. 8.8. Однако методически наиболее удобно применить для этой цели температурные зависимости tg δ при раз-



Рис. 8.8. Зависимость є и tg δ от температуры и частоты в диэлектриках с тепловой поляризацией и электропроводностью.

личных частотах. Отметим, что частотные исследования параметров диэлектриков более трудоемки по сравнению с температурными. Для измерения ε (ω) и tg δ в широком диапазоне частот требуется набор экспериментальных установок и несколько различных по размерам образцов. Характеристики ε (T) и ε (ω), как правило, не используются при нахождении величины U, поскольку аномалии в температурных вависимостях ε обычно невелики, а частотные зависимости ε подоги.

Для расчета величины U достаточно определить температуры T_i и $T_{\underline{s}}$ на частотах ω_i и ω_i , где имеют место максимумы tg δ . Эти максимумы наблюдаются при условии

$$\omega_1\tau_1=\omega_2\tau_2.$$

Подставляя в это равенство значения т₁ и т₂ (8.23), имеем

$$\exp\left(\frac{U}{kT_1}\right) \exp\left(\frac{U}{kT_2}\right) = \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

откуда получаем для величины потенциального барьера следующее выражение:

$$U = \frac{kT_{1}T_{2}}{T_{2} - T_{1}} \ln \frac{\omega_{2}}{\omega_{1}} .$$
 (8.38)

234

В заключение остановимся на и е л и и е й ны х свойствах диэлектриков, в которых поляризация обусловлена тепловыми прыжками заряженных частии. Приближенный расчет $\varepsilon'(\omega, T, E)$ и $\varepsilon''(\omega, T, E)$ можно сделать по изложениому выше методу расчета $\varepsilon'(\omega, T)$ и $\varepsilon''(\omega, T)$ с учетом зависимости от иапряженности электрического поля времени релаксации (§ 4.8) и зависящей от $\alpha_{\rm T}$ эффективиой проводимости (8.24), (4.47). и (4.54):



Рис. 8.9. Влияние сильного электрического поля на температурную и частотную зависимость в' и в" диэлектрика с тепловой поляризацией.

Предполагаем, что обусловлениая упругой поляризацией величина ε_{∞} мало зависит от T и E, так что этой зависимостью можио пренебречь. Кроме того, так же, как при выводе формул, описывающих температуриую зависимость є' и є" (8.35), вводим параметры A, B и K, ие зависящие от температуры, частоты и напряженности электрического поля. В этом случае для действительной и миимой частей диэлектрической проинцаемости имеем

$$\mathfrak{e}'(\omega, T, E) \approx \mathfrak{e}_{\infty} + \frac{K}{T} \frac{1 - \frac{\omega}{3} E^2}{1 + \omega^2 A^2 (1 - aE^2) \exp \frac{2B}{T}};$$

(8.39)

$$\varepsilon''(\omega, T, E) \approx \omega \frac{K}{T} \frac{A\left(1 - \frac{a}{3}E^2\right) \exp(B/T)}{1 + \omega^2 A^2 (1 - aE^2) \exp\frac{2B}{T}}.$$

Из этих выражений следует, что напряженность электрического поля по-разному влияет на в' и в" в зависимости от диапазона частот и температуры (рис. 8.9).

8.6. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПРИ УПРУГОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

На кривой, представляющей общий случай спадания плотиости электрического тока со временем (рис. 8.1), участок *1* характеризовал установление быстрых процессов

поляризации. По сравиению с «медленными» процессами установление поляризации происходило в этом случае практически мгновению. Вклад быстрых процессов в величину диэлектрической проинцаемости учитывался в уравнениях как ε_{∞} , причем предполагалось, что в весьма широком частотном диапазоне (включая и область сверхвысоких частот) величина ε_{∞} остается неизменной, а диэлектрические потери вызываются или электропроводностью, или медленными процессами поляризации.

Действительно, максимальная величина диэлектрических потерь, обусловленных упругой поляризацией, наблюдается при гораздо более высоких частотах — в инфракрасном или ультрафиолетовом диапазоне электромагнитных воли.

В случае упругой поляризации, когда электрическое поле воздействует на электроны в атоме, ноны в кристалле или жестко связанные диполи, появляется возвращающая сила, пропорциональная смещению частиц из равновесного положения. Очевидио, что экспоиеициальный закои установления поляризации, справедливый для рассмотренных выше релаксационных процессов, здесь иеприменим. Напротив, следует ожидать появления затухающих колебаний частиц, отклонившихся от положения равновесия. Следовательно, дииамические свойства упругой поляризации целесообразио описывать моделью гармоиического осциллятора, учитывая диэлектрические потери введением коэффициента затухания. В случае квазиупругой поляризации, когда существенио проявляется диэлектрическая иелинейность, для описания динамических свойств поляризации и связанных с ией потерь иеобходимо использовать модель аигармоиического осциллятора.

Процесс установления упругой поляризации и модель выиужденных колебаний гармонического осциллятора без учета затухания колебаний уже рассматривались в § 4.6. Теперь в этой модели необходимо учесть рассеяние энергин при колебаниях введением иекоторого коэффициента при x = dx/dt, т. е. предполагая своеобразное «трение» (сила трения, как известио, пропорциональна скорости движения). Приводящие к такому «трению» микроскопические механизмы могут быть разнообразными и весьма сложными. Например, в случае нонной упругой поляризации в кристаллах потери характеризуются энергетическим обменом между оптическими и акустическими модами колебаний кристаллической решетки (оптическими и акустическими фоионами). При этом обмеие электрическая эиергия рассеивается, превращаясь в теплоту.

Поляризующее кристалл электрическое поле действует иа соседиие положительные и отрицательные ионы в противоположиых иаправлениях и возбуждает таким образом поперечиые оптические (поляризационные) колебания. Рассеяние энергии этих колебаний стимулируется различными механизмами. Прежде всего, любые дефекты кристалла (отклоиения структуры кристалла от идеальной в виде дислокаций, граииц зереи, иоииых вакаисий и других малоподвижиых, «статических» деформаций структуры) приводят к так называемому двухфононному взаимодействию - рассеянию оптических фононов на статических полях деформаций. Это далеко ие едииственный механизм потерь. Даже если предположить структуру кристалла идеальной, то и тогда потери возможиы за счет проявления ангармонизма колебаний. В зависимости от конкретной структуры кристалла могут преобладать трехфононные или четырехфононные взаимодействия.

Трехфоноиное взаимодействие возинкает при кубической ангармоничности колебаний. При этом два фонона по одному из двух различных оптических мод колебаний порождают фонои в третьей моде. Обычно поперечная иизкочастотная волна взаимодействует с двумя высокочастотиыми волнами, принадлежащими одной поляризационной ветви. Четырехфононный процесс во многом аналогичен трехфононному.

Эти и подобиые им процессы в осцилляториой модели учитываются введением коэффициента затухания $2\lambda'$. Уравиение движения частицы, обладающей массой *m* и зарядом *q*, в электрическом поле $E = E_0 \exp(i\omega t)$ с учетом затухания имеет вид

$$m\ddot{x} + 2\lambda'\dot{x} + cx = qF_0 \exp(i\omega t).$$

Поле $F_0 \exp(i\omega t)$, действующее на частицу, изменяется с той же частотой, что и среднее макроскопическое поле E, но может значительно отличаться по величиие ($F \approx E$ только в газах). Разделим обе части уравнения на m, обозначая $\lambda = \lambda'/m$:

$$\ddot{x} + 2\lambda \dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{qF_0}{m} \exp(i\omega t). \qquad (8.40)$$

Параметр $\omega_{01}^2 = c/m$ характеризует собствениую частоту осциллятора, если преиебречь трением и найти решение однородного диффереициального уравнения $m\ddot{x} + \omega x = 0$ (§ 4.6). Общее решение иеодиородного дифференциального уравнения (8.40) представляется суммой общего решения однородного уравнения и частного решения иеодиородного уравнения: $x = x_1 + x_2$. Если не рассматривать переходные процессы, а интересоваться только стационарным режимом вынужденных колебаний, то можно ограничиться только частным решением неоднородного уравнения: $x \to x_2$ при $t \to \infty$. Подставляя $x_2 = B \exp(i\omega t)$ в (8.40), получим

$$x = x_2 = \frac{qF_0 \exp(i\omega t)}{m(\omega_{01}^2 - \omega^2 + 2t\lambda\omega)}.$$
 (8.41)

Смещение x заряжениой частицы в электрическом поле в конечном счете определяет поляризованность диэлектрика, если n частиц, находящихся в единице объема, смещаются одинаковым образом: P = nqx. Поэтому уравнение (8.40) может быть переписано и для поляризованности:

$$\ddot{P} + 2\lambda \dot{P} + \omega_{01}^2 P = \frac{nq^2}{m} F_0 e^{i\omega t}.$$
(8.42)

Чтобы перейти от действующего значения поля *F* к величиие среднего макроскопического поля *E*, используем приближение Лорентца (§ 5.2), удовлетворительно описывающее связь *F* и *E* для диэлектриков, ие содержащих постоянных электрических диполей (или даже при наличии диполей, когда их концентрация сравинтельно иевелика):

$$F = F_{\text{nop}} = E + P/3\varepsilon_{\text{B}}.$$

В результате уравиение (8.42) изменится следующим образом:

$$\dot{P}+2\lambda\dot{P}+\left(\omega_{01}^{2}-\frac{nq^{2}}{3m\epsilon_{B}}\right)P=\frac{nq^{2}}{m}E_{0}e^{i\omega t}.$$

Учет влияиия поляризации среды приводит к поиижению собствениой частоты колебаний частиц, участвующих в упругой поляризации. В связи с изменением частоты введем обозиачение

$$\omega_0^2 = \omega_{01}^2 - \frac{nq^2}{3me_{\rm B}} \,. \tag{8.43}$$

С учетом этого обозиачения решаем уравнение для поляризации так же, как и для смещения *x*, учитывая только стационарный случай:

$$P = \frac{\frac{nq^2}{m}E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega} . \tag{8.44}$$

Эта формула показывает, что в перемениом электрическом поле $E = E_0 \exp(i\omega t)$ поляризованиость изменяется с той же частотой, но является к о м п л е к с и о й величиной, отставая по фазе от напряженности электрического поля: $P = P_0 \exp[i(\omega t - \psi)]$. Фазовый сдвиг практически равен иулю на низких частотах, но быстро возрастает до $\pi/2$ при $\omega \rightarrow \omega_0$. Таким образом, на высоких частотах поляризованность не успевает устанавливаться, что приводит к дисперсии ε .

Наличие «коэффициеита трения» λ приводит к диэлектрическим потерям. Диэлектрическая проницаемость, как и поляризация, является комплексиой величиной. Из формулы (8.44) можно получить выражение для ε*, используя соотношение (3.6), характеризующее связь микроскопических и макроскопических параметров при поляризации диэлектриков:

$$\varepsilon^* = 1 + \frac{nq^2}{\varepsilon_{\mathrm{B}}m\left(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\lambda\omega\right)}$$

Применим введениюе в § 4.6 понятие о диэлектрической силе осциллятора: $\varepsilon_q = nq^2/\varepsilon_{\rm B}m\omega_0^2$. Предположим также, что в диэлектрике имеют место различиые процессы упругой поляризации, обусловленные, например, смещением валеитных электронов, различными модами колебаний ионов и т. п. При этом процесс упругой поляризации описывается различными осцилляторами, число которых равно k. Для характеристики затухания k-го осциллятора введем относительную величину $\Gamma_k = 2\lambda_k/\omega_{0k}$. В итоге формула дисперсии диэлектрической проинцаемости примет следующий вид:

$$e^* - 1 = \sum_{k} \frac{\mathbf{e}_{qk}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_{0k}}\right)^2 + i\Gamma_k \frac{\omega}{\omega_{0k}}}.$$
 (8.45)

Выделим из этой суммы вклад электронной поляризации $\varepsilon_{9,n} = \varepsilon_{\text{опт}}$ и обозначим его ε_{∞} . Тогда для инфракрасной поляризации дисперсия ε описывается следующим выражением:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_T}\right)^2 + i\Gamma \frac{\omega}{\omega_T}}, \quad (8.46)$$

где ω_T — поперечиая оптическая частота; Γ — отиосительное затухание (разность ε_0 — ε_∞ характеризует диэлектрическую силу осциллятора). Это уравиение, которое обычно называют уравнением Друде — Лорентца, описывает резонансный спектр дисперсии є.

Переходя к анализу частотной зависимости є' и є", в уравнении (8.46) нужно разделить действительную и минмую части комплексной диэлектрической проинцаемости:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty})\left(1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{T}^{2}}\right)}{\left(1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{T}^{2}}\right) + \Gamma^{2} \frac{\omega^{2}}{\omega_{T}^{2}}};$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty})\Gamma\frac{\omega}{\omega_{T}}}{\left(1 - \frac{\omega^{2}}{\omega_{T}^{2}}\right)^{2} + \Gamma\frac{\omega^{2}}{\omega_{T}^{2}}}.$$
(8.47)

Для упрощения анализа полученных соотношений предположим сначала, что затухание невелико, тогда

$$\varepsilon'(\omega) \approx \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2};$$

$$\varepsilon''(\omega) \approx \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \omega \Gamma \omega_T^3}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2}.$$
(8.48)

Из полученных формул видио, что $\varepsilon''(\omega) > 0$ при любом значении частоты, в то время как величина $\varepsilon'(\omega)$ может быть как положительной, так и отрицательной. Действительно, коэффициент потерь ε'' , характеризующий выделение тепла в диэлектрике за счет диссипации электрической энергии, должен быть всегда положительным согласно второму закону термодинамики (§ 8.3).

Соотиошения (8.48) показывают, что в частотиом диапазоие $\omega < \omega_T \epsilon'$ и ϵ'' возрастают при увеличении частоты и в окрестности $\omega \approx \omega_T$ достигают максимума. В дальнейшем частотиая зависимость ϵ' и ϵ'' различиа.

Величина $\varepsilon'(\omega)$ после достижения максимального значения при $\omega = \omega_1$ резко понижается и при частоте $\omega = \omega_2$ достигает минимальной величины (рис. 8.10, *a* и *б*). Затем, как видио из (8.48) и (8.47), в частотиом диапазоне $\omega > \omega_T$ величина $\varepsilon'(\omega)$ постепению увеличивается с частотой и при $\omega \to \infty \varepsilon'(\omega) \to \varepsilon_{\infty}$. Исследуя экстремумы функцин $\varepsilon'(\omega)$, в выражении (8.47) для частот, определяющих положение

максимума и минимума $\varepsilon'(\omega)$, можно получить

$$\omega_{1,2} = \omega_T \sqrt{1 \mp \Gamma}. \qquad (8.49)$$

В частиом случае малого затухания, т. е. при $\Gamma \ll 1$,

$$\omega_{1,2} \approx \omega_T \left(1 \mp \Gamma/2\right) = \omega_T \mp \lambda. \tag{8.50}$$

Максимальные и минимальные значения диэлектрической проницаемости на частотах ω_1 и ω_2 соответственио равны:



Рис. 8.10. Резонансный дисперсионный спектр (цифрами показаны характерные точки частотных зависимостей в' (а и б) н в" (в)).

Характеризуя особениости частотиой зависимости є' (ω), следует также отметить, что когда частота изменения электрического поля ω равиа собствениой частоте осциллятора ω_{Γ} , вклад в величииу є', как видио из формулы (8.47), обращается в иуль. На рис. 8.10 частота, при которой є' = ε_{∞} , обозначена ω_3 . Очевидио, что $\omega_3 = \omega_{\Gamma}$. На рис. 8.10, *а* и *б* показаны два варианта частотиой зависимости є'. Может оказаться, что в некотором диапазоне частот $\omega_4 < \omega < \omega_5$ є' (ω) < 0. Этому случаю способствуют большая диэлектрическая сила осциллятора и малое затухание колебаний. Характериые точки ω_4 и ω_5 , в которых кривая є' (ω) пересекает ось абсцисс, определяются из уравнения (8.47):

$$\omega_4 \approx \omega_T \sqrt{1 + \Gamma^2/2}; \quad \omega_5 \approx \omega_T \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} - \Gamma^2/2}.$$
 (8.51)

Исследуем теперь зависимость $\varepsilon''(\omega)$. Как показано на рис. 8.10, ε , в этом случае наблюдается максимум на частоте ω_6 в окрестиости резонаисной дисперсии диэлектрической проинцаемости. Когда затухание мало, $\varepsilon''(\omega)$ проще представить приближениой формулой (8.48). В этом случае легко показать, что $\omega_6 \approx \omega_\Gamma = \omega_3$. При анализе любого дисперсионного спектра важной характеристикой является так

называемая ширина спектральной линии, которая иепосредственно характеризует затухание колебаний. Этот параметр равен разности частот на уровие $\varepsilon''_{max}/2$. В случае небольшого затухания $\varepsilon''_{max} \approx (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\Gamma$, так что ширина определяется относительным затуханием:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \Gamma. \tag{8.52}$$

При экспериментальном исследовании диэлектрических спектров, как правило, определяется частотная зависимость коэффициента потерь ε'' . Частота ω_6 , на которой наблюдается максимум ε'' , и ширина кривой $\varepsilon''(\omega)$ дают возможность определить важные параметры осцилляторной модели ω_T и Γ . Но приведенные выше расчетные соотношения справедливы лишь в случае $\Gamma \ll 1$.

Аиализ точиой формулы (8.47) показывает, что в действительности частота максимума є и и ж е собственной частоты осциллятора, причем при большом затухании это различие может оказаться существенным:

$$\omega_{6} \approx \omega_{T} \left(1 - \Gamma^{2}/6\right);$$

$$\varepsilon_{\max}^{'} \approx \frac{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}}{\Gamma \left(1 - \Gamma^{2}/6\right)}.$$
(8.53)

Эти соотношения также являются приближенными и в случае высокого затухания могут привести к погрешиости в определении ω_T . Поэтому при большом затухании колебаний для анализа дисперсионных спектров нужно использовать другие экспериментально определяемые параметры (гл. 9).

Величина таигенса угла диэлектрических потерь легко определяется из соотношений (8.47) с учетом tg $\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$. Однако tg δ не может служить удобной характеристикой при анализе резонансной дисперсии: величина tg δ , так же как и ε' , может изменять зиак, кроме того, даже в случае малой диэлектрической силы эквивалентного осциллятора, максимум tg δ значительно смещен в сторону более высоких частот по сравнению с ω_T . Поэтому для интерпретации резонансных спектров использовать понятие тангенса диэлектрических потерь ие целесообразио. Приведенные выше формулы (8.47) позволяют оценить вклад в величину tg δ процессов инфракрасной дисперсии в диапазоне сверхвысоких радиочастот. Полагая $\omega \ll \omega_T$, для этого вклада получим следующее выражение:

$$\operatorname{tg} \delta \approx \Gamma \frac{\omega}{\omega_T} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0} \,.$$

Частоту эквивалентного осциллятора при обработке экспериментальных данных о резонансной дисперсин є удобно определять по максимуму эффективной «проводимости», используя связь σ и є", установленную соотношеинем (8.21):

$$\sigma = \varepsilon_{a} \varepsilon'' \omega.$$

Подставляя в это выражение є" из (8.47) и исследуя полученное выражение на экстремум, можно показать, что в случае резонансной дисперсии частота максимума эффективной «проводимости» при любой величине затухания соответствует частоте эквивалентного осциллятора, описывающегоэту дисперсию.

В предыдущем параграфе при изучении релаксационных спектров дисперсии є много виимания уделялось изменению этих спектров с температурой. В данном случае различные простые модели упругой поляризации, исследованные в гл. 4 и использованные здесь для получения соотношений (8.45) и (8.46), не дают оснований для проведения детального анализа температурной зависимости резонансных потерь. Тем не менее очевидно, что диэлектрические потери, обусловленные упругой поляризацией, от температуры зависят. В ионных кристаллах, например, такая зависимость обусловлена рассеянием поляризационных фононов на дефектах структуры или на других фононах. Некоторые из этих механизмов потерь рассматриваются в следующей главе.

8.7. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ НЕОДНОРОДНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ОБЪЕМНОРАЗРЯДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Неоднородным называется днэлектрик, который состоит из различных по электрическим свойствам областей. Техиические диэлектрики в большиистве случаев являются исоднородными В особенности это характерио для инзкочастотной изоляции, которая обычно состоит из двух или нескольких компонентов. Весьма распространена, например, слоистая изоляция: миканиты (слюда, пропитаниая лаком), лакоткаии, полимерные пленки и т. д. К неоднородным диэлектрикам относится керамика и ситаллы В технике сверхвысоких частот используют также пористые неоднородные диэлектрики — пенопласты и пенокерамику.

Теоретическое исследование иеоднородных диэлектриков сводится к расчету эффективиой диэлектрической проницаемости $\epsilon_{s\phi}$ и эффективного тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta_{s\phi}$. Эти чараметры вводятся потому, что размер иеоднородностей больше «физически бесконечно малого объема» — сферы Лорентца (§ 3.3 и 5.2) — и каждую область можно описывать своей вел ичиной в и tg δ . Рассмотрим иесколько примеров расчета параметров иеоднородных диэлектрическо.

Два параллельных слоя различных диэлектриков (рис. 8.11, *a*). Предполагаются известными \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , tg δ_1 и tg δ_2 , а также площади слоев S_1 и S_2 . Определим $\mathbf{e}_{3\phi}$ и tg $\delta_{3\phi}$. Очевидио, что величина эквивалентной емкости $C_3 = C_1 + C_2$. Соответственио диэлектрическая проницаемость

$$\mathbf{\varepsilon}_{\mathbf{9}\mathbf{\varphi}} = \frac{\mathbf{\varepsilon}_1 S_1 + \mathbf{\varepsilon}_2 S_2}{S_1 + S_2} \ . \tag{8.54}$$

Схема замещения (рис. 8.11, *a*) рассчитывается аналогично параллельной схеме замещения однослойного диэлектрика с потерями, приведенной на рис. 8.3, *a*.

Эффективный тангенс угла диэлектрических потерь

$$\operatorname{tg} \,\delta_{\mathrm{s}\Phi} = \frac{C_1 \operatorname{tg} \,\delta_1 + C_2 \operatorname{tg} \,\delta_2}{C_1 + C_2} \,. \tag{8.55}$$



Рис. 8.11. Представление неоднородного диэлектрика в виде параллельно (а) и последовательно (б) соединенных слоев различных диэлектриков.

Распределени ые параллельные слои. В иеодиородиом диэлектрике, состоящем из двух компонентов, слои могут быть распределены произвольно, ио расположены так же, как на рис. 8.11, а. При этом должиа быть известна относительная концентрация компонент x₁ и x₂. Данный случай обобщает предыдущий. Очевидцо, что

$$\varepsilon_{\mathbf{9}\mathbf{\phi}} = x_1 \varepsilon_1 + x_2 \varepsilon_2. \tag{8.56}$$

Для величины tg б_{аф} при параллельном соединении слоев получим

$$\operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{s}\mathfrak{p}} = x_1 \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_{\mathfrak{s}\mathfrak{p}}} \operatorname{tg} \delta_1 + x_2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_{\mathfrak{s}\mathfrak{p}}} \operatorname{tg} \delta_2. \tag{8.57}$$

Два последовательных слоя различных диэлектриков. Известны \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 , tg δ_1 и tg δ_2 , d₁ и d₂. Площади слоев одинаковы: $S_1 = S_2 = S$. Очевидио, что в случае малых потерь значение эквивалентной емкости

$$C_{9} = \frac{C_{1}C_{2}}{C_{1} + C_{2}} . \tag{8.58}$$

Это позволяет определить для того же случая величииу эффективной диэлектрической проинцаемости

$$e_{9\phi} = \frac{e_1 e_2 (d_1 + d_2)}{e_1 d_2 + e_2 d_1} \,. \tag{8.59}$$

244

Используем приведенную на рис. 8.11, 6 схему замещения для вычисления tg δ_{3d} . Расчет выполияется аналогично случаю двух слоев:

$$\operatorname{tg} \delta_{3\Phi} = \frac{C_2 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2\right) \operatorname{tg} \delta_1 + C_1 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1\right) \operatorname{tg} \delta_2}{C_1 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_1\right) + C_2 \left(1 + \operatorname{tg}^2 \delta_2\right)} \quad . \quad (8.60)$$

Формулы (8.58) и (8.60) можио использовать для расчета емкости и tg $\delta_{3\Phi}$ двух коидеисаторов, соединенных последовательно. Предполагая потери малыми, формулу (8.60) можио упростить: при tg $\delta_1 \ll 1$ и tg $\delta_2 \ll \ll 1$ получим

$$\lg \delta_{s\phi} \approx \frac{C_2 \lg \delta_1 + C_1 \lg \delta_2}{C_1 + C_2} . \tag{8.61}$$

Распределенные последовательные слои диэлектриков. Рассмотрим обобщение предыдущего случая. Объемиую концентрацию первой и второй компоненты по-прежиему обозначим x₁ и x₂. Величину тангенса угла потерь при этом можно определить на основании (8.60)

$$\operatorname{tg}\,\delta_{\mathrm{s}\Phi} = \frac{\varepsilon_{1}x_{2}\left(1 + \operatorname{tg}^{2}\delta_{1}\right)\operatorname{tg}\,\delta_{2} + \varepsilon_{2}x_{1}\left(1 + \operatorname{tg}^{2}\delta_{2}\right)\operatorname{tg}\,\delta_{1}}{\varepsilon_{1}x_{2}\left(1 + \operatorname{tg}^{2}\delta_{1}\right) + \varepsilon_{2}x_{1}\left(1 + \operatorname{tg}^{2}\delta_{2}\right)} \,. \tag{8.62}$$

Эффективиая диэлектрическая проинцаемость

$$\epsilon_{9\Phi} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (1 + tg^3 \,\delta_1) (1 + tg^3 \,\delta_2)}{(1 + tg^3 \,\delta_{9\Phi}) \left[x_1 \epsilon_2 (1 + tg^2 \,\delta_1) + x_2 \epsilon_1 (1 + tg^3 \,\delta_2) \right]} . (8.63)$$

В случае малых диэлектрических потерь выражение (8.63) упрощается:

$$e_{3\Phi} \approx \frac{e_1 e_2}{x_1 e_2 + x_2 e_1}$$

Сложное распределение неоднородностей в макроскопически неоднородных диэлектриках. Диэлектрическая проинцаемость в этом случае рассчитывается по формулам для смесей. Физические свойства смесей различиы, различны и методы расчета $e_{3\Phi}$, которые весьма приближениы. Совпадение теоретического расчета с экспериментальными данными обычно тем лучше, чем меньше различаются параметры компонентов.

Наиболее простой случай — двухкомпонентные смеси. Обычно известны диэлектрическая проинцаемость и потери, а также объемная концентрация компонентов, иужно определить $\mathfrak{s}_{\mathfrak{s}\mathfrak{o}}$ и tg $\delta_{\mathfrak{s}\mathfrak{o}}$ смесн. Но иногда задача ставится иначе: требуется найти в и tg δ одного из компонент по известным параметрам смеси и второго комгонента.

Для расчета электрических параметров смесей наиболее часто используется логарифмическая формула Лихтенекера

$$\lg \mathfrak{e}_{\mathfrak{s}\mathfrak{h}} = \mathfrak{x}_1 \, \lg \mathfrak{e}_1 + \mathfrak{x}_2 \, \lg \mathfrak{e}_2. \tag{8.64}$$

Отметим, что формулы для µ_{эф} и σ_{эф} смесей аналогичны.

Если формулу (8.64) применить к комплексиой диэлектрической проинцаемости, то можно показать ее справедливость и для тангенса угла потерь:

$$\lg (\operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{s} \phi}) = x_1 \lg (\operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{l}}) + x_2 (\lg \delta_{\mathfrak{s}}).$$
 (8.65)

245

Для матричной смеси, в которой некоторый «основной», сплошной диэлектрик с проинцаемостью е₀ содержит «взвешенные» частицы примеси с в_{пр}, используется формула Максвелла — Вагиера

$$\mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{s}\Phi} = \mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{0}} \frac{2\mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{0}} + \mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{np}} + 2y \left(\mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{0}} - \mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{np}}\right)}{2\mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{0}} + \mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{np}} - y \left(\mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{0}} - \mathbf{\varepsilon}_{\mathsf{np}}\right)} , \qquad (8.66)$$

где *у* — отиосительная объемная концентрация примесиого компонента. На основании этой формулы (предполагая ее справедливость для в*) можно проводить также расчет диэлектрических потерь.

Все полученные расчетные соотношения не предусматривают частотной зависимости диэлектрической проинцаемости и потерь неодно-



Рис. 8.12. Эквивалентные схемы замещения неоднородного диэлектрика с объемнозарядной (миграционной) поляризацией в случае одного (а) и нескольких (б) времен релаксации. родных диэлектриков. В то же время в таких диэлектриках возникает обьемиозарядная (миграционная) поляризация, обусловлеиная накоплением электрических зарядов на границах раздела неодиородностей. Поэтому все приведеиные выше расчетные соотношения для $\varepsilon_{3\Phi}$ и tg $\delta_{3\Phi}$ справедливы лишь в сравнительно высокочастотной области,

когда миграционная поляризация уже не успевает устанавливаться. Частотная зависимость $\mathbf{s}_{s\phi}$ и tg $\delta_{s\phi}$ в случае объемнозарядной поляризации заслуживает более детального рассмотрения.

В неоднородных диэлектриках, кроме уже рассмотренных механизмов тепловой и упругой поляризаций, возможно появление электрического момента единицы объема за счет накопления зарядов на границах неоднородностей. Эта поляризация в ряде случаев играет большую роль как для специального изменения свойств тех или иных диэлектриков, так и для контроля иадежности электроизоляционных конструкций.

Простейшая схема замещения неоднородного диэлектрика, учитывающая процессы объемнозарядной поляризации, приведена на рис. 8.12, *а*.

Чтобы исследовать частотную зависимость потерь, желательно перейти от параметров C_{∞} , C_a , r и R к макроскопическим параметрам диэлектрика $\epsilon_{9\phi}^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (tg $\delta_{9\phi} = \epsilon''/\epsilon'$), что позволяет, во-первых, описать зависимость диэлектрической проинцаемости ие только от частоты, ио и от температуры и иапряжениости поля, а во-вторых,сделать определенный шаг в иаправлении установления связи макроскопических и микроскопических параметров, описывающих иеоднородный диэлектрик.

Если преиебречь электропроводностью ($R \rightarrow \infty$), то схема замещения иеоднородного диэлектрика значительно упростится. Переходный процесс для части схемы rC_a (спадание напряжения U_a на емкости C_a при замыкании цели) описывается уравнением

$$rC_a \frac{dU_a}{dt} + U_a = 0,$$

решением которого является выражение $U_a = U_0 \exp(-t/\tau_a)$, где $\tau_a = rC_a$. Полная проводимость для упрощенной схемы

$$Y^* = i\omega \left(C_{\infty} + \frac{C_a}{1 + i\omega\tau_a} \right).$$

Разделим действительную и миимую части:

$$Y^* = \frac{\omega^2 \tau_a C_a}{1 + \omega^2 \tau_a^2} + i\omega \left(C_{\infty} + \frac{C_a}{1 + \omega^2 \tau_a^2} \right).$$
(8.67)

Сравним (8.67) с известным выражением для проводимости конденсатора:

$$Y^* = (\varepsilon'' + i\varepsilon') \,\,\omega C_0, \tag{8.68}$$

где C₀ — геометрический фактор, связывающий величииу в с размерами коидеисатора.

Из (8.67) и (8.68) получим

$$\varepsilon_{\mathbf{s}\phi}^{\prime} = \frac{C_{\infty}}{C_{0}} + \frac{C_{a}}{C_{0}} \frac{1}{1+\omega^{2}\tau_{a}^{2}};$$

$$\tilde{\varepsilon_{\mathbf{s}\phi}} = \frac{C_{a}}{C_{0}} \frac{\omega\tau_{a}}{1+\omega^{2}\tau_{a}^{2}}.$$
(8.69)

Для приведенных формул определим ε_0 (при $\omega \to 0$) и ε_{∞} ($\omega \to \infty$):

$$\varepsilon_0 = \frac{C_\infty + C_a}{C_0}; \quad \varepsilon_\infty = \frac{C_\infty}{C_0}.$$

Теперь равеиства (8.69) можио преобразовать в обычные уравнения Дебая, описывающие частотную зависимость є и є для диэлектриков с тепловой поляризацией при одиом времени релаксации:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}_{9\Phi}} &= \mathbf{e}_{\infty} + \frac{\mathbf{e}_{0} - \mathbf{e}_{\infty}}{1 + \omega^{2} \tau_{a}^{2}};\\ \hat{\mathbf{e}_{9\Phi}} &= \frac{(\mathbf{e}_{0} - \mathbf{e}_{\infty}) \, \omega \tau_{a}}{1 + \omega^{2} \tau_{a}^{2}}. \end{aligned}$$

Таким образом, частотная зависимость в и потерь неоднородного диэлектрика, в котором проявляется миграционная поляризация, при отсутствии проводимости ($R \rightarrow \infty$) не отличается от классического дебаевского релаксационного спектра.

Рассмотрим теперь о бщую с х е му (рис. 8.12, *a*), не пренебрегая проводимостью. С учетом $rC_a = \tau_a$, получим

$$Y^* = \frac{1}{R} + i\omega \left(C_{\infty} + \frac{C_a}{1 + i\omega\tau} \right).$$

Разделяя действительную и миимую части этого выражения и выполнив преобразования, аналогичные предыдущему случаю, имеем

$$e_{g\phi} = e_{\infty} + \frac{e_0 - e_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2};$$

247

$$\varepsilon_{9\Phi}^{*} = \frac{(\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^{2}\tau^{2}} + \frac{\sigma}{\varepsilon_{B}\omega}; \qquad (8.70)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{9\Phi} = \frac{(\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}\omega^{2}\tau^{2}} + \frac{\sigma(1 + \omega^{2}\tau^{2})}{\varepsilon_{B}\omega(\varepsilon_{0} + \varepsilon_{\infty}\omega^{2}\tau^{2})},$$

где σ — проводимость, учитываемая на схеме замещения параметром R. Таким образом, модель неоднородного диэлектрика, представленную на рис. 8. 12, а, можно считать достаточно универсальной. Затруднение, связаниое с тем, что релаксационный спектр дисперсии $\mathbf{s}_{s\phi}$, как правило, является более размытым, чем на рис. 8.6, преодолевается включением в схему замещения нескольких ячеек rC_a , описывающих абсорбционные свойства диэлектрика (рис. 8.12, б). Благодаря этому можио учесть несколько времен релаксации и объяснить размытие спектра $\mathbf{e}_{a\phi}^{*}$ ($\boldsymbol{\omega}$) в диапазоне частот (§ 9.2).

Резюме. 1. Диэлектрические потери представляют собой ту часть электрической энергии, которая переходит в теплоту. Для количественного описания диэлектрических потерь используются следующие параметры: тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta$, коэффициент потерь $\varepsilon tg \delta$ и удельная мощность потерь p.

2. Диэлектрик с потерями можно описать идеализированной электрической схемой замещения, состоящей из постоянных параметров C, R и L. При этом важнейшим условием является согласование частотных характеристик схемы замещения с частотной зависимостью параметров реального диэлектрика.

3. Частотная и температурная зависимость диэлектрических потерь определяется особенностями физических механизмов, обусловливающих диссипацию электрической энергии в диэлектрике. Основными из этих механизмов являются проводимость, а также запаздывание тепловой и упругой поляризаций.

4. Частотную зависимость диэлектрического поглощения удобно описывать комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$. В соответствии с соотношениями Крамерса — Кронига, запаздывание поляризации приводит не только к частотному максимуму потерь, но и к дисперсии ε . В случае тепловой поляризации частотная зависимость ε^* описывается релаксационным уравнением Дебая, а для упругой поляризации — резонансным уравнением дисперсии Друде — Лорентца.

глава 9

ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

9.1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Под дисперсией диэлектрической проницаемости ¹ будем понимать ее зависимость от частоты электрического поля $\varepsilon = \varepsilon$ (ω). Этот термин заимствован из оптики, где дисперсией принято называть частотную зависимость коэффициента преломления n = n (ω). В физике твердого тела дисперсией обычно называют зависимость энергии квазичастицы $W = \hbar \omega$ от квазиимпульса $p = \hbar k$. В оптической и инфракрасной области спектра зависимость W(p)сводится к описанию дисперсии волн уравнениями вида ω (k), которые выражают зависимость фазовой скорости волны от частоты, что соответствует в конечном счете зависимости ε (ω), т. е. дисперсии диэлектрической проницаемости.

Важным свойством диэлектрической дисперсии следует считать выполнение соотношений Крамерса — Кронига, связывающих частотную зависимость действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости (8.13) и (8.14).

Любое дисперсионное уравнение $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ должно подчиняться соотношениям Крамерса — Кронига. Таким образом, изменения $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ всегда взаимообусловлены.

В широком диапазоне частот и по различным кристаллографическим направлениям обычно наблюдаются несколько областей дисперсии є, которые образуют диэлектрический спектр (рис. 9.1).

Исследование диэлектрических спектров является одним из важных физических методов изучения свойств диэлектриков. Частотная зависимость в дает возможность не только

¹ Под дисперсией в общем смысле слова можно понимать изменение отклика системы (среды) при изменяющейся частоте возмущения этой системы. Для диэлектрической среды частотио-изменяющимся «возмущением» является электрическое поле $E(\omega)$, а «откликом» — поляризация во внешием поле, характеризующаяся индукцией $D(\omega)$. Изменение функции отклика с частотой является дисперсией диэлектрической проинцаемости $\varepsilon(\omega)$, так как $D = \varepsilon_{\rm B}\varepsilon E$. Точно так же для магиетиков дисперсия характеризуется изменением магиитиой проинцаемости с частотой: $\mu = \mu(\omega)$.

составить качественное суждение о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации и потерь в том или ином веществе, но и получить количественные данные о характеристических частотах (Ω_k) и диэлектрических вкладах ($\Delta \varepsilon_k$) этих механизмов. Исследование диэлектрических



Рис. 9.1. Диэлектрический спектр триглициисульфата — частотная за. висимость ε_{11} (кристаллофизическая ось $a \sin \beta$), ε_{22} (ось b) и ε_{33} (ось c).

спектров в температурном интервале, т. е. ε^* (ω , T), позволяет определить температурную зависимость характеристических частот и других параметров различных механизмов поляризации. В ряде случаев значительный интерес представляет также исследование влияния напряженности электрического поля на свойства диэлектрика в области дисперсии ε , т. е. исследуется сложный комплекс зависимостей ε^* (ω , T, E).

В качестве примера на рис. 9.1 приводится диэлектрический спектр сегнетоэлектрического кристалла — тригли цинсульфата, исследованный при температуре 300 К в слабых электрических полях. Этот кристалл относится к полярной точечной группе 2 моноклинной системы, поэтому на рис. 9.1 приводятся есе три главных значения тензора диэлектрической проницаемости: ε_{11} , ε_{22} , ε_{33} . Видно, что в диапазоне частот 1 ... 10^{13} Гц наблюдается несколько областей дисперсии диэлектрической проницаемости. В особенности интересен спектр ε_{22} (ω), характеризующий диэлектрические свойства в направлении полярной оси второго порядка, т. е. вдоль сегнетоэлектрической оси.

Чтобы провести такое подробное исследование диэлектрического спектра, нужно выполнить диэлектрические измерения в весьма широком диапазоне частот, пспользуя различные (иногда довольно сложные) экспериментальные методы и установки. При этом расчет є' и є" является простым только в случае сравнительно низкочастотных измерений (0, 1 ... $3 \cdot 10^8$ Гц), когда можно использовать представление об электрической емкости конденсатора с диэлектриком, обладающим потерями. В сверхвысокочастотном ($3 \cdot 10^8 \dots 10^{11}$ Гц), инфракрасном ($10^{12} \dots 10^{14}$ Гц) и в граничном для них субмиллиметровом диапазоне ($10^{11} \dots \dots 10^{12}$ Гц) для получения из экспериментальных данных информации о є' и є" пеобходимо выполнять достаточно сложные расчеты, при проведении которых часто используются вычислительные машипы.

Дисперсия є характеризуется различными параметрами, определяемыми из экспериментальных данных. Дисперсионной частотой называется такая, при которой наблюдается максимум є" (ω). Ширину спектра определяют по разности частот, при которой этот максимум снижается вдвое. Глубиной дисперсии є можно называть относительный вклад в величину ε_0 того механизма поляризации, который «выключается» в процессе дисперсии, т. е. параметр (ε_0 — — ε_∞)/ ε_0 , где ε_∞ — диэлектрическая проницаемость после окончания данной дисперсии.

Математические закономерности, описывающие изменения ε^* (ω), были установлены в гл. 8 исходя из простых модельных представлений о физических процессах, происходящих в диэлектриках при приложении к ним переменного синусоидального поля. Различают *релаксационную* дисперсию ε , когда $\partial \varepsilon'/\partial \omega < 0$ и ε'' имеет пологий максимум, и *резонансную*, когда $\partial \varepsilon'/\partial \omega$ изменяет знак и ε'' имеет острый максимум. Простейшими уравнениями, описывающими два вида дисперсии, являются соответственно уравнения Дебая (8.32) и уравнение Друде — Лорентца (8.46). Для анализа
этих выражений их целесообразно видоизменить, введя «нормированные» по величине диэлектрического вклада обозначения:

$$\boldsymbol{\xi}^* = \boldsymbol{\xi}' - \boldsymbol{i}\boldsymbol{\xi}'' = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}^* - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}}{\boldsymbol{\varepsilon}_0 - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}}; \qquad (9.1)$$

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + i\omega\tau_0 = 1 + i\frac{\omega}{\Omega_0};$$
 (9.2)

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + i\Gamma \frac{\omega}{[\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$$
 (9.3)

Как уравнение Дебая (9.2), так и уравнение Друде — Лорентца (9.3) удовлетворяют соотношениям Крамерса — Кронига. Если в диэлектрике в исследуемом диапазоне частот нет ни релаксационной, ни резонансной дисперсии, то ε' (ω) остается постоянной величиной, а ε'' (ω) определяется удельной проводимостью о и снижается с ростом частоты:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_{\rm B}}$$
 (9.3*a*)

Последнее уравнение не является дисперсионным, хотя и описывает зависимость ε^* (ω). Если величина σ не зависит от частоты, то электропроводность не может изменить вклада в действительную часть $\varepsilon = \varepsilon'$.

Таким образом, с теоретической точки зрения имеется три основные частотные зависимости ε^* (ω): (9.2), (9.3) и (9.3а). Однако при экспериментальных исследованиях диэлектриков иногда нельзя установить столь определенные закономерности. Прежде всего, возможны случаи, когда при уверенном наблюдении дисперсии є в некотором диапазоне частот все же нельзя четко определить, какой моделью — резонансной или релаксационной — нужно пользоваться. Эта неопределенность может быть вызвана не только особенностями поляризации исследуемого вещества, но и неизбежными погрешностями измерений є' и є". В некоторых экспериментах релаксационные и резонансные (с высоким затуханием) спектры могут оказаться настолько близкими, что относительная погрешность измерения є' и є" 10 ... 20% в области дисперсии уже затрудняет выбор той или иной модели поляризации.

Кроме того, часто диэлектрическая проницаемость и потери в малой степени изменяются с частотой в весьма широком диапазоне частот. Это может означать, что тепловая или объемнозарядная поляризация в реальных диэлектриках приводит к гораздо более пологому, «размытому» дисперсионному спектру, чем можно было бы ожидать нэ рассмотрения моделей поляризации (гл. 4). Следовательно, при описании частотных свойств реальных диэлектриков не всегда можно использовать простые дисперсионные уравнения (9.2) и (9.3).

Во многих случаях приближение теории к эксперименту может быть сделано за счет предположения о *распределении* в некотором диапазоне частот собственных частот р е л а к с а т о р о в (представляющих релаксационные процессы) или о с ц и л л я т о р о в (описывающих резонансные процессы). Очевидно, что любое распределение приводит к расширению области дисперсии є, т. е. характеризует *размытые спектры*. В таких спектрах существенно изменяются параметры, характеризующие дисперсию є: увеличивается ширина спектра, понижается максимум диэлектрических потерь, может измениться также средняя частота дисперсии. Обе теоретические модели — Дебая и Лорентца, приводящие соответственно к релаксационной и к резонансной дисперсии є, могут быть преобразованы для описания размытых диэлектрических спектров.

9.2. РАЗМЫТЫЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ СПЕКТР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАТОРОВ ПО ЧАСТОТАМ

Определим основные параметры релаксационного спектра, описываемого уравнением (9.2). Разделяя действительную и мнимую части ξ^* , имеем

$$\xi' = \frac{1}{1+z^2}; \quad \xi'' = \frac{z}{1+z^2}; \quad z = \omega \tau.$$
 (9.4)

Дисперсионная частота Ω согласно определению характеризуется максимальной величиной поглощения. Из выражений (9.4) находим, что условия максимума $\xi''(z) (\partial \xi'' / \partial z = 0 \text{ н } \partial^2 \xi'' / \partial z^2 < 0)$ соответствуют z = 1, т. е. $\Omega = 1/\tau$, причем $\xi''_{max} = 0.5$.

Ширина спектра характеризуется параметром $\Delta \omega / \Omega$, где $\Delta \omega = \omega_2 - \omega_1$. Частоты ω_1 и ω_2 определяются при $\xi'' = 0.5 \xi_{max}^{"} = 0.25$. Из уравнения

$$\frac{z}{1+z^2}=0,25$$

находим $z_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}$. Тогда ширина дебаевского спектра

$$\frac{\Delta\omega}{\Omega} = 2\sqrt[7]{3} \approx 3.5. \tag{9.5}$$

Описывающее релаксационный спектр дисперсии є уравнение Дебая обладает интересной особенностью: в прямоугольных координатах оно представляет собой уравнение окружности

$$(\xi' - 0,5)^2 + (\xi'')^2 = (0,5)^2.$$
 (9.6)

Это обстоятельство впервые было отмечено в работах К. Коула и Р. Коула. Диаграммы Коул — Коула приведены как для нормированных по величине диэлектрического вклада координат ξ' и ξ" (рис. 9.2, *a*), так и для обычных координат



Рис. 9.2. Диаграммы Коул — Коула:

ε' и ε" (рис. 9.2, б). Когда дисперсия ε хорошо описывается уравнением Дебая, экспериментальные данные «ложатся» на полуокружность. Если исследования проведены не во всем необходимом диапазоне частот, то диаграмма Коул — Коула позволяет сделать соответствующие аппроксимации.

Однако во многих случаях эксперимент свидетельствует о том, что спектр дисперсии ε размыт и экспериментальные данные о дисперсии не соответствуют полуокружности в координатах $\varepsilon' - i\varepsilon''$.

Это может означать, что в диэлектриках имеются частицы, обладающие различным временем релаксации. Очевидно, что в этих случаях спектры дисперсии в должны быть шире (более размыты), чем в случае одинакового времени релаксации т для всех частиц. Расширение дисперсионного спект-

а — для уравнения Дебая в нормированных координатах; б — для уравнения Дебая в обычных координатах; в — дуги окружности, характеризующие уравнение Коул — Коула при различных а; г — к определению а.

ра может возникать и вследствие взаимодействия релаксирующих частиц.

Для описания дисперсии є тех диэлектриков, в которых спектр является размытым, К. Коул и Р. Коул предложили эмпирическое уравнение, которое приводится здесь в нормированных значениях §*:

$$(\xi^*)^{-1} = 1 + (i\omega_0\tau)^{1-\alpha},$$
 (9.7)

где τ₀ — некоторое среднее время релаксации; α — параметр, характеризующий распределение времен релаксации (может быть найден из экспериментальных данных).

Из сравнения формул (9.7) и (9.2) видно, что случай $\alpha = 0$ соответствует уравнению Дебая. Разделяя действительную и мнимую части ξ^* в (9.7), можно показать, что спектр дисперсии ε , описываемый уравнением Коул — Коула, является более размытым по сравнению со спектром, описываемым уравнением Дебая. Максимум поглощения в этом случае ниже, чем в дебаевском:

$$\xi_{\max}^{''} = 0.5 \cos \frac{\pi \alpha}{2} \left(1 + \sin \frac{\pi \alpha}{2} \right)^{-1}$$
 (9.8)

Относительная ширина спектра $\Delta\omega/\Omega$ оценивается по разности частот $\omega_2 - \omega_1$, при которых $\xi_{max}^{"}$ снижается в два раза. Для конкретной оценки можно положить $\alpha = 0.5$. Используя приведенную выше формулу, можно вычислить, что относительная ширина спектра Коул — Коула в этом случае $\Delta\omega/\Omega \approx 27$, т. е. почти в 8 раз больше ширины дебаевского спектра (9.5).

Можно показать, что на плоскости $i\xi'' - \xi'$ уравнение Коул — Коула так же, как и уравнение Дебая, описывает полуокружность, центр которой смещен вниз по оси ξ'' на 0,5 tg $\frac{\pi\alpha}{2}$, а радиус определяется выражением R = 0,5 $\cos^{-1} \frac{\pi\alpha}{2}$. В случае $\alpha = 0$ центр окружности не смещается и R = 0,5, т. е. дисперсия є становится дебаевской (рис. 9.2, *e*).

Из полученных соотношений следует, что параметр а определяет угол между осью §' и радиусом окружности, как показано на рис. 9.2. Параметр распределения а является эмпирическим и не имеет определенного молекулярного обоснования. Тем не менее, метод Коул — Коула часто используется, так как позволяет контролировать правильность экспериментальных данных. Времена релаксации сгруппированы симметрично относительно среднего времени. Как и в случае дебаевской полуокружности, дуга окружности позволяет экстраполировать є* в той области частот, в которой измерения по тем или иным причинам выполнить затруднительно. Недостатком уравнения (9.7) является то обстоятельство, что оно не было получено из какойлибо физической модели, предполагающей тот или иной вид распределения релаксаторов по частотам.

Известны и используются также другие — как эмпирические, так и модельные — решения задачи о том, как распределение или взаимодействие релаксаторов влияет на спектр дисперсии ε. В распределении Р. Фуосса и Дж. Кирквуда, например, предполагается, что понижение є^m_{max} в размытом релаксационном спектре можно описать некоторым параметром λ:

$$\tilde{\varepsilon_{\max}} = \lambda \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{2}; \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \,\omega \tau_0}{2 \left[1 + (\omega \tau_0)^{2\lambda}\right]}. \tag{9.9}$$

Параметр распределения $0 < \lambda < 1$ является мерой ширины спектра и может быть найден из эксперимента по наклону прямой

Arsech =
$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon''_{\max}} = \lambda \ln (\omega \tau_0).$$
 (9.10)

Действительно, в диэлектриках с релаксационной поляризацией такая зависимость ареасеканса от логарифма частоты часто оказывается близкой к прямой линии. Но в некоторых диэлектриках обработанные таким образом экспериментальные данные часто отклоняются от прямой. Существуют способы коррекции зависимости (9.10), но такие математические операции не интерпретируются какой-либо определенной физической моделью.

В других исследованиях высказывалось предположение, что учет взаимодействия релаксаторов в некотором приближении может привести к размытому дисперсионному спектру, описываемому уравнением

$$(\xi^*)^{-1} = (1 + i\omega\tau)^{\nu},$$
 (9.11)

в котором параметром учета взаимодействия является 0 < < v < 1. При v = 1 формула (9.11) превращается в уравнение Дебая (9.2); при v = 0,5 на комплексной плоскости $i\xi'' - \xi'$ получается зависимость, совпадающая с уравнением лемнискаты, а в общем случае при v < 1 диаграммы ε'' (ε') имеют вид лемнискатоподобных дуг (рис. 9.3).

Разделив в (9.11) действительную и мнимую части, имеем

 $\xi'(\omega) = \frac{\cos\left(\nu \arctan \omega \tau\right)}{\left(1 + \omega^2 \tau^2\right)^{\nu/2}}; \quad \xi''(\omega) = \frac{\sin\left(\nu \arctan \omega \tau\right)}{\left(1 + \omega^2 \tau^2\right)^{\nu/2}}.$

Отсюда максимум поглощения



Рис. 9.3 Диаграмма $\xi''(\xi')$ в комплексиой плоскости в случае «лемиискатного» распределения релаксаторов (а) и частотные зависимости $\xi' + \xi''(\delta + s)$.

В отличие от распределений Коул — Коула и Фуосса — Кирквуда максимумы є", которые определяют дисперсионную частоту, сдвигаются при увеличении v в сторону более высоких частот и являются несимметричными. Это видно также из графиков, приведенных на рис. 9.3. Экспериментальных данных, подтверждающих справедливость соотношения (9.11), в настоящее время известно мало. Обычно этот способ обработки данных о дисперсии є применяется при исследовании полимеров. Сравнительно простые выражения (9.7), (9.9) и (9.11) могут быть успешно использованы при феноменологическом описании размытых спектров дисперсии є в диэлектриках с различной структурой. Параметры распределения α , λ или ν определяются достаточно просто по известным рекомендациям (рис. 9.2 и 9.3). Но эти простые выражения приводят к весьма сложным функциям распределения релаксаторов, которые могут быть найдены методом интеграла Фурье. Сложность таких функций не обоснована какими-либо физическими моделями. В то же время именно м о д е л ь н ы е представления очень важны при исследовании дисперсии є в том или ином диэлектрике.

По этой причине далее приводится простое модельное распределение релаксаторов, позволяющее из экспериментальных данных легко оценивать частотный интервал распределения. Сравнение введенного параметра распределения a с эмпирическими параметрами распределения α и λ (из уравнений (9.7) и (9.9) соответственно) позволяет определять ширину распределения и для этих эмпирических обработок экспериментальных данных.

Будем рассматривать распределение не по временам релаксации τ , а по характеристическим частотам Ω , что представляется более удобным с методической точки зрения, поскольку эксперимент связан именно с исследованием час*тотных* характеристик. Функция распределения релаксаторов по частотам вводится аналогично работе Г. Фрелиха, однако является безразмерной, т. е. $y(\Omega)$ характеризует «нормированную плотность» распределения. Это предположение приводит к следующим выражениям для $\varepsilon^*(\omega)$ и для условия нормировки функции распределения:

$$\varepsilon^{*}(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_{0}^{\infty} \frac{y(\Omega) d\Omega}{\Omega + i\omega};$$

$$\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty} = \int_{0}^{\infty} y(\Omega) \frac{d\Omega}{\Omega}.$$
(9.12)

Приведенные выражения обобщают дисперсионную формулу Дебая на случай распределения релаксаторов по частотам в соответствии с функцией y (Ω). Для конкретных расчетов следует обосновать тот или иной выбор этой функции.

Естественное предположение о нормальном распределении релаксаторов (функция Гаусса) приводит к сложному решению интегралов (9.12), которое будет рассмотрено в § 9.4. Достаточно хорошим приближением этой задачи является р а в н о м е р н о е распределение релаксаторов в интервале частот от $\Omega_1 > 0$ до Ω_2 с параметром распределения $a = \Omega_2/\Omega_1$ (гауссовский «колокол» моделируется прямоугольником, рис. 9.11). Этот случай оказывается в качественном отношении близким к спектрам Коул — Коула, но дает возможность из экспериментальных данных легко находить частотный диапазон распределения релаксаторов.

В выражении (9.12) положим $y(\Omega) = A$ в интервале $\Omega_1 \leqslant \Omega \leqslant \Omega_2$ и $y(\Omega) = 0$ при $\Omega < \Omega_1$ и $\Omega > \Omega_2$. Из нормировочного интеграла (9.12) определяется следующий вид функции распределения:

$$y(\Omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \ln^{-1} a.$$

Вычисление интеграла для $\varepsilon^*(\omega)$ при подстановке этой функции распределения приводит к следующим выражениям для «нормированных» значений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости:

$$\xi'(x) = \frac{1}{2 \ln a} \ln \frac{a^2 + x^2}{1 + x^2};$$

$$\xi''(x) = \frac{1}{\ln a} \operatorname{arctg} \frac{x(a-1)}{x^2 + a^2},$$
(9.13)

где $x = \omega/\Omega$ — нормированная частота и $a = \Omega_2/\Omega_1$ — параметр распределения.

Максимальные потери $\xi_{max}^{"}$ можно найти из условия $\partial \xi'' / \partial x = 0$; максимум этот расположен при $x_m = a^{1/2}$. По мере возрастания параметра распределения $\xi_{max}^{"}$ систематически понижается (рис. 9.4):

$$\xi_{\max}^{'} = \frac{1}{\ln a} \operatorname{arctg} \frac{a-1}{2\sqrt{a}}$$
 (9.14)

Это выражение, если сравнить его с соответствующими соотношениями для $\xi_{max}^{"}$ эмпирических распределений (9.7) и (9.9), позволяет аналитически связать параметры распределения Коул — Коула и распределения Фуосса — Кирквуда (λ) с модельным параметром распределения *а*. Аналитически такая связь получена в § 9.4. Следовательно, если предполагать величину $\xi_{max}^{"}$ наиболее важной характеристикой размытого спектра, то по известным данным обработки размытых спектров эмпирическими методами можно

9*

259

судить о частотном интервале распределения релаксаторов

(в предположении равномерного распределения). На комплексной плоскости зависимость §" от §' харак-теризуется в случае дисперсионных уравнений (9.13) эл-липсоподобными дугами (рис. 9.4). Следует отметить, однако, что погрешность измерений (которая при определении



Рис. 9.4. Диаграммы $\xi''(\xi')$ в комплексиой плоскости (а) и частотные зависимости ξ'' и $\xi''(\delta' n e)$.

ε" (ω) в редких случаях может быть ниже 5 ... 7%) чаще всего не позволяет с уверенностью судить о том, какие дуги (эллипса или окружности) получаются на диаграмме іс" — <u>-</u>ε'.

Как показывает анализ дисперсионных уравнений (9.13), даже при большой ширине распределения релаксаторов раз-мытие спектра невелико: величина ξ_{max}^{r} , которая в случае уравнения Дебая равна 0,5, при параметре распределения a = 10 снижается всего до 0,42. Следовательно, при погрешности измерений 10 ... 15% параметр распределения а может быть найден с точностью до порядка. Чтобы оценить параметр распределения с погрешностью ~30%, нужно снизить погрешность измерений є до 2%.

Из вышесказанного следует, что если при погрешности измерений $\sim 10\%$ полученный релаксационный спектр описывается уравнением Дебая и в координатах $i\varepsilon'' - \varepsilon'$ характеризуется полуокружностью, то это еще не означает, что дисперсионный спектр соответствует релаксационному процессу с одним временем релаксации. Можно утверждать только, что имеется некоторое среднее время релаксации, так как при этой погрешности измерений не исключено, что в действительности имеет место размытие времен релаксации почти на порядок. Чтобы гарантировать при таких обработках данных дисперсии ε , что диэлектрик характеризуется практически одним временем релаксации, точность измерений должна быть очень высокой, что возможно в настоящее время только при использовании уникальных измерительных установок.

Таким образом, релаксационный спектр дисперсии є малочувствителен к распределению или взаимодействию релаксаторов, что и объясняет почти универсальную возможность использования уравнения Дебая.

9.3. РАЗМЫТЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ СПЕКТР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ПО ЧАСТОТАМ

Частотная зависимость ε^* в диэлектриках в случае резонансной поляризации обычно описывается одним дисперсионным осциллятором с затуханием — уравнением Друде — Лорентца (9.3). Вводя обозначение для отношения частот $x = \omega/\omega_0$ и нормируя $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ на величину диэлектрического вклада осциллятора $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$, после разделения ξ' и ξ'' имеем

$$\xi'(x) = \frac{1-x^2}{(1-x^2)^2 + \Gamma^2 x^2}; \quad \xi''(x) = \frac{x\Gamma}{(1-x^2)^2 + \Gamma^2 x^2}.$$
 (9.15)

Как было показано в гл. 8 (рис. 8.10), максимум и минимум $\xi_{1,2}'(x) = [\Gamma(2 \mp \Gamma)]^{-1}$ наблюдаются при $x_{1,2}^2 = 1 \mp \Gamma$. При больших затуханиях ($\Gamma \ge 1$) максимум $\xi_1'(x)$ отсутствует, но минимум $\xi_2'(x)$, отличающий резонансный спектр с большим затуханием от релаксационного спектра, не исчезает при любых значениях Γ . Максимум ξ" (x) имеет место на частоте

$$x_3^2 = \frac{1}{6} \left(2 - \Gamma^2 + \sqrt{(\Gamma^2 - 2)^2 + 12}\right),$$
 (9.16)

так что лишь при $\Gamma \ll 1$ можно считать, что x_3 определяет истинную частоту дисперсионного осциллятора. Связь ξ' и ξ'' на комплексной плоскости при различных Γ представлена на рис. 9.5. Вид этих кривых существенно отличается



от дуг окружностей Коул — Коула: в случае резонансного спектра при любых Г наблюдается область $\xi'(\omega) < 0$. По мере увеличения затухания размываются как зависимости $\xi'(\omega)$, так и максимумы $\xi''(\omega)$, причем последние заметно смещаются в область более низких частот.

При исследованиях диэлектриков имеют место случаи большого относительного затухания. Критическим значением считается $\Gamma = 2$ (рис. 9.6). Только при $\Gamma < 2$ упругая система, выведенная внешней силой из равновесного положения и представленная сама себе, будет совершать колебания с собственной частотой ω_0 . При $\Gamma \ge 2$ осциллятор называется «переторможенным», так как равновесное состояние системы в этом случае восстанавливается апериодически.

Различная величина относительного затухания существенно сказывается на характере дисперсионного спектра (рис. 9.5). Максимум на кривой $\varepsilon'(\omega)$, который наблюдается в начале дисперсии ε на частоте $\omega_1 = \omega_0 \sqrt{1 - \Gamma}$, по мере увеличения затухания сглаживается и при $\Gamma = 1$ исчезает. Однако минимум на частотной зависимости ε' сохраняется и в случае больших затуханий. Частота этого минимума равна $\omega_2 = \omega_0 \sqrt{1 + \Gamma}$, а его исчезновение воз-



Рис. 9.6. Влияние относительного затухания Г на колебательный процесс затухающего осциллятора.

можно лишь при условии $\Gamma \to \infty$. Таким образом, можно считать, что наличие минимума в частотной зависимости ε' является принципиальным признаком резонансной дисперсии и отличает ее от дебаевской.

Важной задачей исследования дисперсии є и обработки данных эксперимента является определение основных параметров дисперсионного уравнения (9.3), т. е. величин ε_0 , ε_{∞} , ω_0 и Г. Первые два параметра определяются из зависимости є' (ω), причем на таких частотах, когда диэлектрические потери (поглощение) малы и погрешность определения є' невелика. Но при определении параметров ω_0 и Г из экспериментальных данных могут встретиться трудности.

В случае малого затухания ω_0 и Γ можно достаточно точно найти по формулам (8.52) — (8.54). Определить параметры ω_0 и Γ при л ю б о й величине затухания, в том числе и для «переторможенного» осциллятора, можно следующим образом.

1. Резонансная частота дисперсионного осциллятора ω_0 может быть найдена из зависимости $\varepsilon'(\omega)$, если использовать то обстоятельство, что в области дисперсии $\varepsilon'(\omega_0) = \varepsilon_{\infty}$. Если этот способ определения частоты затруднителен (в случае сложного многоосцилляторного спектра), то ω_0

можно найти из частотного максимума эффективной проводимости $\sigma = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon'' \omega$, который при любой величине затухания расположен в точности на частоте ω_0 .

2. Относительное затухание Γ также может быть определено из кривой $\varepsilon'(\omega)$: по положению минимума $\varepsilon'(\omega)$ на некоторой частоте ω_2 и по найденной частоте ω_0 можно рассчитать $\Gamma = (\omega_2/\omega_0)^2 - 1$. Если этот способ по некоторым причинам неудобен (приводит к погрешностям для «переторможенного» осциллятора), то величину Γ можно найти из решения уравнения (9.16). В этом случае $x_3 = \omega_3/\omega_0$, где ω_0 находится по положению максимума $\sigma(\omega)$, а ω_3 — по положению максимума $\varepsilon''(\omega)$.

Обсуждая способы получения информации о свойствах диэлектриков из дисперсионных спектров, следует отметить сравнительную сложность обработки данных резонансных спектров. Релаксационные спектры обычно наблюдаются при более низких частотах. Для их исследования, как правило, достаточно диэлектрических измерений на частотах до 1010 Гц. В этом диапазоне частот величина в' и в" определяется непосредствению из измерений без сложной обработки информации (например, методом соотношения Крамерса — Кронига, которое, как правило, используется при исследованиях диэлектриков в ИК-области). Резонансная дисперсия в обычно наблюдается в инфракрасном диапавоне длии воли или в диапазоне СВЧ, когда необходимо выполнить иногла весьма сложные предварительные расчеты, прежде чем получить в* (w). Особенную сложность представляют при этом диэлектрики, дисперсионные спектры которых можио представить моделью осцилляторов с высоким затуханием. В связи с этим интересно отметить иесколько экспериментальных признаков, характеризующих дисперсионные спектры с большим затуханием эквивалентного осциллятора.

1. Высокое затухание сказывается на кривой $\varepsilon'(\omega)$ в том, что при $\Gamma \gg 1$ уже не наблюдается максимум $\varepsilon'(\omega)$ в начальной области дисперсии (рис. 9.5).

2. Аналогичное условие можно получить и для случая, когда непосредственно из эксперимента определяется иекоторый параметр, связанный с $|\varepsilon^*|$ (методы СВЧ-измерений). В этом случае можно показать, что максимум $|\varepsilon^*(\omega)|$ в начальной области дисперсии отсутствует при $\Gamma \ge \sqrt{2\varepsilon_0}/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, т. е. при большем значении отиосительного затухания, чем это было в случае зависимости $\varepsilon'(\omega)$. Если предположить, что $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_\infty$ (что характерио для полярных диэлектриков и сегиетоэлектриков), то приведенное условие упрощается: $\Gamma \ge \sqrt{2}$.

3. В инфракрасных спектрах отражения, а также при исследованиях диэлектриков квазиоптическими методами в субмиллиметровом диапазоне воли повышение ε' и ε'' с ростом частоты в начальной области ревонансной дисперсии должно приводить к соответствующему возрастаиню коэффициента отражения электромагнитных воли от диэлектрика R при повышении частоты (8.19). Приближению при малых затуханиях эта связь выражается формулой $R \approx (\sqrt{\varepsilon} - 1)^2/(\sqrt{\varepsilon} + 1)^2$, из которой видио, что при $\omega \to \omega_0$ и соответствующем повышении $\varepsilon'(\omega)$ величина $R(\omega)$ в начале дисперсии возрастает. Чем выше затухание, тем слабее проявление резонансных свойств в зависимости $R(\omega)$. При некоторой величине Γ возрастание $R(\omega)$ в начальной области дисперсии ε может отсутствовать. При $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_{\infty}$ этот критерий сводится к простому иеравенству $\Gamma \ge 2$, которое совпадает с определением «переторможенного» осцилятора.

Таким образом, уже из прямого эксперимента — из самого вида спектров $\varepsilon'(\omega)$, $|\varepsilon^*|(\omega)$ или $R(\omega)$ — можно судить о том, какая модель целесообразиа для интерпретации экспериментальных данных,



Рис. 9.7. Частотная зависимость є' и є" для поляризованного образца поликристаллического титаната бария; 1, 2 и 3 — три участка понижения є' и максимумов є", во всех областях спектр резонансный и размытый. На фрагменте показана диаграмма $\xi'' - \xi'$ во второй области (СВЧ дисперсия є):

эта завнсимость существенно отличается от типичных для релаксаторов днаграмм, приведенных на рис. 9.2—9.4. Крестиками показан экспериментальный разброс данных.

а в случае применения осцилляторной модели можно оценить величину затухания дисперсионного осциллятора.

Размытые резонансные спектры дисперсин в наблюдаются в твердых диэлектриках в различных диапазонах частот. Такие спектры характерны, например, для поликристаллических и других неоднородных диэлектриков. Размытые резонансные дисперсионные спектры наблюдались также в сегиетоэлектриках. На рис. 9.7 приведена зависимость в^{*} (ш) для поляризованного поликристаллического образца титаната бария. Все три участка дисперсии в в этом примере должны быть описаны размытыми резонансиыми спектрами.

На радночастотах (участок 1) дисперсия в сопровождает пьезоэлектрические резонансы, частота и затухание которых определяется электромеханическими свойствами, геометрической формой, размерами и акустическими контактами исследуемого образца.

Заметим, что понижение в с ростом частоты, связанное с пьезоэлектрическим «зажатием» исследуемых образцов, часто наблюдается при экспериментальных исследованиях сегиетоэлектриков. пироэлектриков, электретов и других твердых диэлектриков с выражениой пьезоактивиостью. Отношение диэлектрической проницаемости свободного (е^X) и зажатого (е^x) кристалла определяется следующим выражением:

$$1 - \varepsilon^{x}/\varepsilon^{X} = K_{_{\mathfrak{M}}}^{2}, \qquad (9.17)$$

где К_{эм} — коэффициент электромеханической связи, который зависит от упругих и пьезоэлектрических параметров иецентросимметричного кристалла, поляризованного поликристалла или текстуры.

Изменение в с частотой в окрестности пьезорезонанса можно описывать резонансным дисперсионным уравнением (9.3), однако такая дисперсия в определяется не только физическими процессами в диэлектрике, но зависит также от контактов образца со средой и от свойств этой среды, а резонансная частота зависит от геометрических размеров и формы образца.

В поликристаллических образцах, свойства которых приводятся на рис. 9.7, необходимость использования многоосцилляторной модели очевидиа: при иекоторых условиях миожество максимумов ε' и ε" может слиться в сплошиой спектр, так что от суммы осцилляторов в прииципе можно перейти к их распределению.

Участок 2 характеризует так называемую СВЧ-дисперсию в в титанате бария. Такая дисперсия наблюдается во всех полидоменных сегиетоэлектриках этого типа. Резонансный характер СВЧ-дисперсии в предсказывался Ч. Киттелем. Явиый резонаис, однако, трудио наблюдать именио из-за размытия спектра. Сегиетокерамика состоит из миожества кристаллитов, а каждый кристаллит содержит иекоторое количество доменов (домены могут даже пересекать границы кристаллитов). При СВЧ-дисперсии в «выключается» зиачительный вклад в диэлектрическую проиицаемость, обусловленный высокой поляризуемостью доменных стенок. Различие в собственных частотах осцилляторов, описывающих дисперсию доменной поляризации, может быть весьма большим из-за разиообразия электрических и механических условий в различных микрообластях образцов. Поэтому СВЧ-спектр ε* (ω) может быть вполие обосиованио представлен распределением частот эквивалентных осцилляторов, характеризующих резонансную поляризацию доменных стенок.

Наконец, участок 3 снова представляет собой размытый резонансиый спектр, ио уже при весьма больших частотах — в дальией ИКобласти. И в этом случае размытие спектра обусловливается полидоменной структурой образцов. В области ИК-дисперсии для титаната бария при 300 К дисперсионная частота равиа около 2 · 10¹² Гц, а отиосительный коэффициент затухания Г ≈ 2,5. При исследовании полидоменного образца, очевидио, можно получить только некоторую средиюю частоту, а затухание, определяемое по шириие спектра, должно быть завышено. В самом деле, в каждом домене ВаТіО₃, имеет место аинзотропия є : є = 80 и _{ва} = 2000. Наблюдаемая на СВЧ до начала ИК-лисперсии средняя диэлектрическая проиицаемость равиа ~ 500. Из соотношения Лиддейиа — Сакса — Теллера следует, что частоты ИК-резонансов, при которых происходит «выключение» основных вкладов инфракрасной поляризации в вси и ва, должны значительно различаться. Исследования однодоменных кристаллов свидетельствуют о том, что эти частоты равны $v_c = 5.6 \cdot 10^{12}$ Гц и $v_a = 0.4 \cdot 10^{12}$ Гц.

При исследовании ИК-спектров больших полидоменных образцов, содержащих множество хаотически ориентированных доменов, ИКспектры оказываются размытыми в интервале частот v_a и v_c . Для описания таких спектров естествению использовать модель иепрерывного распределения осцилляторов, имеющих разную частоту в пределах дисперсионных частог диэлектрического эллипсоида вращения с главными осями e_a и e_c (рнс. 10.4).

При размытий резонаисного спектра дисперсии є вид частотных зависимостей є' и є" изменяется примерио так же, как и в случае повышения затухания одного осциллятора: уменьшается или вовсе исчезает максимум є' (ω) в начальной области дисперсии, понижается и расширяется максимум є" (ω), но минимум є' (ω) в высокочастотной области спектра сохраняется.

Для вывода дисперсионного уравнения, описывающего размытый резонансный спектр ε^* (ω), вводится безразмерная функция распределения осцилляторов — таким же образом, как и при распределении релаксаторов в § 9.2. Из (9.12) следует основное интегральное уравнение для ε^* (ω); аналогичным образом выбирается и условие нормировки функции распределения:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \int_{0}^{\infty} \frac{y(\Omega) \Omega d\Omega}{\Omega^{2} - \omega^{2} + t\Gamma\omega\Omega};$$

$$\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty} = \int_{0}^{\infty} y(\Omega) \frac{d\Omega}{\Omega}.$$
(9.18)

При этом предполагается, что относительное затухание всех осцилляторов одинаково.

В связи с рассмотренными выше примерами размытых резонансных спектров можно предположить, что дисперсионные осцилляторы распределены равномерно, т. е. $y(\Omega) =$ = const в произвольном интервале частот от Ω_1 до Ω_2 с параметром распределения $a = \Omega_2/\Omega_1$. Этот случай фактически представляет собой суммирование вкладов многих одинаковых осцилляторов, частоты которых равномерно распределены от Ω_1 до Ω_2 . Вне этого интервала $y(\Omega) = 0$. Очевидно, что такая модель размытого резонансного спектра является простейшей, однако и она позволяет вполне удовлетворительно описывать перечисленные (рис. 9.7) случаи размытых резонансных спектров.

Приведем результаты вычислений в предположении данного распределения осцилляторов. Из нормировочного интеграла (9.18) получим $y(\Omega) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)/\ln a$; для определения

 $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ имеем следующие интегралы:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{\ln a} \int_{\Omega_{1}}^{d\Omega_{1}} \frac{(\Omega^{2} - \omega^{2}) \Omega d\Omega}{(\Omega^{2} - \omega^{2})^{2} + \Gamma^{2} \omega^{2} \Omega^{2}};$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_{0} - \varepsilon_{\infty}} = \frac{1}{\ln a} \int_{\Omega_{1}}^{d\Omega_{1}} \frac{\Gamma \omega \Omega d\Omega}{(\Omega^{2} - \omega^{2})^{2} + \Gamma^{2} \omega^{2} \Omega^{2}}.$$
(9.19)

Вычисление этих интегралов проводится по методу Эрмита — Остроградского; полученные после интегрирования выражения для $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ сводятся в пределе к формуле (9.3), если положить параметр распределения $a \rightarrow 1$. Если перейти к нормированным обозначениям $\xi'(x)$ и $\xi''(x)$, где $x = \omega/\Omega$, результаты вычисления интегралов (9.19) можно представить следующим образом:

$$\xi'(x) \ln a = \frac{1}{4} \ln \left| \frac{x^4 + (\Gamma^2 - 2) a^3 x^2 + a^4}{x^4 + (\Gamma^2 - 2) x^2 + 1} \right| + \frac{\Gamma}{2\sqrt{4 - \Gamma^2}} \operatorname{arctg} \frac{\Gamma \sqrt{4 - \Gamma^2} (1 - a^2) x}{2x^4 + (\Gamma^2 - 2) (1 + a^2) x^2 + 2a}; \quad (9.20)$$

$$\xi''(x) \ln a = \frac{\Gamma^2}{4\sqrt{4 - \Gamma^2}} \ln \left| \frac{(x^2 - ax\sqrt{4 - \Gamma^2} + a^2) (x^2 + x\sqrt{4 - \Gamma^2} + 1)}{(x^2 + ax\sqrt{4 - \Gamma^2} + a^2) (x^2 - x\sqrt{4 - \Gamma^2} + 1)} \right| + \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{x\Gamma(a - 1) (x^3 + a^2)}{x^4 + x^2 (a\Gamma^2 - a^2 - 1) + a^2}.$$

Исследование экстремумов $\xi'(x)$ и $\xi''(x)$ может быть проведено по аналогии с исследованием уравнений (9.15). Максимум и минимум $\xi'(x)$ должны наблюдаться при x_1 и x_2 соответственно:

$$x_{1,2}^{2} = \frac{1}{2} \left(1 + a^{2} \mp \sqrt{(1 - a^{2})^{2} + 4a^{2}\Gamma^{2}} \right). \quad (9.21)$$

При $a \rightarrow 1$ эти экстремумы, очевидно, соответствуют экстремумам уравнения (9.15): $x_{1,2}^2 = 1 \mp \Gamma$. Разность $x_2 - x_1$, характеризующая ширину спектра, в случае (9.21) зависит не столько от Γ , сколько от параметра распределения a.

Частота, при которой наблюдается максимум §" (x), также может быть найдена из полученных дисперсионных уравнений:

$$x_{3} = \frac{a^{2} (2 - \Gamma^{2}) + \sqrt{a^{4} (\Gamma^{2} - 2) + 4 (a^{2} + a + 1) a^{2}}}{2 (a^{2} + a + 1)} . \quad (9.22)$$

268

При $a \rightarrow 1$ это выражение, как и следовало ожидать, переходит в (9.16).

На рис. 9.8 приводится пример частотной зависимости ξ' и ξ" для равномерно распределенных осцилляторов (рас-



Рис. 9.8. Модель распределенных осцилляторов: a, δ — частотные зависимости ξ' и ξ'' для $\Gamma = 0.5$; s — диаграмма ξ'' (ξ') для $\Gamma = 0.5.!$ (Касательные к диаграммам имеют одинаковый наклон в точке $\xi' = 0$, не зависящей от параметра распределения a).

чет проведен по формулам 9.20). По мере увеличения а спектр расширяется, а максимальное поглощение понижается. Такое же явление наблюдалось и в простом случае



Рис. 9.9. К определению параметров Г и а из экспериментальных данных:

а — днаграмма ξ'' (ξ') при a = 2 и $\Gamma = 0,1,0,5$ и 1, (касательные в точках $\xi' = 0$ имеют различный угол, зависящий от величины Г); δ — пример графического определения величины Г (касательная отсекает на вертикальной прямой, проходящей через $\xi' = 1$, отрезок, числению равный $\Gamma/2$; для $\Gamma = 2$ этот отрезок 2'-2'', для $\Gamma = 0,5-0,5' = 0,5''$).

возрастания Γ в одноосцилляторной модели (рис. 9.5), но с той существенной разницей, что величина ξ_{max}^{m} там не может быть меньше 0,5. Поэтому необходимо дать рекомендацию о том, как разделить влияние *a* и Γ на ширину спектра.

Аналитическое рассмотрение этого вопроса показывает, что производная $\partial \xi''/\partial \xi'$ в точке $\xi' = 0$ не зависит от параметра *a*, а определяется только величиной Γ . В самом деле, из рис. 9.8 следует, что касательные к диаграммам $\xi''(\varepsilon)$ в точке $\xi' = 0$ имеют одинаковый наклон при разных параметрах а как в случае $\Gamma = 0,5$, так и при $\Gamma = 1$. На рис. 9.9 показано, что наклон касательной тем больше, чем больше Γ , и дается способ графического определения величины Γ из диаграммы $\xi''(\xi')$.

На рис. 9.7 приводились диэлектрический спектр титаната бария при 300 К и диаграмма $\xi''(\xi')$ в области СВЧ-дисперсии є. Используем соотношения (9.20) и предложенный способ нахождения *а* и Г для описания этой явно размытой дисперсии є. В результате получим, что зависимости є' (v) и є'' (v) на участке 2 (рис. 9.7) соответствуют теоретическому расчету по (9.20) в предположении $\Omega_1 = 4$ ГГц, a = 2 и $\Gamma = 1$.

9.4. НОРМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАТОРОВ И ДИСПЕРСИОННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Размытые спектры дисперсии є могут возникать по разным причинам. Очевидным является случай, когда в диэлектрике имеются полярные группы, обладающие разным временем релаксации (или различной резонансной частотой). Расширение дисперсионного спектра может происходить и вследствие взаимодействия релаксирующих частип. В самом деле, величина потенциального барьера, который должна преодолеть частица при релаксации, в случае взаимодействия с соседними частицами может иметь несколько значений, зависящих от состояния соседних частиц. Поскольку время релаксации зависят иметь несколько значений с различной вероятностью.

Предположение о нормальном (гауссовском) распределении является наиболее естественным для учета флуктуационных отклонений собственной частоты релаксаторов (или осцилляторов) от некоторой средней Ω_0 (рис. 9.10). В случае релаксаторов причиной распределения может служить, например, отклонение величины потенциального барьера от среднего значения U_0 . Поскольку $\Omega \sim e^{-U/kT}$, предположение о нормальном законе распределения высоты потенциального барьера релаксаторов должно привести к гауссовскому закону распределения логарифма частоты:

$$y(\Omega) \sim \exp\left[-\ln^2\left(\frac{\Omega}{\Omega_0}\right)/\sigma^2\right],$$
 (9.23)

где значение Ω_0 определяется средним барьером U_0 ; σ — параметр нормального распределения (полуширина гауссовского «колокола»).

Причины распределения дисперсионных осцилляторов в неоднородных диэлектриках рассматривались в § 9.3. В монокристаллах¹ с высоким ангармонизмом возможно флуктуационное распределение потенциальных барьеров, преодолеваемых заряженными частицами при движении в поле ангармонического потенциала.



Рис. 9.10. Нормальное распределение релаксаторов: $a = \operatorname{графики функцин Гаусса; 6 — диаграмма \xi" (ξ') для различных значений$ $<math>\sigma_i e, e = \operatorname{зависимости } \xi'(x) u \xi"(x), где x = \omega/\Omega_0.$

Рассмотрим сначала нормальное распределение релаксаторов. Подставляя функцию распределения (9.23) в общие выражения (9.12) и нормируя на величнну диэлектрического вклада, имеем

$$\xi'(\omega) = \frac{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{\Omega d\Omega}{\Omega^{2} + \omega^{2}}}{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega}};$$

¹ В газах одной из важных причин расширения спектральных линий считается эффект Допплера: этот механизм может быть рассчитан в предположении распределения осцилляторов в диапазоне частот. В конденсированных фазах основным механизмом затухания в модели жесткого ротатора считаются столкновения.

$$\xi''(\omega) = \frac{\omega \int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega^{2} + \omega^{2}}}{\int_{0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\ln^{2} \Omega/\Omega_{0}}{\sigma^{2}}\right) \frac{d\Omega}{\Omega}}.$$
 (9.24)

Произведя замену переменных іп $(\Omega/\Omega_0) = z$ я обозначив $x = \omega/\Omega$, после интегрирования знаменателей (9.24) окончательно получим:

$$\xi'(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(2z - z^2/\sigma^2) dz}{x^2 + \exp(2z)}; \qquad (9.25)$$

$$\xi''(x) = \frac{x}{\sigma \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(z - z^2/\sigma^2) dz}{x^2 + \exp(2z)} .$$
(9.26)

Результаты вычислоний є' и є" по этим формулам с помощью ЭВМ для $\sigma = 0, 1...10$ представлены на рис. 9.10. Однако для предельных случаев (больших и малых значений σ) выражения (9.25) и (9.26) можно аппроксимировать более простыми формулами, позволяющими упростить расчеты и аналитически исследовать $\xi'(x) = \xi''(x)$ во всей области частот. Рассмотрим эти случаи.

 σ² ≪ 1, «узкое» распределение. Тогда (9.25) и (9.26) можно разложить в ряд Тейлора по малому параметру σ². Ограничиваясь двумя первыми членами ряда, имеем

$$\xi'(x) \approx \frac{1}{1+x^2} + \sigma^2 x^2 \frac{x^2 - 1}{(1+x^2)^3};$$

$$\xi''(x) \approx \frac{x}{1+x^2} + \frac{1}{4} \sigma^2 x \frac{x^4 - 6x^2 + 1}{(1+x^2)^3}.$$
(9.27)

Первое слагаемое в (9.27) представляет собой дебаевское выражение для ξ' и ξ'' , второе — «поправку» на «узкое» гауссовское распределение. Сравнение величин ξ' и ξ'' , вычисленных на ЭВМ по (9.25) и (9.26) и рассчитанных по (9.27), показывает, что уже при $\sigma < 0,7$ формулы (9.27) с удовлетворительной точностью описывают размытый релаксационный спектр.

2. σ² ≫ 1, «широкое» распределение. Проведем преобразование для (9.25):

$$\xi'(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left(-t\right)^2 dt}{1 + \exp\left[-2\sigma\left(t - \frac{\ln x}{\sigma}\right)\right]} ,$$

00

где $t = z/\sigma$.

Полученное выражение аппроксимируется следующим образом?

$$\xi'(x) \xrightarrow[\sigma \to \infty]{} \frac{1}{t + \overline{\pi}} \int_{\frac{\ln x}{\sigma}}^{\infty} \exp\left(-t^2\right) dt = \frac{1}{2} \left[1 - \Phi\left(\frac{\ln x}{\sigma}\right) \right], \quad (9.28)$$

272

где Ф — интеграл ошибок, значения которого приводятся во многих математических таблицах.

Аналогичным образом

$$\xi''(x) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \exp\left(-\frac{\ln^2 x}{\sigma^2}\right). \tag{9.29}$$

Можно проверить, что эта функция так же, как и дебаевское выражение для $\xi''(x)$ и как выражение (9.27), имеет максимум при x = 1. Из сравнения графиков $\xi''(x)$, вычисленных для точных формул на ЭВМ и по приближениым выражениям (9.28) и (9.26), следует, что условием



Рис. 9.11. Нормальное распределение осцилляторов: *a* – гауссовская функция распределения и ее моделирование прямоугольником (§ 9.5, рис. 9.10); *6*, *в е* – диаграмма <u>ξ</u>^{*w*} (ξ^{*i*}) и частотная зависимость <u>ξ</u>^{*i*} и <u>ξ</u>^{*w*} при **Г** = 1 и различной ширине распределения о.

применимости последних следует считать величину параметра распределения $\sigma > 3$.

Интересно сопоставить параметр нормального распределения релаксаторов σ с эмпирическим параметром α Коул — Коула. Такое сравнение естественно проводить по величине частотного максимума потерь $\xi_{max}^{"}$. В случае «узкого» распределения легко показать, что $\alpha \approx \sigma^2/2\pi$. В случае «широкого» распределения аналитическое выражение для связи α и σ оказывается сложнее:

$$\alpha \approx 1 - \frac{4}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}}$$
.

Нормальное распределение дисперсиониых осцилляторов может быть рассмотрено аналогичным способом. Используя функцию распределения (9.23) и интегральные выражения (9.18), после нормирования получим

$$\xi'(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(e^{2\sigma t} - x^2) e^{2\sigma t - t^2} dt}{(e^{2\sigma t} - x^2)^2 + \Gamma^2 x^2 e^{2\sigma t}};$$

$$\xi''(x) = \frac{x\Gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{3\sigma t - t^2} dt}{(e^{2\sigma t} - x^2)^2 + \Gamma^2 x^2 e^{2\sigma t}},$$
(9.30)

тде

$$x = \frac{\omega}{\Omega_0}$$
; $t \simeq \frac{1}{\sigma} \ln \frac{\Omega}{\Omega_0}$.

Вычисления для различных величин параметра о и при разных затуханиях Г были проведены на ЭВМ. Некоторые результаты вычислений показаны на рис. 9.11. По аналогии с предыдущей задачей о распределении релаксаторов, при $\sigma^2 \ll 1$ интегралы (9.30) могут быть разложены в быстро сходящийся ряд, и полученное аналитическое выражение может использоваться для расчетов прн «узком» распределении. Но в отличие от (9.27) это выражение является громоздким и здесь не приводится: гауссовское распределение удобней моделировать рассмотренным в § 1.3 равномерным распределение. При этом, как видно из рис. 9.11, колоколообразная функция Гаусса заменяется прямоугольником, причем параметры распределения о и а легко связать друг с другом.

При исследовании интегралов (9.30) в пределе больших о (полагая $\sigma \to \infty$) оказывается, что они стремятся к выражениям (9.28) и (9.29), полученным для широкого распределения релаксаторов. Физически это означает, что при сильном размытии функции распределения системы релаксаторов или дисперсионных осцилляторов приводят к подобным размытым спектрам, причем частотная зависимость $\xi^{\prime\prime}$ практиче ски полностью определятся величиной о и почти не зависит от Г.

9.5. ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ₈* В сегнетоэлектриках типа порядок — Беспорядок

От температуры зависят практически все характерные для сегнетоэлектриков механизмы поляризации: изменяется величина их диэлектрического вклада и характеристическая частота. Поэтому днсперсию є в сегнетоэлектриках нужно исследовать в связи с ее температурной зависимостью. Здесь рассматриваются только те механизмы, которые приводят к дисперсии релаксационного. типа. В полярной фазе такая днсперсия наблюдается иногда в связи с необратимым (в сильных полях) и обратимым (в слабых полях) движением доменных стенок. В неполярной фазе релаксационные спектры дисперсии є должны описывать изменяющийся по закону Кюри — Вейсса основной вклад в величину є (T) $\approx C/(T - \Theta)$.

Релаксационная дисперсия є, которая обычно связывается с моделью тепловой ориентации диполей, в обычных диэлектриках приводит к смещению \tilde{e}_{max} (*T*) в область высоких частот по мере возрастания температуры. Расчеты этой модели предсказывают линейную зависимость ln (ω_{m}/ω_{0}) от l/*T*, причем из наклона этой прямой может быть \tilde{e}_{m} найдена энергия активации U (§ 8.5). Однако релаксационная дисперсия в в сегнетоэлектриках далеко не во всех случаях подчиняется такой температурной зависимости, которая всегда резко нарушается в окрестности фазового перехода. Это происходит из-за значительного изменения с температурой параметров модели U и ω_0 (которые в обычных диэлектриках остаются постоянными).

В сегнетоэлектриках, описываемых моделью фазового перехода типа порядок — беспорядок, предполагается наличие групп атомов, обладающих дипольными моментами. В параэлектрической области эти диполи неупорядочены, т. е. имеется несколько равновероятных ориен-



Рис. 9.12. Зависимости $\varepsilon'(T)$ кристаллов триглицинсульфата в области дисперсии (а) и времени релаксации (б), определенного по точкам перегиба кривых $\varepsilon'(T)$ на разных частотах.

таций дипольных моментов полярных групп, которые хаотически распределяются по этим направлениям под влиянием тепловых колебаний кристаллической решетки. При понижении температуры дипольные взаимодействия приводят к спонтанному упорядочению полярных групп, так что возникает фазовый переход в сегнетоэлектрическое (поляризованное) состояние. При этом, однако, вблизи перехода и со стороны полярной фазы не все полярные группы полностью упорядочены.

Для изучения этих процессов большой интерес представляет исследование частотно-температурной зависимости диэлектрической проницаемости и погерь, так как при этом могут быть определены времена релаксации процессов, приводящих к спонтанному упорядочению полярных групп.

Температурная зависимость є' в окрестности дисперсии характеризуется минимумом в точке Кюри — вместо обычного для сегнетоэлектриков на низких частотах максимума є. Это явление впервые было обнаружено при СВЧ-исследованиях сегнетовой соли. Позднее такие же минимумы были найдены на сверхвысоких частотах и в других сегнетоэлектриках. В качестве примера на рис. 9.12, а приведена зависимость є' (T) на различных частотах для триглицинсульфата. В диапазоне СВЧ, начиная с частоты около 10° Гц, на месте низкочастотного максимума є (T) возникает острый провал-минимум. По мере увеличения частоты этот минимум расширяется н углубляется. Когда дисперсия є (ω) заканчивается, вся температурная аномалия є $\approx C/(T - \Theta)$ исчезает. Время релаксации в области фазового перехода резко возрастает (рис. 9.12, 6). Со стороны неполярной фазы в параэлектрической области это явление обусловлено увеличением размеров микрообластей с одинаковым направлением соседних дипольных момеитов по мере приближения к температуре Кюри. При удалении от $T_{\rm K}$ более интенсивные тепловые флуктуации нарушают корреляцию диполей, так что размер этих областей при нагревании уменьшается и соответственно $\Omega = 1/\tau$ возрастает. В полярной фазе постепенное увеличение спонтанной поляризации и коэрцитивного поля по мере удаления от $T_{\rm K}$ при



Рис. 9.13. Пояснение к появлению минимума $\varepsilon'(T)$ в точке Кюри сегнетоэлектрика типа порядок — беспорядок (T_n точка перегиба кривой $\varepsilon'(T)$ на частоте ω_n). охлаждении кристалла также приводит к уменьшению размеров этих областей и к возрастанию 1/т.

Из рис. 9.12 следует, что характер температурной зависимости обратного времени релаксации близок к линейному закону:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{T - \theta}{\tau_0} = \Omega. \qquad (9.31)$$

Здесь величина Θ описывает закон Кюри — Вейсса для є и может отличаться от $T_{\rm K}$. Для рассматриваемого примера (триглицинсульфата в параэлектрической фазе) $\Theta = 321,6$ К и $\tau_0 = 2,0 \cdot 10^{-10}$ с × × К. Для сегнетоэлектрической фазы (ниже $T_{\rm K}$) в формуле (9.31) нужно выбирать иные параметры для описания температурной зависимости т. В приведенном примере ниже $T_{\rm K} \Theta = 326,2$ К и $\tau_0 =$ $= 0,75 \cdot 10^{-11}$ с · K.

точка перегиба кривой Дисперсионное уравиение ε^* (ω) для ε' (T) на частоте ω_{Π}). сегнетоэлектриков можно получить из дебаевского (9.2), полагая в нем ε_0 — $-\varepsilon_{\infty} = C/(T-\Theta)$ (где $\varepsilon_{\infty} = \varepsilon_{\mu\kappa}$) и используя формулу (9.31):

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_{\mu_{\rm K}} + \frac{C}{T - \theta + i\omega\tau_0}, \qquad (9.32)$$

причем є_{ик} характеризует вклад быстрых механизмов поляризации и мало изменяется с температурой.

Появление вблизи фазового перехода минимума в зависимости $\varepsilon'(T)$ при иекоторой частоте ω_{κ} означает наличие особой точки на кривой $\varepsilon'(T)$ в параэлектрической области при данной частоге (рис. 9.13). Эту частоту можно найти из условия

$$\frac{\partial \varepsilon'(\omega, T)}{\partial T} \bigg|_{\substack{\omega \ge \omega \\ T \ge T_{\kappa}}} = 0.$$
(9.33)

Разделив в (9.32) действительную и мнимую части и применяя к ε' (ω , T) (9.33), получим следующее выражение для частоты ω_{κ} , выше которой должен появиться минимум ε' (T):

$$\omega_{\rm K} = \frac{T_{\rm K} - \theta}{\tau_0} , \qquad (9.34)$$

где то и Ө — не зависящие от температуры коэффициенты, определяемые соотношением (9.31).

Минимум є в точке Кюри означает, таким образом, температурный сдвиг и поиижение максимума є (T) как в полярной, так и в неполярной фазе. При $T > T_{\rm K}$ температура смещенного максимума є (T), обозначенная $T_{\rm n}$ (рис. 9.13), связана с частотой следующим соотношением:

$$T_{\rm m} = \theta + \omega_{\rm m} \tau_0.$$

В случае применимости уравнения Дебая из условия (9.34) следует, что минимум на температурной зависимости е' появляется, начиная с частоты $\omega_{\rm R} = 1/\tau$, т. е. с центра области дебаевской дисперсии. При практическом использовании соотношения (9.32) необходимо учитывать, что Θ характеризует закон Кюри — Вейсса в пьезоэлектрически «зажатом» кристалле и может отличаться от температуры фазового перехода $T_{\rm K}$. Уравнение (9.32), описывающее дисперсию ε^* (ω , T), позволяет экспериментально определить температурный параметр времени релаксации τ_0 . Из (9.32) следует, что температурный максимум ε' в области дисперсии, связанной с механизмом типа порядок — беспорядок, наблюдается при $T - \Theta = \omega \tau_0$

$$\varepsilon_{\max/\omega=\text{const}} = \frac{C}{2\omega\tau_0} + \varepsilon_{u\kappa}.$$
 (9.35)

Отсюда

$$au_0 = rac{T- heta}{\omega_{
m K}}$$
, или $au_0 = rac{C}{2\omega \left(\epsilon_{
m max}' - \epsilon_{
m UK}
ight)}$

В тех случаях, когда уверенно наблюдается лишь начало дисперсии є (ω) в окрестности фазового перехода (измерения в «центре» области дисперсии є затруднены из-за большого затухания, невозможностью наблюдать резонансы на куметре и по другим причинам), для определения τ_0 можно использовать наблюдаемое экспериментально снижение є' (ω_1) при различных температурах:

$$\tau_0 \approx \frac{T-\theta}{\omega_1} \sqrt{\frac{\varepsilon^x - \varepsilon'(\omega)}{\varepsilon^x - \varepsilon_{\rm HK}}}, \qquad (9.36)$$

где ω_1 — частота измерения в начальной области дисперсии, при которой є' (ω_1) синжается на 5...30% от начального значения ε^x (ε^x — диэлектрическая проницаемость закрепленного кристалла — выше частоты пьезорезонансов).

Для определения то можно использовать также данные о величине диэлектрических потерь, возрастающих в начальной области дисперсии:

$$\tau_{0} \approx \frac{\varepsilon''(\omega_{1})}{\varepsilon'(\omega_{1}) - \varepsilon_{HK}} \frac{T - \theta}{\omega_{1}} . \qquad (9.37)$$

Обычно все три способа определения τ_0 (9.35) — (9.37) приводят в пределах погрешности эксперимента к одинаковому результату.

Из (9.32) можно найти выражения для температурно-частотной зависимости диэлектрических потерь є (ω, T). Интересной особенностью температурных максимумов є является то обстоятельство, что они не смещаются с частотой (в противоположность случаю резонансной поляризации). Во всем интервале частот, где наблюдается явление дисперсии, максимумы є (T) расположены в области фазового перехода, т. е. при $T = T_{\kappa}$. Кроме того, в отличие от обычных для диэлектриков пологих релаксационных максимумов $\varepsilon''(T)$ в сегнето-электриках эти максимумы являются острыми.

Вследствие механических напряжений, дефектов структуры или примесей спектр дисперсии ε^* (ω , T) становится размытым, максимум ε'' (T)—более пологим, а минимум на температурной зависимости ε' может отсутствовать. На основании формул, приведенных в § 9.2 и 9.4, можно показать, что минимум ε' (T) в сегнетоэлектриках отсутствует при $\alpha \ge 0.4$, $\lambda \le 0.7$, $a \ge 10$ и $\sigma \ge 3$ (где α , λ , a и σ — параметры разных распределений релаксаторов).

9.6 ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ е* СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ТИПА СМЕЩЕНИЯ

Из экспериментальных зависимостей ε^* (v, T), полученных методами диэлектрических измерений на миллиметровых, субмиллиметровых и инфракрасных волнах, можно получить сведения о частоте v₀ и затухании γ «мягкой» моды колебаний кристаллической решетки.

Дисперсия є, обусловленная упругнм смещением ионов, обычно наблюдается в кристаллах на частотах около 10^{13} Гц, но в некоторых сегнстоэлектриках в окрестности фазового перехода частота «мягкой моды» решеточных колебаний может понижаться и до 10^{11} Гц. Изменение є (ω) носит резонансный характер. На рис. 9.14 сравниваются спектры кристаллов, в которых инфракрасный вклад в є отличается на несколько порядков по величине. Заметна общая тенденция: чем выше дизлектрическая проницаемость, тем ниже частота дисперсии є и тем больше затухание Г осциллятора, описывающего соответствующую моду колебаний кристаллической решетки (9.3).

Вблизи фазового перехода температурная зависимость частоты осциллятора определяется соотношением В. Кокрена

$$\omega_0 = A \left(T - \theta \right)^{1/2}. \tag{9.38}$$

Частота затухания слабо зависит от температуры:

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2. \tag{9.39}$$

Здесь первый член обусловлен двухфононным рассеянием на статических полях дефектов, а второй и третий — соответственно трех- и четырехфононными процессами в ангармоническом кристалле. Вблизи фазового перехода сравнительно слабой температурной зависимостью γ можно пренебречь. Однако относительное затухание $\Gamma = \gamma/\omega_0$ меняется с температурой критически:

$$\Gamma = B(T)(T - \theta)^{-1/2}, \qquad (9.40)$$

что обусловлено критическим изменением дисперсионной частоты.

Температурно-частотная зависимость є* сегнетоэлектриков с фазовым переходом типа смещения с учетом закона Кюри — Вейсса (5.30), уравнения Друде — Лорентца (9.3) и соотношения ЛСТ (5.26) характеризуется следующим выражением:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_{\infty} + \frac{C}{T - \theta} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} , \qquad (9.41)$$

где е_∞ характеризует диэлектрический вклад оптической поляризации и высокочастотных ИК-мод; С — постоянная Кюрн — Вейсса (~10⁶ К);



Рис. 9.14. Дисперсия ИК-вклада в є ионных кристаллов с разной проницаемостью:

КСІ — $\varepsilon_{\rm HK} = 2,5$, $\Gamma = 0,01$; TiO₂ — $\varepsilon_{\rm HK} = 70$, $\Gamma = 0,2$; SrTiO₃ (T = 90 K) — — $\varepsilon_{\rm HK} = 900$, $\Gamma = 0,9$; BaTiO₂ (T = 430 K) — $\varepsilon_{\rm HK} = 7000$, $\Gamma = 2,5$ (чем выше 8, тем инже частота и больше затухание; справа показаны фононные спектры этих же кристаллов по данным нейтронного рассеяния).

 Θ — температура Кюри — Вейсса (T_{κ} — Θ = 5...30 К). Температурной зависимостью γ пренебрегаем.

Разделив действительную и мнимую части в (9.41), с учетом (9.38) получим:

$$\varepsilon'(\omega, T) - \varepsilon_{\infty} = CA^2 \frac{A^2(T-\theta) - \omega^2}{[A^2(T-\theta) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2}; \quad (9.42)$$

279

$$e''(\omega, T) = CA^2 - \frac{\gamma \omega}{[A^2(T-\theta) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2};$$
 (9.43)

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{\gamma \omega}{A^2 \left(T - \theta\right)} \,. \tag{9.44}$$

Из (9.42) следует, что є' имеет в области дисперсии температурный максимум при $T_{m,e'} > \Theta$:

$$T_{m,e'} = \theta + \frac{\omega \left(\gamma + \omega\right)}{A^2} , \qquad (9.45)$$

причем максимальная величина диэлектрической проницаемости



Рис. 9.15. Температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика типа смещения, динамика решетки которого в неполярной фазе описывается задемпфированным осциллятором:

 $C = 1,1\cdot10^{6}$ К, A = 3 см⁻¹ . K⁻¹/2 н $\gamma = 50$ см⁻¹ (цифрами у кривых показана частота в см⁻¹, вертикальная прямая в точке $T_{\rm K}$ характеризуетскачок в' при переходе первого рода; минимум в' (T) образуется на частотах 6 . . 8 см⁻¹, пологий максимум в' (T) прослеживается в диапазоне 4 . . . 20 см⁻¹ при $T - \theta = 20$. . . 100 К; максимум в' (T) выражен на частотах 12 . . . 20 см⁻¹ при $T - \theta = 15$. . 40 К; 1 см⁻¹ = 3 · 10¹⁰ Гц).

Это означает, что при достаточно высокой частоте в точке фазового перехода должен наблюдаться минимум $\varepsilon'(T)$ — так же, как н для сегнетоэлектриков, близких к моделн перехода типа порядок — беспорядок. Таким образом, минимум $\varepsilon'(T_k)$ в области дисперсии должен наблюдаться во всех сегнетоэлектриках (за исключеннем несобственных, § 12.4).

На рис. 9.15 показана температурная зависимость є' титаната бария, рассчитанная выше T_{κ} для неполярной фазы. Видно, что максимум є' (T) смещается с частотой в область высоких температур, образуя минимум є' (T) в точке Кюри.

Из (9.43) следует, что температурный максимум должен иаблюдаться также и для ε'' при частоте $\omega = A (T - \Theta)^{1/2}$. Величина максимума $\varepsilon''(T)$

$$\varepsilon_{\max,T}^{''} = \frac{CA^2}{\gamma\omega} \,. \tag{9.47}$$

Наличие в области дисперсии максимума $\varepsilon''(T)$, который при достаточно высокой частоте смещается с температурой (при $T_{m,e''} > T_{\kappa}$), качественно отличает семейство кривых $\varepsilon''(\omega, T)$, описываемых моделью дисперсионного осциллятора, от аналогичных кривых, описываемых релаксационной моделью (9.32). Это обстоятельство может быть использовано для выбора той или иной модели при описании поляризации различных сегнегоэлектриков.

Выражения (9.45) — (9.47) дают возможиость найти из экспериментальных данных парамегры ω_0 и у в уравнении (9.41). В том случае, когда исследовано лишь начало дисперсии ε — найдено существенное возрастание tg δ , сопровождающееся изменением величины ε' — из (9.44) или (9.41), могут быть получены следующие простые выражения для расчета величины затухания:

$$\gamma \approx \frac{A^2 \left(T - \theta\right)}{\omega} \operatorname{tg} \delta \approx \frac{A^2 \left(T - \theta\right)}{\omega} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\mathrm{B}^{\mathrm{q}}}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}}, \quad (9.48)$$

где ω — частота измерений; ε₀ — проницаемость до начала дисперсии; έ_{вч} — снижение ε'в начальной (высокочастотной) области дисперсии.

В поликристаллических сегнетоэлектриках, а также в кристаллах, имеющих высокую концентрацию дефектов, при исследовании температурно-частотной зависимости величины ε*, описываемой в рамках осцилляторной модели, может быть также учтено распределение дисперсионных осцилляторов (как и в случае релаксаторов).

9.7. СРАВНЕНИЕ ДИСПЕРСИОННЫХ УРАВНЕНИЙ РЕЛАКСАТОРА И ЗАТУХАЮЩЕГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Значительный интерес и в то же время наибольшую сложность представляет случай, когда экспериментальная зависимость ε^* (ω) описывается уравнением дисперсионного осциллятора с большим затуханием ($\Gamma > 1$). Это явление часто наблюдается при исследовании сегнетоэлектриков. Как уже отмечалось в § 9.1, в этом случае в пределах погрешности измерений может возникнуть иеопределенность в выборе дисперсионной формулы Дебая (9.2) или Лорентца (9.3), кроме того, могут быть основания для предположений о распределении дисперсионных осцилляторов (9.20) и (9.30).

На рис. 9.16 показана зависимость от величииы относительного затухания основных параметров дисперсионного спектра, определяемых экспериментально: нормированной (на величину диэлектрического вклада) максимальной величины потерь ξ_m , иормированиой величины минимума ξ_{min} в области дисперсии, ширины спектра — относительной ширины области поглощения $\Delta \omega / \omega_{m}$, а также отношение частоты дисперсии к частоте осциллятора ω_{m} / ω_{0} .

Из приведенных данных видно, что по мере возрастания затухания величина $\xi_m^{"}$ снижается и стремится в пределе к дебаевскому значению $\xi_m^{"} = 0,5$. При $\Gamma > 4$ и относительной погрешности измерения диэлектрических потерь 10% по величине $\xi_m^{"}$ нельзя заключить, каким уравне-



Рис. 9.16. Влияние относительного затухания Г модели задемпфированного осциллятора на:

максимум ξ_m и минимум ξ_{\min} нормированного значения, отношение дебаевской частоты (максимума ξ_m) к осцилляторной) V₀ и на отношение ширины спектра Δv к частоте максимума ξ_m^{ω} .

нием (релаксационным или осцилляторным) нужно описывать данные о дисперсии ϵ . Если же погрешность измереиия ϵ'' достигает 20%, различие в относительной величине максимума поглощения дисперсионного осциллятора или релаксатора становится незаметным уже при $\Gamma > 2,5$.

Ширина спектра возрастает пропорционально величине затухания лишь при Г < 2, затем зависимость $\Delta \omega / \omega_{e_m} \sim 0 T \Gamma$ становится более

пологой и при больших Γ изменяется мало, приближаясь к ширине дебаевского спектра, равной 2 $\sqrt{3} \approx 3,5$ (9.5). При погрешности измерений потерь~10% различие осцилляторной и релаксационной формулы дисперсии є можно ваметить по параметру $\Delta \omega / \omega \sim$ при $\Gamma < 3$.

Характерной деталью частотной зависимости є при больших затуханиях является наличие $\xi'_{min} = [\Gamma (\Gamma + 2)]^{-1}$. Из рис. 9.16 видно, что ξ'_{min} (Г) изменяется сравнительно сильно и в области больших значений Г. Погрешность измерения є' существенно меньше, чем при определении є"; резонансные методы измерений, преимущественно используемые в области СВЧ, позволяют определять є' с погрешностью 2...3%, что позволяет сделать заключение о возможности описания дисперсии є моделью дисперсионного осциллятора даже при $\Gamma = 5...6$.

На рис. 9.16 показано также различие осцилляторной частоты ω₀ и частоты дисперсии, определяемой по максимуму поглощения (ω "). ^ет

Эти частоты практически одинаковы лишь при малых затуханиях. Попытка использовать ξ_m^{π} для определения ω_0 правомерна при исследовании ИК-спектров обычных ионных кристаллов, но в случае исследования сегнетоэлектриков приводит к ошибкам. В самом деле, уже при $\Gamma = 2...4$, осцилляторная частота будет в два-три раза превышать ту частоту, при которой наблюдается максимум поглощения. *Не зави*- сящим от величины Г является положение максимума эффективной проводимости (8.54), что и используется для определения ω_0 , а также для определения Г по различию ω_0 и ω_{e_m} (рис. 9.16). Этот способ при-

меним при $\Gamma < 5$, в противном случае изменение ω_{m}/ω_{0} с увеличени-

ем затухания становится слишком «пологим» и при $\Gamma \rightarrow \infty$ это отношение стремится к 0,1.

В связи с тем, что при большом затуханни осциллятора зависимость є* (ш) становится близкой к релаксационной, следует рассмотреть вопрос о том, можно ли найти единый молекулярный подход к вопросу о дисперсии є, включающий и резонанс, и релаксацию. В хорошо разработанной проблеме о резонансном поглощении в газах выделяются три основных механизма уширения спектральной линии, т. е. три механизма затухания: излучение ($\Gamma \sim \lambda_0^{-1}$), эффект Допплера $(\Gamma \sim T^{i/2})$ и столкновения частиц $(\Gamma \sim \lambda_0 T^{i/2})$. В интересующем нас случае сравнительно длинных волн, высокой температуры и конденсированной среды (твердый диэлектрик) важнейшим из перечисленных механизмов является столкновение. А. Хиппелем рассмотрен случай перехода резонансного спектра в релаксационный за счет увеличения давления газа — когда частота столкновений превышает частоту вращения ротатора (гантелеподобной молекулы). Плотность твердого диэлектрика соответствует плотности сильно сжатого газа, причем большая частота столкновений препятствует образованию дискретных квантовых состояний. В результате неопределенность в нахождении энергетнческого состояния становится равной $\Delta E = hv$, т. е. имеет порядок величины энергии кванта. Резонансное состояние при этом исчезает, и. спектральная линия расширяется в непрерывный спектр, т. е. осциллятор становится «переторможенным».

Математическая теория, объединяющая модель осциллятора н релаксатора, развивалась в работах Л. Ван Флека и Г. Фрелиха. Разрабатывалась в сущности модель ротатора в состоянии непрерывных столкновений — ротатора, находящегося в «вязкой среде». Было показано, что дисперсиониая формула Дебая несовершенна в области высоких частот (выше частоты дисперсии). Поправка в формуле Дебая, пазываемая иногда «инерционной коррекцией», приводит в сущности к дисперсионному уравнению «переторможенного» осцилятора.

Резюме. 1. Под дисперсией диэлектрической проницаемости подразумевается взаимообусловленное изменение действительной и мнимой части ε* при изменении частоты. Основным свойством дисперсии ε* (ω) является выполнение соотношений Крамерса — Кронига, которым должно подчиняться любое дисперсионное уравнение.

2. В широком диапазоне частот и по различным кристаллографическим направлениям в диэлектриках обычно наблюдается несколько областей дисперсии ε_{ij} , которые образуют диэлектрический спектр.

3. Релаксационная дисперсия характеризуется понижением ε' с частотой во всей области спектра (т. е. $\partial \varepsilon' / \partial \omega < < 0$). Размытые релаксационные спектры можно описать различными эмпирическими формулами, а также моделью нормально распределенных релаксаторов.

4. Резонансная дисперсия имеет участки (или участок) спектра, на которых $\partial \epsilon' / \partial \omega > 0$. Расширение резонансного спектра может быть обусловлено как возрастанием затухания осциллятора, так и распределением осцилляторов в диапазоне частот.

5. Частотно-температурная зависимость ε^* в сегнетоэлектриках характеризуется минимумом на зависимости $\varepsilon'(T)$, появляющимся в области дисперсии вблизи фазового перехода. При этом максимум $\varepsilon''(T)$ в сегнетоэлектриках, дисперсия которых описывается моделью релаксатора, всегда наблюдается в точке Кюри, а в сегнетоэлектриках, описываемых моделью осциллятора, температурный максимум поглощения соответствует частоте «мягкой моды» и поэтому смещается с температурой.

ГЛАВА 10

СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

10.1. СИЛЬНЫЕ ПОЛЯ И НЕЛИНЕЙНОСТЬ

К нелинейности приводит зависимость параметров, характеризующих отклик вещества на внешние воздействия, от интенсивности этих воздействий. В зависимости от природы воздействующего фактора нелинейность может быть механической, магнитной, электрической и пр. В физике диэлектриков изучаются, главным образом, свойства веществ в электрическом поле. Поэтому остановимся только на рассмотрении электрической нелинейности.

При повышении напряженности электрического поля Е простые соотношения

$$D = \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E;$$

$$j = \sigma E;$$

$$p = E^2 \omega \varepsilon_{\rm B} \varepsilon \operatorname{tg} \delta$$

(показывающие, как при изменении величины E меняются электрическая индукция, плотность тока и диэлектрические потери) нарушаются вследствие того, что параметры ε , σ и tg δ сами становятся зависимыми от E. Таким образом,

электрическая нелинейность диэлектриков проявляется в зависимостях ε (*E*), σ (*E*) и tg δ (*E*).

В большинстве диэлектриков нелинейность электрических свойств становится значительной только при напряженностях поля порядка $10^7 \dots 10^9$ В/м, когда уже близка возможность электрического пробоя. Более того, природа нелинейности и электрического пробоя близка, прежде всего это относится к нелинейной проводимости. По этой причине наблюдаемая в эксперименте нелинейность, особенно в зависимостях σ (*E*) и tg δ (*E*), может быть использована в качестве метода прогнозирования электрического пробоя. Иногда эти зависимости, включая также ε (*E*), служат для определения срока службы (параметра надежности) той или иной электроизоляционной конструкции.

Нелинейные свойства диэлектриков учитываются не только в случае прогнозирования их надежности, но и при разработке электронных приборов, действие которых основано на использовании зависимостей ε (*E*), σ (*E*) и tg δ (*E*). Не всегда проявление нелинейности означает скорую возможность электрического пробоя. Например, в тонких диэлектрических пленках электрическая прочность значительно повышается, а нелинейность электрических свойств появляется при довольно низких напряжениях. Кроме того, в некоторых диэлектриках нелинейность поляризации или проводимости возникает в сравнительно слабых полях — существенно меньших, чем напряженность поля электрического пробоя. Такие диэлектрики, наряду с тонкопленочными, находят применение в различных областях современной электроники.

10.2. НЕЛИНЕЙНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Нелинейная зависимость индукции от напряженности поля (рис. 1.2) приводит к зависимости ε (*E*). Выразить функцию ε (*E*) через параметры диэлектриков является сложной задачей, при решении которой необходимо учесть большое разнообразие особенностей механизмов установления поляризации в различных типах диэлектриков. Сравнительно простое аналитическое выражение для этой функции можно получить, представив ее в виде степенного ряда

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \dots \qquad (10.1)$$

Этот ряд обычно является быстро сходящимся. Такое представление зависимости $\varepsilon(E)$ упрощает расчет диэлектри-

ческой нелинейности и позволяет получить данные для сравнения нелинейных свойств различных веществ.

В случае центросимметричных диэлектриков при отсутствии дисперсии ε (ω) коэффициенты при нечетных степенях *E* в уравнении (10.1) обращаются в нуль, и функция ε (*E*) является четной. Учитывая быструю сходимость ряда (10.1), его можно ограничить третьим членом с коэффициентом ε_2 . Величина ε_2 , определяемая нелинейностью индукции, связана с введенным ранее параметром нелинейности (2.13):

$$e_2 = \frac{eN_e}{2E} = \frac{1}{2E} \frac{de}{dE} . \qquad (10.2)$$

Для нецентросимметричного диэлектрика коэффициенты как при четных, так и при нечетных степенях E в формуле (10.1) отличные от нуля. Но и для такого диэлектрика зависимость ε (E) имеет довольно простой вид вследствие того, что ряд (10.1) быстро сходится и в большинстве случаев его можно ограничить вторым членом с коэффициентом ε_1 . Связь между этим коэффициентом и параметром N_{ε} следует из (10.1) и (2.13):

$$\varepsilon_1 = \varepsilon N_{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dE}$$
 (10.3)

Макроскопическое выражение (10.1), характеризующее нелинейную зависимость диэлектрической проницаемости от макроскопического поля *E*, определяется нелинейной микроскопической зависимостью поляризуемости α от напряженности микроскопического поля *F*:

$$\alpha(F) = \alpha_0 + \alpha_1 F + \alpha_2 F^2 + \alpha_3 F^3 + \dots \quad (10.4)$$

Однако аналитический переход от этой зависимости к (10.1) может оказаться весьма сложным, так как микроскопическое поле F, действующее на молекулы, атомы или ионы диэлектрика, может значительно отличаться от поля E и связано с ним сложными соотношениями, вывод которых приводился в гл. 5. Было показано, что установить связь F(E) достаточно строго можно лишь для газов, неполярных жидкостей и кристаллов со сравнительно простой структурой.

В принципе любой диэлектрик является нелинейным. Это следует из расчетов поляризуемости элементарных моделей, представляющих тот или иной механизм поляризации (примеры расчета зависимости α (F) приводились в гл. 4). Но из анализа многих механизмов поляризации следует малая нелинейность α , чем естественно объясняются небольшие значения N_e для макроскопической зависимости є (E) большинства диэлектриков.

Экспериментально нелинейность может быть обнаружена, когда изменение диэлектрической проницаемости в сильном поле составляет 5 ... 10% от начального ее значения е (10.1). Следует отметить, что для газов изменение величины ε₀ — 1 на 10% возможно лишь в полях порядка 10¹⁰ В/м, для неполярных жидких диэлектриков такое изменение є может быть достигнуто при $E \approx 10^9$ В/м, а для кристаллов типа NaCl — при E ≈ 10⁸ В/м. Указанные величины напряженности поля либо значительно превышают, либо близки к пробивной напряженности перечисленных диэлектриков. Таким образом, экспериментальное определение малых значений N_e с помощью обычных диэлектрических измерений часто не представляется возможным. Лишь в тонких пленках твердых диэлектриков в связи с наблюдаемым в них эффектом повышения пробивной напряженности при небольших значениях N_e нелинейность может быть исследована таким способом. Исследования диэлектриков с малой нелинейностью выполняются косвенными методами, например, при помощи анализа высших гармоник, возникающих в нелинейном веществе при приложении синусоидального напряжения. В центросимметричных диэлектриках доминирует третья гармоника, а в нецентросимметричных --- вторая. Можно показать, что интенсивность этих гармоник находится в прямой зависимости от параметров нелинейности є₁ и є₂ (10.2) и (10.3).

Как правило, величина коэффициента нелинейности тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость. Эта закономерность установлена для параэлектриков. В § 10.3 будет аналитически показано, что для этих диэлектриков функция N_{ε} (ε) является кубической, т. е. $N_{\varepsilon} \sim \varepsilon^3$. Зависимость N_{ε} (ε) отражает тот факт, что большая величина ε обусловливается высокой поляризуемостью («электрической мягкостью») диэлектрика. В диэлектриках с повышенными значениями ε нелинейность обнаруживается раньше, чем явление пробоя. Например, в полярных жидкостях при напряженностях порядка 10⁶ ... 10⁷ В/м, а в сегнетоэлектрических кристаллах даже при 10⁴ ... 10⁵ В/м диэлектрическая проницаемость уже существенно изменяется с напряжением.

На рис. 10.1 показана типичная зависимость ε (*E*) в диэлектриках с различной величиной ε . Чем больше величина диэлектрической проницаемости, тем больше и нелинейность. Наибольшей нелинейностью обладают *параэлектрики*,
величина є которых достигает $10^3 \dots 10^4$. Во всех приведенных на рис. 10.1 случаях є с ростом напряженности поля уменьшается. Однако здесь не приведены данные о доменной нелинейности *сегнетоэлектриков*, в которых участку понижения є (E) предшествует значительный рост диэлектрической проницаемости с ростом напряженности поля.

Доменная нелинейность возникает при переориентации спонтанной поляризованности целых областей сегнетоэлектрика — доменов. При этом изменяющаяся поляризован-



Рис. 10.1. Зависимость є (Е) для различных кристаллических диэлектриков:

J — титанат бария — выше $T_{\rm K'}$ 420 К; 2— титанат стронция, 77 К; 3— сегнетова соль, 290 К; 4— ниобат лития, 300 К; 5—кварц, 300 К (пунктирная линия показывает возможную область электрического пробоя, а штрихпунктирная характеризует возможный лазерный пробой).



Рис. 10.2. Нелинейные свойства титаната бария (кривая 1), а также варикондов ВК-2 (2) и ВК-5 (3).

ность приводит и к изменению диэлектрической проницаемости: ε ~ dP/dE. Поляризованность сегнетоэлектрика состоит из почти линейного вклада обычных механизмов

упругой и тепловой поляризации P_n и из нелинейной ориентационной поляризации P_o , т. е. $P = P_n + P_o$. В слабых полях $P_o = 0$, так как коэрцитивное поле E_{κ} препятствует доменной переполяризации. Но при повышении напряженности поля до значения $E \ge E_{\kappa}$ величина P быстро растет за счет P_o , вследствие чего наблюдается резкий рост ε (E) (рис. 10.2). Когда поле достигает такого значения, что все домены уже участвуют в переполяризации, вклад P_o остается постоянным, но величина ε падает, так как поле E продолжает нарастать. В результате зависимость ε_{sp} (E) характеризуется кривой с максимумом (рис. 10.2).

Индекс при є означает, что в данном случае исследуется

усредненная за период изменения электрического напряжения «эффективная» диэлектрическая проницаемость. Когда существует зависимость ε (*E*), то понятие о ε как постоянном коэффициенте пропорциональности между *D* и *E* становится неправомочным. Под эффективной проницаемостью понимается диэлектрическая проницаемость такого линейного диэлектрика, через который протекает реактивный ток смещения той же плотности, что и средний ток смещения через нелинейный диэлектрик.

Специальные сегнетоэлектрические материалы — вариконды, характеристики которых приводились для примера на рис. 10.2, используются в качестве нелинейных конденсаторов на частотах до 50 кГц. Зависимость $\varepsilon_{s\phi}$ (*E*) позволяет с помощью варикондов осуществить модуляцию и усиление электрических сигналов.

Важным параметром, предопределяющим возможность использования того или иного диэлектрика в конкретном нелинейном устройстве, является не только значение N_e , но и величина, характеризующая *инерционность* нелинейности. Эта величина определяет выбор частотного диапазона исследования нелинейности и ограничивает быстродействие устройств, в которых применяются нелинейные диэлектрики.

Быстродействие проявления диэлектрической нелинейности определяется временем релаксации тех микроскопических процессов, которые ответственны за поляризацию. К наименее инерционной относится упругая поляризация, в особенности электронная, нелинейность которой используется в оптике (§ 10.4). Другие механизмы поляризации на оптических частотах невозможны. В диапазоне СВЧ и при более низких частотах может быть использована нелинейность ионной и дипольной упругой поляризаций. С инерционностью этих двух видов поляризации связана дисперсия є в инфракрасном диапазоне волн. Наибольшей нелинейностью инфракрасной поляризации обладают параэлектрики типа смещения (§ 10.3), которые в настоящее время считаются наиболее перспективными для применения в устройствах высоких и сверхвысоких частот.

Большой инерционностью отличаются различные механизмы тепловой и особенно неоднородной поляризации, включая макродипольную и объемнозарядную. Диэлектрики, в которых преобладают эти механизмы поляризации, могут использоваться в качестве нелинейных элементов лишь в области сравнительно низких частот. Например, в сегнетокерамике, применяемой в варикондах типа ВК-2 и ВК-5, весьма высокая нелинейность (рис. 10.2) связана со сравнительно медленным механизмом доменной переориентации. По мере повышения частоты максимальная величина $\varepsilon_{9\Phi}$ на приведенных характеристиках снижается, начиная примерно с 10⁴ Гц. Следовательно, при более высоких частотах снижается и нелинейность указанных материалов, чем ограничивается частотный диапазон их технического использования.

Изучение нелинейности тепловой и неоднородной поляризации представляется интересным в том отношении, что эти механизмы обычно обусловлены микродефектами или даже макроскопической неоднородностью диэлектрика. Эти же дефекты структуры, как известно, понижают пробивное напряжение. Обнаружение низкочастотной нелинейности в диэлектрике или в диэлектрическом устройстве является свидетельством того, что исследуемый объект не является совершенным, т. е. содержит дефекты и, следовательно, электрическая прочность его понижена. Таким образом, появляется возможность прогнозировать надежность диэлектрической конструкции с помощью неразрушающих испытаний. Разумеется, при этом важен правильный выбор частотного диапазона исследования нелинейности. Для неоднородных диэлектриков эти исследования могут проводиться (в зависимости от характера неоднородности) не только на звуковых, но и на инфранизких частотах (ниже 20 Гц, иногда при 10⁻³ ... 10⁻⁴ Гц). В различных диэлектриках с тепловой поляризацией в окрестности дефектов частотный диапазон исследования нелинейности в зависимости от температуры может находиться в интервале 10^{-2} 10¹⁰ Гп.

Таким образом, диэлектрическая нелинейность проявляется как отклонение от линейного закона зависимости D(E), что означает изменение ε (E). В принципе нелинейность в сильных полях всегда имеет место, но практическое значение нелинейные свойства диэлектриков приобретают лишь в ряде случаев. Математическое описание свойств нелинейных диэлектриков значительно усложняется по сравнению с линейными. Скорость изменения ε (E) не может превышать скорости установления поляризации и зависит от времени релаксации. Нелинейность диэлектриков все чаще используется в современной электротехнике (для прогнозирования надежности диэлектрических изделий), в радиоэлектронике и технике физического эксперимента.

10.3. НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА ПАРАЭЛЕКТРИКОВ

Целесообразно привести пример математического описания нелинейности в диэлектриках. С этой целью остановимся на свойствах сегнетоэлектриков в неполярной фазе (выше точки Кюри) и свойствах «виртуальных» сегнетоэлектриков, которые всегда остаются неполярными (§ 12.4). Такие вещества часто называют параэлектриками. Для них температурная зависимость диэлектрической проницаемости описывается законом Кюри — Вейсса.

Общее выражение, учитывающее как температурное, так и нелинейное изменение диэлектрической проницаемости, приводится в § 12.4 (12.13). Это выражение можно представить быстро сходящимся рядом

$$\epsilon (T, E) = \frac{C}{T-\theta} - \frac{k}{3} \left(\frac{C}{T-\theta} \right)^4 E^2 + \frac{2}{9} k^2 \left(\frac{C}{T-\theta} \right)^7 E^4 - \dots, \qquad (10.5)$$

где С — постоянная Кюри — Вейсса; $k = 3\beta \varepsilon_{\rm B}^3$ — постоянная величина для данного параэлектрика; θ — температура Кюри — Вейсса. Определим из (10.5) $TK_{\rm e}$ и $N_{\rm e}$ (2.12) и (2.13):

$$TK_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = -\frac{1}{T-\theta} + \frac{kC^3}{(T-\theta)^4} E^2 - \frac{k^2 C^4}{(T-\theta)^7} E^4;$$
$$N_{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} = -\frac{2}{3} \frac{kC^3}{(T-\theta)^3} E + \frac{2}{3} \frac{k^2 C^6}{(T-\theta)^6} E^3.$$

Полученные соотношения иллюстрируются графически на рис. 10.3. Интересно отметить, что величина TK_e зависит от напряженности электрического поля, а нелинейность N_e от температуры. При некоторой температуре нелинейность оказывается максимальной, что представляет большой интерес в связи с выбором рабочих режимов нелинейных параэлектрических элементов при их использовании в технических устройствах. Определим из последнего выражения напряженность поля E_{max} , при которой нелинейность максимальна:

$$E_{\max}^2 = \frac{(T-\theta)^3}{3kC^3} .$$
 (10.6)

Величина *E*_{max} характеризует параэлектрическую «жесткость» нелинейного материала и предопределяет выбор рабочего электрического напряжения. На практике стремятся к снижению этого напряжения. Это обусловлено как требованием повышения надежности устройства (рабочее напряжение должно быть значительно меньше напряжения электрического пробоя), так и требованием снижения управляющих мощностей (которые приводят к нагреванию нелинейного диэлектрика).



Рис. 10.3. Зависимости є (T), $TK_{\varepsilon}(T)$, є (Е) и $N_{\varepsilon}(E)$ для параэлектриков.

Вследствие малой инерционности поляризационных процессов параэлектрики весьма перспективны для применения в технике в качестве параметрических усилителей, модуляторов, фазовращателей и др. Кроме титаната стронция, нелинейность которого проявляется лишь при низких температурах, разработаны для СВЧ нелинейные керамические сегнетоэлектрики типа ВК-7 и ВК-8.

Для практических применений параэлектриков на сверхвысоких частотах желательно, чтобы величины и температурная зависимость є были наименьшими, а нелинейность — наибольшей. Однако из приведенных соотношений следует, что нелинейность пропорциональна кубу диэлектрической проницаемости, а поле, в котором нелинейность максимальна, возрастает при удалении от точки Кюри как $(T - \theta)^{3/2}$. Поэтому различные технические требования, предъявляемые к СВЧ-диэлектрику (термостабильность, нелинейность и малая величина є), трудно удовлетворить. Тем не менее решение этого вопроса возможно.

Нелинейные сегнетоэлементы выполняют в виде тонких пленок, нанесенных на подложку из диэлектрика, обладающего высокой теплопроводностью (BeO или MgO). Разные коэффициенты теплового расширения подложки и пленки приводят к возникновению в последней механических напряжений, вследствие чего величина є снижается, а зависимость є (T) сильно размывается. Кроме того, в пленке рабочие напряжения понижаются, а пробивная напряженность возрастает (§ 11.5). Обеспечение подложкой хорошего теплоотвода предотвращает перегрев нелинейной пленки, в которой плотность CBЧ энергии может достигать большой величины.

10.4. ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Важным примером применения нелинейной поляризации диэлектриков в современной науке и технике служат два новых направления электроники — электрооптика и нелинейная оптика, в основе которых лежат возможности электрического управления оптическим коэффициентом преломления и генерации высших световых гармоник при воздействии на кристаллы светом высокой интенсивности, полученным в оптических квантовых генераторах (лазерах). В соответствующих оптических приборах используются монокристаллы, прозрачная керамика или жидкие кристаллы. В большинстве случаев в электрооптических и нелинейных оптических устройствах также применяют сегнетоэлектрики, диэлектрическая нелинейность которых и на оптических частотах превосходит нелинейность других кристаллов.

Электрооптический эффект связан с анизотропией свойств диэлектриков. В анизотропной среде е_и представляет собой симметричный тензор второго ранга, который можно охарактеризовать поверхностью второго порядка (§ 3.2):

$$\frac{x^2}{e_{11}} + \frac{y^2}{e_{22}} + \frac{z^2}{e_{33}} = 1,$$

где ε_{11} , ε_{22} и ε_{33} — главные компоненты тензора, приведенного к диагональному виду.

Оптический коэффициент преломления, связанный с диэлектрической проницаемостью соотношением $n^2 = \varepsilon$, не является тензором второго ранга. Поэтому для более удобного описания оптической анизотропии кристаллов используется *тензор поляризационных* - констант $a_{ij} = \varepsilon_{ij}^{-1}$, который характеризует ту же поверхность второго порядка:

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 = 1.$$
 (10.7)

Приведенное уравнение описывает эллипсоид общего вида с главными полуосями, равными коэффициентам преломления n_1 , n_2 и n_3 (рис. 10.4).



Рис. 10.4. Эллипсоиды коэффициентов преломления (оптические индикатрисы) диэлектриков различной симметрии.

Эллипсоид показателей преломления характеризует зависимость коэффициента преломления вещества от направления. В оптически изотропных диэлектриках (газы, жидкости, стекла, аморфные вещества, кубические кристаллы) показатель преломления при отсутствии приложенного сильного поля или механического напряжения во всех направлениях одинаков. Поэтому эллипсоид показателей преломления представляет собой сферу:

$$a_{11}(x^2 + y^2 + z^2) = 1. \tag{10.8}$$

В сильном электрическом поле за счет электрооптического эффекта сфера искажается, нарушить сферичность диэлектрического эллипсоида может также механическое напряжение (пьезооптический эффект).

Во многих кристаллах (тетрагональной, гексагональной и ромбической симметрии) оптическая индикатриса представляет собой эллипсоид вращения:

$$a_{11} \left(x^2 + y^2 \right) + a_{33} z^2 = 1. \tag{10.9}$$

Такие кристаллы называют одноосными. Для них принято выделять коэффициент преломления для обыкновенного луча ($n_0^2 = a_{11}^{-1}$) и коэффициент преломления необыкновенного луча ($n_e^2 = a_{33}^{-1}$). В случае $n_e > n_0$ эллипсоид (оптическая

индикатриса) получается вытянутым, а кристалл называется оптически положительным (рис. 10.4, e). При $n_e < n_0$ эллипсоид показателей преломления оказывается сплюснутым, а кристалл называется оптически отрицательным. Приложенное к одноосному кристаллу электрическое поле деформирует оптическую индикатрису и может превратить кристалл в двухосный.

Кристаллы низкой симметрии (тригональная, моноклинная и ромбическая) всегда являются двухосными, а их оптическая индикатриса характеризуется тремя коэффициентами преломления n_1 , n_2 и n_3 . Уравнением индикатрисы в этом случае является уравнение эллипсоида общего вида (10. 7).

В сильных электрических полях вследствие изменения диэлектрической проницаемости (а следовательно, и коэффициента преломления) происходит *деформация оптического эллипсоида* — изменение его размеров и поворот. В этом собственно и заключается электрооптический эффект. Количественно это явление удобно описывать приращением компонентов тензора поляризационных констант: $\Delta a_{ij} = a_{ij}$ (0) — — a_{ij} (E).

Величину этого приращения можно разложить в ряд по напряженности электрического поля:

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l + \dots \quad (10.10)$$

Поскольку ряд является быстро сходящимся, достаточно ограничиться первыми двумя членами.

Линейный электрооптический эффект, или эффект Поккельса, описывается первым членом этого ряда (когда имеет место линейный эффект, более высокими степенями разложения Δa_{ij} (E) можно пренебречь):

$$\Delta a_{ij} = \mathbf{r}_{ijk} \mathbf{E}_k. \tag{10.11}$$

Коэффициенты линейного электрооптического эффекта *г*_{ijk} образуют компоненты тензора третьего ранга. Можно показать, что электрооптические коэффициенты связаны с коэффициентами, описывающими диэлектрическую нелинейность. Для простоты остановимся на изотропном случае. Из (10.1) и (10.11) имеем:

$$\Delta a = rE = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2}; \quad n_0^2 = \varepsilon_0;$$
$$n^2 = \frac{1}{a} = \varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 E + \dots,$$
$$r \approx -\varepsilon_1 \varepsilon_0^{-2}.$$

отсюда

295

Так же, как и диэлектрическая нелинейность, описываемая коэффициентом ϵ_1 , линейный электрооптический эффект характерен только для нецентросимметричныхдиэлектриков. В них квадратичным вкладом в измерение поляризационных констант обычно можно пренебречь.

В центросимметричных диэлектриках линейный эффект отсутствует и $r_{ijk} = 0$. Поэтому изменение оптической индикатрисы в сильном электрическом поле приходится описывать ближайшим другим (т. е. квадратичным) членом ряда (10.10). К в а д р а т и ч н ы й электрооптический эффект иначе называют эффектом Керра. Уравнения для этого эффекта следующие:

$$\Delta a_{ij} = R_{ijki} E_k E_i. \tag{10.12}$$

Аналогичным образом можно показать связь квадратичных электрооптических коэффициентов и коэффициентов диэлектрической нелинейности ε_2 , введенных в § 10.2: $R \approx -\varepsilon_2 \times \varepsilon_0^{-2}$, где ε_0 — начальное значение диэлектрической проницаемости (в слабых полях).

Квадратичным электрооптическим эффектом обладают в принципе любые диэлектрики, в том числе и изотропные. Эгот эффект, как и диэлектрическая нелинейность, достаточно велик в полярных жидкостях и в параэлектрических кристаллах (сегнетоэлектриках выше точки Кюри). Линейный электрооптический эффект, как следует из сравнения (10.11) и (10.12), позволяет получить существенное изменение коэффициента оптического преломления при более низких напряжениях, чем квадратичный. Широко известными кристаллами, обладающими значительной величиной коэффициента r_{ijk} , являются дигидрофосфат калия (KDP), дигидрофосфат аммония (ADP), а также ниобат и танталат лития (LiNbO₃ и LiTaO₃).

Возможность управлять посредством электрического напряжения величиной коэффициента преломления кристаллов широко используется в электронике и оптике. Модуляция интенсивности светового пучка за счет электрооптического эффекта давно применяется для записи звука на кинопленку. В последние годы электрооптический эффект используют в квантовой электронике для управления лазерным лучом. Применение в этом случае электрооптических кристаллов позволяет модулировать световой луч лазера сигналами сверхвысокой частоты, что в миллионы раз повышает плотность информации, передаваемой по лазерным каналам связи. Выше, при рассмотрении электрооптических эффектов, предполагалось, что поляризация не зависит от интенсивности света. *Нелинейная оптика*, напротив, рассматривает в первую очередь физические явления, возникающие в зависимости от интенсивности самой световой волны. Как исследование, так и техническое применение таких явлений стало возможным только благодаря открытию лазеров, в мощных световых пучках которых можно получить напряженности электрооптического поля выше 10⁸ В/м. Такие поля сравнимы с величиной электрических полей в молекулах и атомах, в результате чего оптическую нелинейность можно обнаружить во всех диэлектриках. Однако максимальной величины эта нелинейность достигает в сегнетоэлектриках и сегнетоэлектриках-полупроводниках (§ 12.7).

К нелинейным оптическим явлениям относят изменение (увеличение) показателя преломления диэлектрика при возрастании интенсивности света, генерацию кристаллом вторичного оптического излучения другой частоты в сильном световом поле и различные параметрические эффекты. Последние возникают в нелинейной колебательной системе (кристалле) в результате периодического изменения оптических свойств при воздействии двух или нескольких сигналов разной частоты.

Физические причины, приводящие к оптической нелинейности диэлектриков, можно объяснить в разных аспектах. Уже при изучении простейшей модели электронной упругой поляризации в § 4.3 было показано, что в сильном электрическом поле поляризуемость α_e возрастает. Из уравнения Клаузиуса — Мосотти (§ 5.3) следует, что возрастание α_e приводит к увеличению в сильном световом поле коэффициента преломления:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N_e\alpha_e}{3\varepsilon_{\rm B}},$$

где N_e — концентрация атомов.

В модели ангармонического осциллятора (§ 4.6) рассматривался вопрос о генерации высших гармоник, интенсивность которых, кроме величины поля, определяется также коэффициентом ангармоничности. С микроскопической точки зрения оптическая нелинейность может быть следствием нескольких элементарных взаимодействий: фотон-фононных, фотон-магнонных, фотон-фотонных и др. Фотон-фононное взаимодействие, например, можно представить следующим образом. В сильном электромагнитном поле возникает механическое давление, которое пропорционально квадрату напряженности поля. Механическое воздействие изменяет оптический коэффициент преломления кристалла, т. е. самовоздействие световой волны обусловлено явлением электрострикции (§ 1.2). В динамическом случае этот процесс можно представить так, что давление приводит к генерации акустической волны, которая модулирует коэффициент оптического преломления.

Для феноменологического описания оптической нелинейности могут быть использованы выражения (10.1) — (10.3), в которых в данном случае учитывается только электронный вклад в диэлектрическую проницаемость. Согласно изложенным в § 10.2 представлениям, в нецентросимметричном диэлектрике генерируется преимущественно вторая гармоника 2ω (если частота лазера равна ω). В центросимметричных диэлектриках возбуждается преимущественно третья гармоника (3ω). Линейно зависящую от интенсивности света вторую гармонику можно наблюдать при меньших световых полях, чем третью оптическую гармонику, обусловленную квадратичным эффектом (10.2).

В самом деле, впервые нелинейная оптическая генерация «света светом» была обнаружена в 1961 г. именно в нецентросимметричном (пьезоэлектрическом) кристалле кварца при использовании излучения рубинового лазера. Однако в первых экспериментах коэффициент преобразования мощности основного сигнала во вторую гармонику не превышал 10⁻¹¹, поэтому обнаружение такого нелинейного эффекта представляло собой сложный физический эксперимент. Но уже вскоре на кристаллах с большей нелинейностью был достигнут к.п.д. такого преобразования порядка 0,1. Оптические умножители частоты, расширяющие ассортимент источников когерентного оптического излучения, широко используются в квантовой электронике и современных оптических системах.

Упомянутый выше эффект возрастания коэффициента преломления диэлектрика под воздействием света высокой интенсивности применяется для фокусировки лазерного излучения. При этом световой канал в диэлектрике, по которому распространяется луч лазера, играет роль линзы, потому что ближе к центру этого пучка, где напряженность поля выше, больше и коэффициент преломления, в то время как на границе светового пучка коэффициент преломления мало отличается от его значения в неосвещенной части прозрачной пластинки. Самофокусировка интенсивного света при прохождении через плоскопараллельную пластинку (изготовленную из оптически нелинейного кристалла или стекла) используется как для изучения явления лазерного пробоя в диэлектриках, так и для получения лазерных пучков сверхвысокой интенсивности, которые находят применение в современных физических экспериментах.

•Одним из важных классов нелинейных оптических устройств является генерация света, перестраиваемого по частоте. Такие генераторы необходимы для спектрометров различного диапазона, а также для оптических систем связи. В этом случае используются различные параметрические явления, происходящие в нелинейной оптической среде. Генераторы разностных частот, позволяющие получить интенсивное монохроматическое вторичное излучение, перекрывают весь широкий диапазон инфракрасных волн. Генераторы суммарных частот дают возможность распространить лазерные источники мощного когерентного света в более высокочастотный диапазон — ультрафиолетовый. Кроме генераторов в настоящее время разработаны оптические параметрические усилители, также использующие нелинейные оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов типа KDP и ниобата лития.

10.5. НЕЛИНЕЙНОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Отклонение от закона Ома $j = \sigma E$, т. е. нелинейная проводимость, наблюдается в диэлектриках, как правило, в сильных электрических полях (в некоторых случаях, например, в газах отклонения от закона Ома возможны и при низких напряжениях). Так как $\sigma = nqu$ (2.6), то нарушение закона Ома означает, что от напряженности поля зависит подвижность u или концентрация n носителей заряда.

Электропроводность **газов** детально рассмотрена в гл. II в связи с их пробоем. Отметим только, что нелинейный участок проводимости в газах начинается уже при напряженности электрического поля порядка 1...10 В/м, когда электрическое поле начинает нарушать равновесие между процессами ионизации и рекомбинации носителей заряда (§ 11.2, рис. 11.3). При этом проводимость при увеличении напряженности поля не возрастает, как в других диэлектриках, а *уменьшается*. Дело в том, что в газах концентрация носителей заряда в слабых полях зависит только от интенсивности внешних ионизаторов, так что по мере повышения напряжения все возникающие носители уходят на электроды. На характеристике j(E) при этом имеется область насыщения, которая наблюдается в газах до полей порядка $10^5...10^6$ В/м. И лишь в сильных полях, когда носители заряда начинают генерироваться в объеме газа за счет процессов ударной ионизации, отклонение от закона Ома приобретает обычный для большинства диэлектриков характер, т. е. величина проводимости возрастает с ростом напряженности поля (рис. 11.3).

В жидких диэлектриках нелинейная проводимость возникает при достаточно высоких полях (10⁶ ... 10⁷ В/м). Участок насыщения в зависимости *j* (*E*), подобный наблюдаемому в газах, обнаруживается только при исследовании чистых жидкостей. К тому же область насыщения появляется при напряженности поля в миллионы раз большей, чем в газах. В большинстве случаев в жидких диэлектриках в полях 10⁶ ... 10⁸ В/м отмечается лишь нелинейно возрастающий участок на зависимости *j* (*E*).

Для объяснения нелинейной проводимости жидких диэлектриков в сильных полях предполагаются различные физические механизмы. Электропроводность жидкостей может быть как ионной, так и электронной, а сильное поле может изменять как концентрацию, так и подвижность носителей заряда. Поэтому механизмы нелинейности могут быть разными.

В случае ионной проводимости избыточный рост j(E)в сильных полях объясняется повышением степени диссоциации молекул жидкости. Электрическое поле растягивает положительные и отрицательные ионы молекул в противоположные стороны и нарушает связь между ними. В результате повышается концентрация свободных носителей заряда. Как показал Онзагер, этот механизм приводит к возрастанию плотности тока в зависимости от напряженности поля как exp (\sqrt{E}), т. е.:

$$j \approx j_0 \exp\left(\frac{1}{kT} \sqrt{q^2 \varepsilon^{-1} E}\right),$$
 (10.13)

где k — постоянная Больцмана; q — заряд ионов; є — диэлектрическая проницаемость.

При ионной проводимости отклонение от линейного закона Ома может быть обусловлено также повышением подвижности ионов, преодолевающих под воздействием поля потенциальные барьеры. Обращаясь к рассмотренной ранее модели электропроводности (§ 7.3) и на этот раз не пренебрегая величиной ΔU по сравнению с kT, получим, что подвижность ионов зависит от напряженности поля (в отличие от формулы (7.10), выведенной в приближении слабых полей). Переходя далее к выводу выражения для плотности тока, имеем

$$j \approx j_0 \exp\left(\frac{-q\delta E}{kT}\right)$$
, (10.14)

т. е. плотность тока для этой модели должна возрастать как exp (E).

Электрон ная проводимость в жидких диэлектриках практически отсутствует в слабых полях и поэтому изучена в меньшей степени, чем ионная. Однако в сильных полях появление электронов за счет инжекции с катода и ударной ионизации может вызвать нелинейную проводимость. Если использовать теорию Таунсенда, разработанную для ударной ионизации в газах, то нелинейный рост плотности тока можно описать следующим выражением:

$$j = aE^2 \exp\left(-\frac{b}{E}\right), \qquad (10.15)$$

где *а* и *b* — константы, характеризующие диэлектрик.

Однако в жидкости, в отличие от газов, эксперимент показывает отклонение от этой зависимости, обусловленное «прилипанием» электронов проводимости к молекулам жидкости, что снижает их подвижность.

Таким образом, как механизмы ионной проводимости, так и рост электронного тока в сильных полях могут приводить к резкому возрастанию плотности тока в жидких диэлектриках в сильных электрических полях. Решить вопрос о том, какой именно из перечисленных механизмов преобладает в данном диэлектрике, помогает эксперимент. В самом деле, если доминирует механизм Онзагера (10.13), то lgj должен изменяться пропорционально \sqrt{E} , а в случае справедливости выражения (10.14) линейная зависимость должна наблюдаться между lgj и E.

Отклонения от закона Ома в сильных полях характерны также и для твердых диэлектриков. В них, однако, участок насыщения на зависимости *j* (*E*) не наблюдается. В случае ионной электропроводности твердых диэлектриков нелинейность объясняется ростом подвижности носителей заряда (10.14). Рост электронной проводимости в сильном поле обычно описывается эмпирической формулой Пуля

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[b \left(E - E_0 \right) \right], \quad (10.16)$$

где E_0 и σ_0 — напряженность поля и проводимость, начиная с которой наблюдается отклонение от закона Ома; b — коэффициент, определяемый из экспериментальных данных по наклону зависимости $\lg \sigma = \varphi(E)$, которая при выполнении формулы Пуля представляет собой прямую линию.

Нелинейные свойства за счет повышения концентрации носителей заряда в диэлектриках могут проявляться также из-за процессов инжекции — эмиссии электронов или дырок из металлических электродов. Явление инжекции в широкозонных полупроводниках и диэлектриках широко используется в приборах современной микроэлектроники. Поэтому вопрос об инжекционных процессах на границе металл — диэлектрик заслуживает отдельного рассмотрения.

10.6. ИНЖЕКЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ДИЭЛЕКТРИК И ТОПЗ

Инжекционные токи возникают в диэлектриках в сравнительно сильных электрических полях и приводят к различным неравновесным явлениям, наиболее важные из которых связаны с токами, ограниченнымн пространственным зарядом (ТОПЗ). Изучение процессов инжекции и близких к ним явлений представляет значительный интерес для физики диэлектриков. Введенные в кристалл избыточные электроны (или дырки) позволяют получить важную информацию о концентрации и структуре дефектов в диэлектриках и широкозонных полупроводниках. Многие структурные дефекты в кристаллах оказываются своеобразными «ловушками», которые захвагывают инжектируемые в диэлектрик неравновесные носители. В зонной структуре диэлектрика или полупроводника обнаруживаются при этом локальные энергетические состояния, соответствующие дефектам структуры — «уровни прилипания», «центры рекомбинации» и др. Сведения об электронных свойствах кристаллов с дефектами можно получить из вольт-ампериых характернстик ТОПЗ.

Наиболее изучены процессы монополярной инжекции, при которой в кристалл вводятся носители только одного типа (электроны или дырки). При этом инжекция происходит из одного металлического электрода: или электроны проникают в диэлектрик из катода, или дырки — из анода. В случае биполярной (двойной) инжекции электроны и дырки вводятся в кристалл с двух противоположных электродов.

Кяк при монополярной, так и при биполярной инжекими носители заряда оказываются неравновесными и приводят к нарушению электронейтральности кристалла (напомним, что равновесные носители, например тепловые, генерируются парами, т. е. одновременно образуется как электрон в зоне проводимости, так и дырка в валентной зоне). Нарушение нейтральности приводит к образованию объемного (пространствениого) заряда в диэлектрике, который частичио захватывается дефектами-ловушками. В условиях существования объемного заряда зависимость плотности тока от напряженности поля становится нелинейной.

Инжекция электронов и дырок из металлического электрода в диэлектрик в некотором смысле аналогична эмиссии электронов из иагретого катода в вакуум. Процессы эмиссии в вакуум хорошо изучены: объемный заряд, образованный уже эмитированными электронами и расположенный над катодом, за счет кулоновского отталкивания электронов ограничивает их дальнейшее испарение и приводит к иелинейной зависимости тока от напряжения (закон трех вторых). Однако при инжекции электронов или дырок в диэлектрик их поведение оказывается более сложным, чем в вакууме. Во-первых, в диэлектрике носители заряда взаимодействуют с колебаниями кристаллической решетки — фононами, вследствие чего наблюдается их рассеяние, а также возможен переход электронов в связанное поляроиное состояние (с



Рис. 10.5. Энергетическая диаграмма контакта металл—вакуум (а) и двух случаев инжекционного контакта металл—диэлектрик (б, в): F_0 — уровень Ферми; φ_B — работа выхода электронов в вакуум; φ — пониженный изгибом зон барьер двойного слоя: N_n — мелкие уровии ловушек электронов (глубокие уровии не показаны); N_n — мелкие ловушки для дырок.

малой подвижностью). Во-вторых, дефекты кристаллической структуры, как уже упоминалось, могут приводить к захвату части носителей заряда и их локализации в крнсталле. И наконец, в отличие от вакуумного диода, в кристалле возможна двойная инжекция и взаимокомпенсация отрицательного и положительного объемного зарядов, а также рекомбинация электронов и дырок.

На рис. 10.5 приведены сравнительные энергетические диаграммы контактов металл — вакуум (M—B) и металл — диэлектрик (M—Д). В случае диэлектрика показаны два варианта: инжекции электронов в зону проводимости диэлектрика (уровень дна этой зоны $E_{\rm II}$) и инжекции дырок в валентную зону (потолок этой зоны $E_{\rm B}$). Работа выхода электронов из металла в диэлектрика кожет быть как выше, так и ниже работы выхода электронов в вакуум.

В зависимости от свойств контактирующей пары (от электронной структуры металла и диэлектрика) контакт между ними может быть запорным, если барьер двойного слоя $\phi > \phi_{\rm B}$, омическим, если $\phi \approx \phi_{\rm B}$ антизапорным, или инжекционным — $\phi < \phi_{\rm B}$.

В последнем случае, представляющем наибольший интерес, изгиб эиергетических зон способствует выходу носителей заряда из металла в диэлектрик. Инжектирующий контакт может уже при комнатных (не повышенных) температурах поставлять достаточное количество носителей заряда, так что при включении электрического поля через диэлектрик протекает заметный электронный (или дырочный) ток. На практике создание инжектирующего (антизапорного) контакта представляет собой в ряде случаев сложную задачу, решенную далеко не для всех диэлектрических и полупроводниковых кристаллов.

Однако получить эффективную инжекцию носителей заряда из металла в диэлектрик можно и в случае запорного коитакта — при усло-



Рис. 10.6. Токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ), в кристалле без лефектов (зависимость *i* (*E*) приводится в логарифмическом масштабе).

вии, что электрическое поле будет достаточно высоким, а потенциальный барьер на границе М-Д достаточно тонким, что обеспечивает возникновение туннелирования. Для повышения уровня инжекции применяется также подсветка диэлектрика через полупрозрачный электрод, т. е. для генерации неравновесных носителей заряда используется фотоэффект. Распространенным способом повышения интенсивности инжекции является использование для контакта с диэлектриком металлического острия, вследствие чего повышается локальная напряженность электрического поля (неоднородного вблизи острия). Во всех этих случаях плотность тока инжекции, даже ограниченного пространственным зарядом, оказывается в тысячи и мил-

лионы раз выше электронного тока, обусловленного равновесными (тепловыми) носителями.

Пространственный заряд при инжекции возникает из-за нарушения электронейтральности. Появление в кристалле избыточных иескомпенсированных носителей одного знака ограничивает ток инжекции, так как происходит их кулоновское отталкивание. Влияние на эти процессы теплового движения решетки, наличие дефектов кристалла (ловушек) и воздействие неодиородного и изменяющегося поля приводит в случае ТОПЗ к сложным зависимостям тока от электрического напряжения.

Продолжая аналогию с в а к у у м о м, приведем известную формулу для плотности тока вакуумного диода

$$i = a U^{*/2} d^{-2}$$
.

гле *а* — коистанта: *d*. расстояние между катодом и анодом. Следует обратить внимание, что в приведенном выражении используется напряжение U (а не напряженность поля Е) в связи с тем, что величина Е иеодиородна в пространстве между электродами. По той же причине плотность тока изменяется обратно пропорционально квадрати (а не первой степени) расстояния между электродами. Таким образом, нелинейная проводимость имеет место уже при объемном заряде в вакууме, где выполняется закон степени трех вторых.

Переходя к учету влияния пространственио-



Рис. 10.7. Теоретическая (а) и эксперимеитальная (б) вольт-амперные характеристики ТОПЗ для монополярной инжекции при наличии структурных дефектов. Каждое деление на осях соответствует изменению величины тока или напряжения на одии порядок; экспериментальные даниые приведены для протонной проводимости кристаллов льда толщиной d = 0,15 см при T = 77 K.

го заряда в диэлектриках, остановимся прежде всего на более простомслучаедиэлектрика, не содержащего структурных дефектов (ловушек). Зависимость плотности тока, ограниченного пространственным зарядом, от электрического напряжения и толщины при монополярной инжекции описывается следующей формулой:

$$j_{\text{TOFI3}} \approx u \varepsilon U^2 d^{-3}, \qquad (10.17)$$

где *и* — подвижность носителей заряда; є — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Расчет предсказывает *квадратичную* зависимость плотности тока от напряжения и обратную *кубическую* зависимость от расстояния между электродами. Эти основные закономерности, характеризующие ТОПЗ, подтверждены экспериментально.

Вольт-амперная характеристика диэлектрика, в котором практически отсутствуют ловушки для электронов (дырок) и наблюдаются токи, ограниченные пространственным зарядом, приведена на рис. 10.6. Зависимость $j(U) = aU + bU^2$ имеет два участка. На первом участке ТОПЗ мал, так как для него характерна квадратичная зависимость от напряжения. Поэтому здесь преобладает ток, обусловленный тепловыми носителями, и выполняется закон Ома. По мере возрастания напряжения ТОПЗ иачинает превосходить линейно зависящий от напряжения ток. На участке 2 ($U > U_1$, рис. 10.6) преобладает ТОПЗ и наклон характеристики lg j (lg U) становится вдвое большим, чем на участке 1 ($U < U_1$).

При условии низкой равновесной проводимости значение U₁ является весьма малым и характеристика *j* (U) оказывается квадратичной. Такая нелинейность ТОПЗ используется, например, в аналоговых устройствах вычнелительной техники.

Рассмотрим теперь ТОПЗ в диэлектриках, имеющих структурные дефекты. Приведенная на рис. 10.7, а типичная вольт-амперная характеристика таких диэлектриков во многих отношениях отличается от рассмотренного выше идеализированного случая бездефектного кристалла. Кроме описанных ранее участков I и 2 для кристалла, содержащего ловушки электронов (или дырок), отмечается также область резкого возрастания j (U) (участок 3). Как на участке 2 ($U < U_2$), так и на участке 4 ($U > U_2$) зависимость тока от напряжения описывается квадратичным законом ТОПЗ в соответствии с (10.17). Однако плотность тока из участке 2 значительно меньше, чем на участке 2', полученном экстраполяцией области 4 на малые напряжения. К такому различию приводит изменение подвижности носителей заряда.

При низких уровнях иижекции (участок 2) эффективная дрейфовая подвижность электронов (или дырок) понижена вследствие того, что в окрестности структурных дефектов происходят микропроцессы захвата и освобождения электронов ловушками («прилипание»). Торможение носителей заряда на ловушках снижает величину их подвижности и уровень ТОПЗ по сравнению с бездефектными кристаллами. С ростом величины электрического поля возрастающая концентрация инжектированных носителей заряда начинает превышать неизменную для данного кристалла концентрацию ловушек (которые, как правило, не могут захватывать одновременно более одного электрона или дырки). Поэтому при $U > U_2$ все инжектируемые иосители заряда уже ие могут тормозиться ловушками, которые оказываются заполненными.

Высокая подвижность незахваченных электронов (дырок) приводит к резкому возрастанию плотности тока на участке 3 вольт-амперной характеристики ТОПЗ. Следовательно, по величине U₂ можно определить концентрацию дефектов. Очевидио, что вертикальный участок иа зависимости *j* (U) может и не наблюдаться (вплоть до электрического пробоя), если концеитрация дефектов в исследуемом кристалле слишком велика.

Возрастание тока на участке 3 происходит до уровня, соответствующего безловушечному ТОПЗ, который описывается квадратичной зависимостью j(U) (рис. 10.7, а, участок 4). Различие между уровнями ТОПЗ на участках 2 и 2' зависит от *елубины залегания уровней «прилипания»* в запрещенной зоне диэлектрика. Чем ближе уровни «прилипания» электронов ко дну зоны проводимости E_n (или уровни прилипания дырок к поверхиости валентиой зоиы E_B), тем меньше будет скачок тока и участке 3.

Вольт-амперные характеристики ТОПЗ при монополярной инжекции широко используются в физике диэлектриков и полупроводников для получения информации о концентрации дефектов и их энергетических уровиях в запрещениой зоие. Приведеиный иа рис. 10.7 пример соответствует такой ситуации, когда все дефекты имеют одинаковую природу и их уровни залегают исглубоко. Если известно, что инжектируются электроны, то на основании характера зависимости j(U)(рис. 10.7), где $U_1 < U_2$, можно утверждать, что энергетические уровни ловушек электронов лежат выше уровня Ферми вблязи диа зоны проводамости $E_{\rm п}$ (рис. 10.5). Если бы эта характеристика относилась к дырочной проводимости, то соответствующие уровни были бы расположены ниже уровня Ферми вблизи поверхности валентной зоны $E_{\rm в}$. На рис. 10.5 именно эта ситуация показана для инжекции дырок.

Зависимости *j* (U) могут отличаться от приведенных на рис. 10.7. Предположим, что глубина залегания примесных уровней для электроиов велика (ниже уровня Ферми). В этом случае подвижность заторможенных на ловушках электронов понизится настолько, что омический ток будет превышать инжекционный. Соответственно участок 2 на характеристике *j* (U) будет отсутствовать, и почти вертикальный участок 3 начнется в области выполнения закона Ома (т. е. $U_2 < U_1$). Значит, уже по одному виду вольт-амперной зависимости ТОПЗ при монополярной инжекции можно установить, являются ловушки мелкими или глубокими.

Когда имеется несколько типов дефектов, энергетические уровни которых находятся в запрещенной зоне на разной глубине, на зависимости j(U) обнаруживается несколько вертикальных участков, каждый из которых позволяет определить как концентрацию, так и глубину залегания соответствующих уровней (методы этих расчетов приводятся в специальной литературе). Наконец, возможен случай, когда энергетические уровни дефектов распределены в некотором интервале в запрещенной зоне. Тогда участок 3 на рис. 10.7 будет иметь вид не вертикальной, а пологой линии, причем по углу наклона зависимости j(U)можно найти функцию распределения уровней «прилипания» по энергиям.

Данные о энергетических характеристиках дефектов важны при разработке новых диэлектрических и полупроводниковых материалов, предназначенных для использования в различных приборах электронной техники. При этом сравнительно несложные электрические измереиия позволяют судить о микроскопических явлениях в кристаллах.

Для некоторых устройств микроэлектроники значительный интерес представляет возможность использования самой резко нелинейной вольт-амперной зависимости ТОПЗ при монополярной инжекции, а именно той ее области, где происходит пороговое нарастание тока при определенном значении иапряжения U₂. На основе приборов с такой карактеристикой конструируются стабилизаторы иапряжения и другие пороговые устройства.

Характеристики монополярной инжекции электронов и дырок иаблюдались и исследовались во многих экспериментах. Следует отметить, что ТОПЗ может иметь место не только в случае электроиной, но и при ионной проводимости, когда в диэлектрик инжектируются ионы и создают простраиственный заряд с нелинейной зависимостью *j* (U). В качестве примера на рис. 10.7, б приведена вольт-амперная характеристика протониых ТОПЗ в кристаллах льда.



Рис. 10.8. Вольт-амперная характеристика (а) и энергетическая диаграмма (б) для случая инжектирующих контактов при двойной инжекции (деления на осях соответствуют изменению тока и напряжения на порядок по величине):

 F_0 — уровень Ферми; E_{Π} — инжияя граница зоны проводимости; E_{B} — верхияя граница валентиой зоны; N_{n} и N_{p} — центры прилипания электронов и дырок; N_{R} — центры рекомбинации.

Остановимся теперь иа некоторых особенностях б и п о л я р и о й иижекции, при которой иелииейные зависимости тока от иапряжения могут быть еще сложнее, чем при моиополярной инжекции. Один из типичных случаев вольт-амперной характеристики ТОПЗ при двойной инжекции приводится на рис. 10.8. Предполагается, что диэлектрик содержит только одну группу иеглубоких уровней. Линейный участок (на котором выполняется закон Ома) на этом рисунке для простоты опущен. На участке 2 этой характеристики роль ловушек, как и в описанном ранее случае, сводится к понижению подвижности носителей заряда. Вертикальный участок 3 соответствует повышению подвижности носителей заряда вследствие их освобождения от тормозящего воздействия ловушек.

Особенности двойной инжекции сказываются иа участке 4 этой зависимости. Повышение плотности тока на участке 3 приводит к тому, что электроны частично нейтрализуют дырочный объемный заряд у анода, а дырки в свою очередь нейтрализуют электронный объемный заряд у вблизи катода. При этом ограничительное действие пространственного заряда в значительной мере ослабляется, в результате чего происходит рост плотности тока при понижении напряжения, которое на участке 4 зависимости j(U) падает от «монополярного» порогового потенциала U_2 до значительно меньшей величины U_3 . Область неустойчивого тока между U_2 и U_3 характеризует наличие в диэлектрике инжектированной плазмы — электронов и дырок.

Резкое понижение электрического сопротивления диэлектрика на участке 4 иногда трактуется как «электрический пробой». Такому представлению способствует наблюдающееся в области неустойчивости (на участке «отрицательного сопротивления») увеличение интенсивности туннелирования на контактах, поставляющих неравновесные носители заряда. Кроме того, в приэлектродных областях, в значительной мере освобожденных от экранирующего действия объемного заряда, возникает ударная ионизация, еще более увеличивающая концентрацию носителей варяда. И наконец, как и в случае настоящего пробоя кристаллов (§ 11.4), в области неустойчивого тока значительно возрастает роль фотопроцессов, приводящих к фотостимулированным лавинам неравновесных носителей заряда. Но в отличие от настоящего пробоя (когда ток возрастает, в принципе, неограниченно и необратимо разрушает кристаллическую решетку) рост тока в электронно-дырочной плазме, образующейся при двойной инжекции в кристалл, ограничен. «Бесконечному» росту тока препятствует, во-первых, рекомбинация электронов и дырок, которой способствуют дефекты кристаллической решетки (энергетически они характеризуются «уровнями рекомбинации»). Во-вторых, рост тока в плазме, существующей в кристаллической решетке диэлектрика, ограничивается остающимся объемным зарядом, действие которого лишь частично нейтрализуется носителями противоположного знака. Следовательно, благодаря двойной инжекции может возникать уникальный случай «частичного пробоя» диэлектрика или полупроводника, т. е. пробоя, который не приводит к необратимому разрушению кристалла и развитием которого можно управлять при изменении напряжения или электрических параметров цепи, куда включен нелинейный элемент с электронно-лырочной плазмой.

На участке 5, где плотность тока больше, чем в неустойчивой области, зависимость j(U) опять описывается квадратичной характеристикой ТОПЗ (10.17), но в условиях высокой подвижности носителей заряда. Помимо участка 4, особенность биполярной инжекции сказывается на вольт-амперной характеристике ТОПЗ при дальнейшем повышении напряжения до $U > U_4$ (участок 6). Можно показать, что квадратичная (в случае монополярной инжекции) зависимость тока от напряжения при двойной инжекции переходит в кубическую:

$$j = a \varepsilon \tau u_n u_p U^3 d^{-5},$$
 (10.18)

где є — диэлектрическая проницаемость; т — время жизни носителей заряда; a — постоянный для данного кристалла коэффициент; u_n и u_p — подвижности электронов и дырок.

По величине U₄ можно определить концентрацию уровней рекомбинации.

В сильных полях (участок 6) изменяется также и зависимость плотности тока от толщины диэлектрика: если в случае монополярной инжекции $j \sim d^{-3}$, то в случае двойной инжекции теория предсказывает еще более сильную зависимость $j \sim d^{-5}$. Так же как и кубическая характеристика $j \sim U^3$, более резкая зависимость тока двойной инжекции от толщины подтверждена экспериментально.

В случае двойной инжекции в кристаллах диэлектриков и широкозонных полупроводников возможны самые разнообразные вольт-амперные характеристики — в зависимости от интенсивности инжекции электронов и дырок, от глубины залегания уровней «прилипания» и уровней рекомбинации, от подвижности различных носителей заряда и эффективности их рекомбинации. В значительной мере сказываются на зависимости *j* (U) качество и характер инжектирующих контактов (разрабатываются методы исследования электронных процессов в различных кристаллах и энергетических характеристик структурных дефектов по экспериментальным данным о биполярной инжекции, а также исследукотся способы создания стабильных и надежных контактов, способных обеспечить двойную инжекцию).

Область неустойчивости, или «отрицательного сопротивления», характерная для двойной инжекции, используется при разработке различных приборов электронной техники — переключающих устройств, генераторов и др. Эффект излучения света, возникающий при рекомбинации неравновесных носителей, положен в основу работы инжекционных лазеров на диэлектриках и широкозонных полупроводниках (прозрачных в оптическом диапазоне).

Таким образом, инжекция электронов и дырок с металлических электродов в диэлектрик приводит к сложным нелинейным зависимостям электронного тока от напряженности электрического поля. Исследования токов, ограниченных пространственным зарядом, позволяют получить важные данные о природе дефектов кристаллической структуры диэлектриков и полупроводников. В тонких пленках нелинейная проводимость, обусловленная инжекцией, возникает при низких напряжениях, что применяется в технических приборах современной электроники. Используя явления инжекции, можно осуществить многие важные электронные устройства — диоды с коэффициентом выпрямления более миллиона, аналоговые триоды со входным сопротивлением десятки и сотни гигаом, биполярные транзисторы, электролюминесцентные устройства, инжекционные лазеры и др.

10.7. НЕЛИНЕЙНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Зависимость удельной мощности диэлектрических потерь от напряженности электрического поля может существенно отклоняться от квадратичной (8.12), если є и tg δ зависят от *E*. Диэлектрическая нелинейность, т. е. зависимость є (*E*), уже обсуждалась в § 10.2. Поэтому дальнейшее рассмотрение будет касаться только нелинейной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь.

Изменение tg δ (*E*) может быть обусловлено как нелинейиой проволимостью (8.21), так и иелинейной поляризацией (8.9):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{s}\Phi}(E) &= \frac{\sigma(E)}{\varepsilon_{\mathfrak{s}\omega}} ;\\ \operatorname{tg} \delta_{\mathfrak{s}\Phi}(E) &= \frac{\varepsilon''(E)}{\varepsilon'(E)} . \end{aligned} \tag{10.19}$$

Индекс при tg δ означает, что рассматривается случай иелииейного диэлектрического поглощения (превращения электрической энергии в тепловую в объеме диэлектрика). Обычное определение понятия тангенса угла потерь, введениое в § 8.2 (рис. 8.2), для нелинейного случая неприменимо, так как воздействие на нелинейный диэлектрик сииусоидального напряжения приводит к нескнусоидальному току. Поэтому в (10.19) используется представление о некоторой «эффективиой» величине tg $\delta_{s\phi}$, т. е. подразумеваются потери такого лииейиого диэлектрика, которые приводят к такой же удельной мощиости тепловыделения, как и в рассматриваемом нелинейном диэлектрике. Очевидно, что это определеиие аналогичио определению «эффективиой диэлектрической проницаемости», $\varepsilon_{s\phi}$ (§ 10.2).

Учет нелинейности диэлектрических потерь часто оказывается необходимым как в процессе исследования свойств, так и в случае технического использования диэлектриков. Иногда и сама зависимость tg $\delta(E)$ может найти непосредствениюе техническое применение. При этом элект-





Рис. 10.9. Смещение максимума диэлектрических потерь сегнетоэлектриков в области сверхвысокочастотной дисперсии под воздействием электрического поля (а) и зависимость tg δ (E) (б).

Рис. 10.10. Зависимость tg $\delta_{9\Phi}$ от электрического иапряжения.

рическое поле, которое «управляет» величиной tg б, может изменяться с частотой, отличающейся от рабочей (на которой имеет место поглощение в диэлектрике).

Примером практического использования зависимости диэлектрических потерь от величины напряжения может служить диэлектрический СВЧ-модулятор. Принцип работы этого прибора основаи на частотном сдвиге области диэлектрического поглощения (области дисперсии є) сегнетоэлектриков при воздействии управляющего поля E_y (рис. 10.9). Когда $E_y = 0$, максимум tg δ расположен на частоте ω_1 . При включении поля ($E_y \neq 0$) этот максимум смещается и наблюдается уже на более высокой частоте, например ω_2 . Значение ω_2 зависит от величины E_y . Таким образом, в окрестности смещающегося с частотой максимума tg δ можно производить электрическое управление величиной поглощения, а следовательно, и мощностью сигиала СВЧ, который можно измеиять в сотии раз, причем скорость такого управления соответствует частоте около 10° Гц.

Зависимость tg $\delta_{3\Phi}$ (E) является такой характеристикой, которая позволяет судить о возникновении в диэлектрике иелииейных процессов при более низких напряжениях, чем это обнаруживается при изучении зависимости $\varepsilon_{3\Phi}$ (E). Повышенная чувствительность tg δ к проявлению диэлектриком иелииейных свойств используется для прогнозирования электрического пробоя и оцеики иадежности диэлектрических устройств и конструкций.

Например, в неоднородных диэлектриках, состоящих из двух или большего числа компонентов (керамика, лакоткань, миканит, слоистая полимерная изоляция и другие), при повышении электрического напряжения рост tg δ обычно свидетельствует о появлении ионизации электрических разрядов в газовых порах и воздушных зазорах. За счет этих разрядов увеличивается поглощение диэлектриком электрической энергии. Ионизационные процессы, как будет показаио в следующей главе, приводят к электрическому старению и через иекоторое время — к пробою диэлектрика.

На рис. 10.10 приводится типичная зависимость tg δ иеодиородного диэлектрика от величины электрического иапряжения. По мере повышения напряжения, начиная с некоторого порогового значения U_n , отмечается возрастание tg $\delta_{s\phi}$, свидетельствующее о ионизации. Таким образом, исследуя характеристики tg $\delta_{s\phi}$ (U), можио заметить начальные проявления нестационарных процессов в диэлектрике и тем самым предсказать возможность электрического старения и прогнозировать электрический пробой.

Резюме. 1. В сильных электрических полях материальные уравнения Максвелла, характеризующие свойства диэлектриков ($D = \varepsilon_{\rm B} eE$, $j = \sigma E$), становятся нелинейными, т. е. параметры є и σ сами зависят от величины напряженности поля.

2. Микроскопические причины появления нелинейности могут быть поняты при более детальном рассмотрении любого из элементарных механизмов поляризации и электропроводности диэлектриков, если не ограничиваться предположением о малости величины электрического поля.

3. Феноменологически нелинейность учитывается разложением в ряд функции отклика по степеням возмущения (которым в данном случае является поле *E*). Быстрая сходимость этого ряда позволяет обычно ограничиться при расчетах первыми членами разложения.

4. Нелинейность поляризации, электропроводности и поглощения в ряде случаев используется в электронике. Оптическая нелинейность диэлектриков находит применение в таких новых областях электронной техники, как электрооптика и нелинейная оптика.

5. Нелинейная зависимость электронного тока от напряжения наблюдается в случае инжекции неравновесных носителей заряда в диэлектрик. При монополярной инжекции ток, ограниченный пространственным зарядом, в чистых кристаллах характеризуется квадратичной зависимостью от напряжения. В кристаллах с дефектами ТОПЗ имеет участок крутой пороговой зависимости от электрического поля. В случае биполярной иьжекции нейтрализация объемных зарядов приводит к характеристике с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

ГЛАВА 11

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ И ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

11.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЯВЛЕНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРОБОЯ И СТАРЕНИЯ

Как было показано в предыдущей главе, при высоких напряжениях (в сильных электрических полях) свойства диэлектриков могут существенно изменяться: возрастает проводимость, повышаются электрические потери, заметной становится диэлектрическая нелинейность. Однако, если величина электрического поля не превышает некоторого значения, которое может быть названо пороговым, перечисленные изменения электрических свойств диэлектриков остаются о б р а т и м ы м и: после понижения или выключения электрического напряжения первоначальные параметры диэлектрика полностью восстанавливаются. Напротив, если величина электрического поля превышает это пороговое значение, то в диэлектрике происходят н е о б р а т и м ы е изменения свойств, к важнейшим из которых относятся электрическое старение и пробой.

В случае электрического старения в диэлектрике, находящемся под действием электрического поля¹, возникают и со временем усиливаются такие изменения электрических свойств, которые ухудшают его электроизоляционные свойства и понижают электрическую прочность. В большинстве случаев явление электрического старения обусловлено электрохимическими реакциями в объеме или на поверхности диэлектрика. Эти реакции стимулированы прохождением через диэлектрик электрического тока, а также возникновением электрических разрядов в порах диэлектри ка или вблизи его поверхности.

Старение под воздействием электрического поля наиболее характерно для органических полимерных твердых диэлектриков. Это явление возникает также в некоторых типах электроизоляционной керамики и известно для монокристаллов. В жидких диэлектриках старение при электрическом воздействии возможно лишь при интенсивных и многократных электрических разрядах (которые, очевид-

¹ В случае старения величина порогового электрического поля, выше которого возникают необратимые изменения свойств диэлектрика, далеко не всегда может быть точно установлена.

но, происходят уже выше напряжения электрического пробоя), а в газах старение вовсе отсутствует.

Явление электрического пробоя возникает в любом диэлектрике, как только величина электрического поля превысит некоторый предел: в этом случае пороговое поле является полем электрического пробоя (E_{np}) и характеризует электрическую прочность диэлектрика. Пробой — это сложное физическое явление, в результате которого изолятор — вещество, практически не пропускающее электрического тока, — превращается в хороший проводник тока. Сила тока при пробое диэлектрика возрастает в миллиарды раз; в зависимости от мощности источника напряжения пробой сопровождается электрической искры, проходящей сквозь диэлектрик, до электрической дуги. Особенности пробоя зависят от многих факторов:

структуры и свойств диэлектрика, скорости изменения электрического поля, формы и химического состава электродов, температуры и физических свойств окружающей среды, уровня радиации и освещенности и др.

Электрический пробой принято делить на две стадии.

1. Потеря электрической прочности, т. е. нарушение стационарного ¹ режима электропроводности, характерной для изолятора во внешнем электрическом поле.

2. Электрический разряд через диэлектрик с образованием проводящего канала, ярко светящегося во время пробоя и разрушающего твердые диэлектрики.

В физике диэлектриков, как правило, основное внимание уделяется исследованию первой стадии пробоя, для которой предполагаются различные микроскопические механизмы, приводящие к потере диэлектриком электрической прочности. На этом основании проводятся расчеты пробивной напряженности. Теория второй стадии электрического пробоя разработана в меньшей степени, в этом случае особенно сильно сказываются различия в физико-химических свойствах тех или иных диэлектриков. Отметим, что *необратимые разрушения* на второй стадии пробоя происходят только в т в е р д ы х диэлектриках. Когда мощность источника напряжения велика, возникает электрическая *дуга*, приводящая к значительным разрушениям структуры диэлектрика и его обугливанию, а в случае небольшой

¹ Стационарность предполагает неизменность во времени величины тока при неизменном напряжении.

мощности происходит искровой *разряд*, который оставляет в толще диэлектрика узкий проплавленный током канал с повышенной проводимостью. В обоих случаях электрическая прочность твердого диэлектрика оказывается полностью утраченной. Но в ж и д к и х диэлектриках электрическая прочность после пробоя практически полностью восстанавливается, а необратимые химические изменения могут произойти только вследствие многократных повторений пробоя. Газы при любых условиях полностью восстанавливают свою электрическую прочность через небольшое время после пробоя.

Основным механизмом электрического пробоя на первой стадии большинство исследователей считает ударную ионизацию электронами. При этом соударения электронов (имеющих малую массу и поэтому сравнительно подвижных) с молекулами, атомами или ионами диэлектрика приводят к ионизации последних, в результате чего появляются новые электроны. После соударения число свободных электронов в веществе удваивается, так что после *n* ионизаций каждый «начальный» электрон вызывает целую лавину из 2ⁿ электронов. Поэтому концентрация носителей заряда в диэлектрике нарастает лавинно, причем резко повышается проводимость и в конечном итоге происходит электрический пробой.

Когда величина напряжения меньше пробивного, энергия, приобретенная электроном в электрическом поле, тратится на соударения без ионизации. Чтобы произвести ионизацию при соударении с нейтральным атомом или молекулой, электрон на пути между соударениями должен приобрести значительную энергию. Электронные лавины возникают в том случае, когда эта энергия оказывается достаточной для ионизации. В жидких и твердых диэлектриках из-за их большой плотности длина «свободного пробега» электрона гораздо меньше, чем в газах. Поэтому энергию, достаточную для возникновения ударной ионизации, электроны в жидких и твердых диэлектриках могут приобрести при большей напряженности электрического поля, чем в газах. Следовательно, величина пробивной напряженности в жидких и твердых диэлектриках должна быть большей, чем в газах.

В самом деле, если в газах при нормальных условиях в однородном электрическом поле пробивная напряженность составляет примерно 3 · 10⁸ В/м, то в жидкостях в случае электронного пробоя величина напряженности достигает ~10⁸ В/м, а в кристаллах — до 10⁹ В/м. Однако кроме пробоя электронным ударом в диэлектриках возможны и другие механизмы электрического пробоя, вследствие чего данные о средних пробивных напряженностях диэлектриков, находящихся в различных агрегатных состояниях, выглядят следующим образом:

Газы (в неоднородном и однородном	
поле)	10 ⁵ 10 ⁶ В/м
Жилкие диэлектрики (примесный и соб-	
ственный пробой)	106108 В/м
Тверлые лиэлектрики (тепловой и элек-	
тронный пробой)	107109 В/м

Время, в течение которого развивается и происходит электронный пробой, является достаточно малым: 10⁻⁻⁸ ... 10⁻⁻⁵ с. Большой диапазон значений времени пробоя объясняется разными свойствами диэлектриков (газы, жидкости, кристаллы), различиями в условиях эксперимента (температура, уровень облучений), разной толщиной образцов, а также величиной перенапряжения. Например, на рис. 11.1 приведена зависимость времени электронного пробоя τ_{np} от длины разрядного промежутка. Такая зависимость типична для диэлектриков самых разных классов — от газов до кристаллов. Механизм электронного пробоя в тонких слоях и при большой толщине образцов существенно различается: время пробоя в окрестности «критической длины» бкр изменяется на два порядка и поразному зависит от δ при малых и больших толщинах диэлектрика. При малых разрядных промежутках электронный пробой является многоловинным, в то время как при больших δ преобладает однолавинный механизм.

В случае неэлектронных механизмов пробоя время, за которое развиваются физические явления, приводящие к потере диэлектриком электрической прочности, оказывается сравнительно большим. Например, если в диэлектрике количество теплоты, выделяющееся под воздействием электрического поля за счет электропроводности и диэлектрических потерь, будет превосходить величину теплоотдачи в окружающую среду, тепловой баланс диэлектрика будет нарушен, что приводит к потере тепловой устойчивости из-за ухудшения диэлектрических свойств при повышенной температуре, перегреву и в конечном итоге — к пробою. В зависимости от ряда условий такой электро с т е п л о в о й пробой развивается в течение 10^{-2} ... 10^3 с, т. е. в миллионы раз медленнее, чем электронный пробой.

Под действием электрического поля в диэлектрике могут происходить еще более медленные (электрохимические) процессы, существенно изменяющие электрические свойства диэлектрика. Например, в жидких диэлектриках под воздействием электрического поля может происходить сегрегация примесей, приводящая к образованию инородных «мостиков» между электродами, а также химическое разложение жидкого диэлектрика с образованием более высокомолекулярных соединений и выделением газов. В твердых



Рис. 11.1. Зависимость времени развития электронного пробоя от толщины диэлектрика.

диэлектриках возможны разнообразные механизмы электролиза, прорастание



Рис. 11.2. Зависимость пробивной напряженности от предпробойного времени, получаемая на пилообразных импульсах (прямыми наклонными линиями схематически показано линейное нарастание напряжения со временем, пока не наступит пробой — (*).

металлических дендритов сквозь толщу диэлектрика, различные электрохимические процессы на поверхности и в объеме образца (вблизи газовых включений — пор). Такие явления выше были названы «электрическим старением». Они приводят к значительному снижению пробивной напряженности и иначе могут быть квалифицированы как электрохимический пробой. Время, за которое развиваются электрохимические процессы, может во много раз превосходить даже время электротеплового пробоя и оценивается в разных случаях интервалом 10⁸ ... 10⁶ с.

Таким образом, время пробоя можно считать одним из важных параметров, который может быть использован для установления различия между возможными механизмами электрического пробоя. На рис. 11.2 приводится пример так называемой «вольт-секундной» характеристики. Эти зависимости могут быть получены экспериментально при определении пробивного напряжения. На исследуемые образцы подаются пилообразные импульсы напряжения, которые прерываются возникновением электрического разряда (пробоя). Для получения кратковременных пилообразных импульсов используются специальные высоковольтные генераторы импульсных напряжений (ГИН). В области больших значений времени регулировка напряжения может осуществляться различными способами.

Из рис. 11.2 видно, как различаются времена пробоя для электронного (Э), электротеплового (ЭТ) и электрохимического (ЭХ) механизмов пробоя. Электрическая прочность диэлектриков максимальна в случае электронного пробоя, на порядок или более ниже для электротеплового и еще меньше при электрохимическом. Следует отметить, что электрофизическим параметром диэлектрика (наряду с диэлектрической проницаемостью, оптическим коэффициентом преломления, шириной запрещенной зоны) является только пробивная напряженность при электронном пробое. Величина пробивной напряженности при электротепловом и электрохимическом механизмах пробоя в значительной мере определяется случайными факторами (зависит от свойств окружающей диэлектрик среды или от примесей) и не может служить точной характеристикой того или иного электроизоляционного вещества.

Таким образом, пробой диэлектриков представляет собой весьма сложное физическое явление, зависящее от совокупности многих свойств диэлектриков — электрических, оптических, тепловых, механических и химических. Механизмы пробоя существенно различаются для газов, жидких и твердых диэлектриков и поэтому требуют раздельного изучения.

11.2. ПРОБОЙ ГАЗОВ

Газы обладают хорошими электроизоляционными свойствами только при низких напряжениях: в этом случае их проводимость и диэлектрические потери настолько малы, что с трудом определяются экспериментально. В сильных электрических полях проводимость газов резко возрастает, что и приводит к их электрическому пробою при напряжениях, гораздо меньших по сравнению с пробивным напряжением жидких и твердых диэлектриков.

Очевидно, что газ, состоящий только из нейтральных молекул или атомов, вовсе не должен проводить электрический ток. Носители заряда (электроны и ионы) появляются в газах, как и в других диэлектриках, за счет различных процессов возбуждений, приводящих к ионизации нейтральных молекул или атомов. Процессы ионизации могут происходить как в объеме, так и на поверхности. Объемная ионизация в газах может возникать посредством различных фотоэлектрических, радиационных или термических механизмов. Появление электронов или ионов с поверхности граничащего с газом металлического электрода обусловлено обычно фотоэлектронной или автоэлектронной эмиссией. Таким образом, концентрация носителей заряда в газах зависит от внешних ионизаторов.

Предположим, что внешние ионизаторы создают в объеме газа N пар ионов за секунду (например, в воздухе в нормальных условиях главным источником ионизации является космическое излучение, которое обычно создает $N \approx 4 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$ пар ионов при общей концентрации молекул $n_0 \approx 3 \cdot 10^{25}$ м⁻³). Обозначив через *n* концентрацию пар ионов в объеме газа, получим dn/dt = N. При постоянном и непрерывном воздействии ионизатора можно было бы ожидать, что через некоторое время практически все молекулы газа окажутся ионизированными, так как из решения приведенного дифференциального уравнения следует, что концентрация пар ионов в газе должна линейно возрастать со временем: n(t) = Nt. Однако в действительности этого не происходит, поскольку рост концентрации носителей заряда ограничивается процессами рекомбинации. Это означает, что при соударениях положительно и отрицательно заряженных частиц, как правило, вновь образуются нейтральные молекулы, причем вероятность таких соударений возрастает как квадрат концентрации ξn^2 , где § — коэффициент рекомбинации.

С учетом рекомбинации дифференциальное уравнение, описывающее изменение со временем концентрации заряженных частиц в газе, имеет следующий вид:

$$\frac{dn}{dt} = N - \xi n^2. \tag{11.1}$$

В состоянии динамического равновесия средняя (равновесная) концентрация носителей заряда остается неизменной: $n = n_p$. Эту величину можно определить из (11.1), положив dn/dt = 0. Отсюда следует $n_p = N^{1/s}\xi^{-1/s}$. Из того же уравнения можно найти и среднее время жизни носителей заряда — от момента ионизации до рекомбинации: $\tau = \frac{1}{2} N^{-1/s}\xi^{-1/s}$. Продолжая характеризовать воз-

дух при нормальных условиях, отметим, что для этогогаза $n_{\rm p} \approx 10^9$ м⁻³ и $\tau \approx 100$ с.

На основании перечисленных представлений о возникновении и рекомбинации носителей заряда в газах можно объяснить наблюдаемую экспериментально зависимость плотности тока от напряженности электрического поля (рис. 11.3). На приведенной зависимости *j* (*E*) можно выделить несколько характерных участков.



Рис. 11.3. Зависимость плотиости электрического тока от величины напряженности поля в газах.



Рис. 11.4. Вклады α -, β - и γ -процессов в величину тока перед пробоем.

В слабых электрических полях ($E < E_0$) выполняется закон Ома, так как в этом случае на электроды уносится только небольшая часть возникающих за счет внешнего ионизатора электронов и ионов. При этом слабое поле практически не изменяет равновесия между процессами генерации и рекомбинации электронно-ионных пар в объеме газа. В случае воздуха в этой области проводимость $\sigma \approx$ $\approx 10^{-13}$ См/м, а величина поля $E_0 < 1$ В/м.

В средних полях ($E_0 < E < E_n$) закон Ома нарушается, так как ток практически перестает зависеть от величины напряжения — наблюдается насыщение. Оно возникает потому, что на электроды уносятся практически все возникающие в газе носители заряда, концентрация которых определяется исключительно мощностью внешнего ионизатора. Вследствие этого удельная проводимость газов $\sigma = j/E$ снижается на много порядков по величине, так как напряженность поля растет, а ток остается неизменным. В случае воздуха в нормальных условиях $E_n \approx 10^8$ В/м, а σ уменьшается до 10^{-19} См/м. Это снижение и объясняет весьма высокие электроизоляционные свойства газов в широком диапазоне значений электрических полей, обычно используемых на практике.

В сильных полях ($E_n < E < E_{np}$) закон Ома также не выполняется, но проводимость газа уже не падает, как на участке насыщения, а резко возрастает (рис. 11.3). Величиной E_n обозначена та напряженность электрического поля, выше которой становится возможным образование электронных лавин за счет ударной ионизации, т. е. появля-



Рис. 11.5. К расчету вклада α-процессов по Таунсенду.

ется новый и важный механизм генерации носителей заряда. Вследствие лавинного + возрастания тока при некоторых условиях возникает пробой — при $E \rightarrow E_{\rm np}$ $j \rightarrow \infty$. Механизм роста плотности тока перед пробоем был впервые предложен Таунсендом.

Из рис. 11.3 видно, что резкое возрастание тока перед пробоем напоминает экспоненту. Поэтому для более деталь-

ного обсуждения этого явления и описания зависимости j(E) на последнем участке целесообразно использовать полулогарифмический масштаб (рис. 11.4). Оказывается, что экспериментально наблюдаемая зависимость lg j(E) лучше аппроксимируется не одной, а суммой нескольких экспонент, причем при $E = E_{np} \ j \rightarrow \infty$. Согласно Таунсенду это означает, что механизм пробоя газов, кроме электронного удара, включает и другие процессы. Рассмотрим три таких процесса, последовательно возникающих по мере возрастания напряженности поля.

1. В области полей $E_n < E < E_{\phi}$ (рис. 11.4) экспоненциальный рост тока обусловлен так называемыми α -процессами, т. е. ударной ионизацией электронами. Чтобы рассчитать влияние этих процессов на рост плотности тока, рассмотрим газовый разрядный промежуток между анодом и катодом (рис. 11.5). Предположим, что электрическое поле однородно и что преобладают процессы электронной эмиссии (объемными процессами внешней ионизации для упрощения расчета пренебрегаем).

Предполагается, что из катода первоначально выходит n_0 электронов. За счет ударной ионизации в объеме газа их количество по мере приближения к катоду должно возрастать. К сечению в разрядном промежутке, расположенном на расстоянии x от катода, приходит n электронов, а на расстоянии x + dx число электронов увеличивается до n + dn. Прирост числа электронов на элементарном отрезке

dx определяется дифференциальным уравнением

$$dn = \alpha n dx, \tag{11.2}$$

где α — коэффициент ударной ионизации (первый коэффициент Таунсенда).

Решение этого уравнения при граничных условиях x = 0, $n = n_0$ и с учетом общей протяженности разрядного промежутка $x = \delta$ приводит к следующему выражению для плотности тока:

$$j = j_0 \exp(\alpha \delta), \tag{11.3}$$

где *j*₀ — плотность тока насыщения (до ударной ионизации).

Коэффициент а практически линейно зависит от напряженности электрического поля, и поэтому (11.3) объясняет экспоненциальный рост тока при ударной ионизации на первом участке зависимости lg *j* (*E*) (рис. 11.4).

2. На участке $E_{\pm} < E < E_{\mu}$ (рис. 11.4) одни только а-процессы не могут объяснить дальнейшего возрастания тока перед пробоем, и поэтому Таунсенд ввел еще один механизм повышения концентрации носителей заряда в газе — за счет в-процессов. По первоначальной идее Таунсенда второй коэффициент в учитывал возможность ионизации в случае соударения положительных ионов с молекулами. В настоящее время под β-процессами понимают преимущественно фотоионизацию в объеме газа. При этом высокоэнергетичные фотоны возникают вследствие рекомбинации электронов и ионов, после которой возбужденная молекула (или атом) переходит в основное состояние, испуская кванты света. Величина напряженности поля, начиная с которой механизм фотоионизации становится существенным для повышения концентрации носителей заряда, обозначена на рис. 11.4 Е.

3. На участке $E_{\kappa} < E < E_{np}$ (перед самым пробоем) дальнейший рост тока с увеличением напряжения объясняется Таунсендом введением третьего коэффициента, учитывающего так называемые γ -*процессы на катоде* (поэтому напряженность поля, начиная с которой нужно учитывать γ -процессы, обозначена на рис. 11.4 E_{κ}). Наиболее вероятным механизмом, ответственным за эти процессы, в настоящее время считается фотоэлектронная эмиссия с катода. Тем не менее, при количественном учете γ -процессов, следуя Таунсенду, будем учитывать только выбивание из катода вторичных электронов вследствие ионной бомбардировки. Происходящая при этом «раскачка» электронных лавин, объясняющая критическое возрастание тока при $E = E_{np}$, является важным моментом в теории многолавинного пробоя Таунсенда.

Покажем, как нарастают электронные лавины в разрядном промежутке с участием α - и γ -процессов (для простоты β -процессами можно пренебречь):



Поясним приведенные формулы. Первую лавину образуют по начальных электронов, выходящих из катода. Затем, как показано выше (рис. 11.5), на анод приходит no e^{ao} электронов, а в разрядном промежутке генерируется n_0 (e^{ab} — 1) положительных ионов. Они движутся с ускорением к Hero $\gamma n_0 (e^{\alpha \delta} - 1)$ вторичных выбивают из катоду И электронов, которые образуют вторичную лавину. Коэффициент у характеризует эффективность ионной бомбардировки. Аналогичным образом образуются и последующие лавины, причем каждая из них содержит число электронов, изменяющееся по геометрической прогрессии со знаменателем у (е^{аб} — 1). Эта величина называется ионизационным нарастанием. В зависимости от величины этого параметра электронные лавины могут затухать или возрастать.

Общий ток, протекающий через разрядный промежуток, может быть определен на основании известной формулы о сумме членов геометрической прогрессии по первому члену и знаменателю прогрессии:

$$j = \frac{j_0 e^{\alpha \delta}}{1 - \gamma \left(e^{\alpha \delta} - 1\right)} . \tag{11.4}$$

Особенностью пробоя является не только лавинное нарастание тока с ростом напряжения, но и скачкообразный рост тока при $E = E_{np}$ (обращение тока «в бесконечность»). С увеличением напряженности электрического поля возрастают коэффициенты α и γ , ток при этом возрастает экспоненциально, но пока $E < E_{np}$ процесс остается стационарным и обратимым. Лишь при условии γ (ехр $\alpha\delta - 1$) > 1 стационарность и обратимость в зависимости j (E) нарушаются, т. е. наступает пробой. В полученной формуле в знаменателе имеется разность, что и позволяет математически отразить условие пробоя $j \rightarrow \infty$, когда γ (ехр $\alpha\delta - 1$) $\rightarrow 1$, т. е. пробой возникает тогда, когда ионизационное нарастание достигнет единицы.

Теория Таунсенда объясняет основные экспериментальные зависимости, наблюдаемые при газовом разряде (в процессе протекания тока через газ) и пробое газов при условии малой величины разрядного промежутка δ и (или) низкого давления газа р. На рис. 11.6 приведена кривая Пашена, характеризующая зависимость пробивного нап-



Рис. 11.6. Кривая Пашена.

ряжения от произведения $p\delta$. При больших и малых значениях $p\delta$ характер зависимости $U_{\rm np}$ ($p\delta$) противоположен; эти области разделены пологим минимумом $U_{\rm np}$, разным по величине для каждого газа (для воздуха $U_{\rm np\ min} = 330$ В).

Ниже минимального значения $U_{\rm пр}$ возрастает с уменышением δ или p, так как образование достаточно мощной электронной лавины затрудняется малым количеством столкновений электронов с молекулами газа, что обусловлено малой протяженностью разрядного промежутка (при малых δ) или разреженностью (при малых p). Именно область малых $p\delta$ соответствует применимости теории Таунсенда.

Выше минимума U_{np} (рис. 11.6) наблюдается возрастание U_{np} с увеличением δ или p, что объясняется соответственно снижением пробивной напряженности или уменьшением длины свободного пробега электронов. В обоих случаях электроны не успевают между соударениями приобрести от электрического поля энергию, достаточную для того, чтобы произвести ударную ионизацию. При больших значениях $p\delta$ пробой в газах носит не многолавинный, а однолавинный характер и не объясняется теорией Таунсенда.

Если при малых $p\delta$ время пробоя газов достаточно велико (порядка 10^{-5} ... 10^{-4} с) и еще больше возрастает с уменьшением величины δ (рис. 11.1, слева от $\delta_{\kappa p}$), то при больших
значениях $p\delta$, напротив, время пробоя на два порядка меньше и с уменьшением величины δ понижается (рис. 11.1, справа от $\delta_{\text{кр}}$). Область малых $p\delta$ — область применимости теории Таунсенда — характеризуется многолавинным пробоем и значительным временем, необходимым на «раскачку» электронных лавин. Область больших $p\delta$ соответствует однолавинному пробою, время которого существенно меньше, и постепенно увеличивается с ростом расстояния



Рис. 11.7. К поясиению механизма стримерного пробоя: О - электрон, + - положительный нон, м - фотон.

между электродами. В воздухе при атмосферном давлении в случае однородного электрического поля изменение характера пробоя (от многолавинного в малых промежутках к однолавинному в больших) происходит при $\delta_{\rm Kp} \approx 10^{-3}$ м.

Однолавинная (стримерная) теория пробоя, кроме малого времени этого процесса, объясняет также и другие, наблюдающиеся в эксперименте, особенности пробоя газов в случае больших $p\delta$: образование узкого канала пробоя, растущего от анода к катоду (а не наоборот), свечение газа перед пробоем, характер пробоя в неоднородном электрическом поле, зависимость пробивной напряженности от длины разрядного промежутка и др. Теория стримерного пробоя была развита Г. Ретером, Л. Лебом и Дж. Миком.

Стримером называется возникающий в газах под действием электрического поля поток положительного объемного заряда, который нарушает однородность электрического поля, втягивает в себя электроны и распространяется за счет процессов фотоионизации. Возникновение и распространение стримера в разрядном промежутке поясняется с помощью рис. 11.7, представляющего собой как бы серию «моментальных» фотографий одного и того же разрядного промежутка, сделанных через малые интервалы времени.

1. За счет внешнего ионизатора (например, при фотоэмиссии с катода) в промежутке анод — катод появился электрон, который порождает начальную электронную лавину. Лавина распространяется к аноду со скоростью около 10⁵ м/с.

2. Быстрые электроны, уйдя под воздействием сильного электрического поля на анод, оставили после себя облако сравнительно малоподвижных положительных ионов (масса которых по сравнению с электронами велика). Это облако, как след лавины, имеет вид как бы острия, служащего игольчатым продолжением анода. Поэтому вблизи этого острия напряженность электрического поля повышена, и возникающие в разрядном промежутке по тем или иным причинам электроны с большим ускорением притягиваются острием.

3. Электроны, влетающие в область положительного объемного заряда вблизи острия, рекомбинируют с некоторыми ионами, что порождает фотоизлучение, особенно интенсивное вблизи головки стримера. Это излучение приводит ко вторичной фотоионизации, за счет которой рождаются новые электронные лавины. Таким образом, стример перемещается к катоду, а фотоэлектроны, втягивающиеся в область положительного заряда, образуют вместе с положительными ионами проводящую плазму. Скорость распространения стримера оценивается величиной 10⁶ м/с.

4. Стример достигает катода, вследствие чего плазменный канал замыкает разрядный промежуток. В результате этого от катода распространяется мощная волна электронного тока, которая наблюдается в разрядном промежутке как искра (при малой мощности источника напряжения), или загорается электрическая дуга (если мощность источника напряжения достаточно велика, чтобы поддерживать испарение катода и мощный дуговой разряд). Скорость движения искры примерно равна 10⁷ м/с.

Величина пробивной напряженности, характеризующей стримерный пробой, определяется из условия самораспространения стримера и устойчивости возникающего облака положительных ионов. Когда поле невелико, стример не может распространяться, так что образующиеся облака положительных ионов (вследствие случайных электронных лавин) быстро рассасываются за счет диффузии в газах. Важнейшим условием существования и распространения стримера является поддержание процесса фотоионизации в объеме газа. Если электрическая напряженность оказывается достаточно высокой для таких процессов, то возникает электрический пробой. Время, характеризующее такой од нолавинный пробой, также определяется процессами фотоионизации (выше уже отмечалось, что это время на два порядка меньше, чем при таунсендовском пробое). В самом деле, характеризующий однолавинный пробой временной интервал (10^{-7} ... 10^{-6} с) никак не может соответствовать движению в разрядном промежутке медленных и тяжелых положительных ионов. С другой стороны, скорость распространения фотонов (скорость света) приводила бы к временам пробоя порядка 10^{-10} с, что также не согласуется с опытом. Время стримерного пробоя определяют процессы ионизации и рекомбинации, т. е. *время жизни возбужденной молекулы* до излучения световых квантов. Как раз это время (~ 10^{-8} с) и определяет скорость однолавинного пробоя.

Пробой газов — часть физики газового разряда. Выше были рассмотрены только основные закономерности пробоя газов в однородных электрических полях. Особенности газового пробоя в и е о д н о р о д н ы х электрических полях обычно рассматриваются в технике высоких напряжений. Высокочастотный пробой газов также имеет свои особенности и важен для техники СВЧ. В случае СВЧ-пробоя электроны, ускоряемые сильным и быстропеременным (частота 10⁸ ... 10¹¹ Гц) электрическим полем, не уходят на электроды, а колеблются в области разряда. Предполагают, что и явление шаровой молнии также связано со сверхвысокочастотными процессами в разрядной плазме. Следовательно, к газовому пробою относятся и явления атмосферного электричества. В частности, молния представляет собой весьма длинную электрическую искру, зарождение которой также начинается со стримера. Он распространяется быстро следующими друг за другом ступеньками, имеющими длину несколько метров. Поскольку движение стримера в этом случае является прерывистым, его средняя скорость меньше, чем в однородном поле, и равна около 10⁵ м/с. Стример подготавливает проводящий канал, по которому затем со скоростью до 10⁸ м/с распространяется мощная искра (сила тока которой достигает сотен ампер). Диаметр разрядного канала молнии расширяется до 0,1 ... 0,2 м, резкое повышение давления в этом канале создает ударную волну (гром).

Таким образом, стримерная теория удовлетворительно объясняет основные закономерности однолавинного пробоя в газах. Следует также отметить, что основные идеи меха-

низма стримерного пробоя используются в дальнейшем при объяснении электронного пробоя жидких и твердых диэлектриков.

11.3. ПРОБОЙ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В сильных электрических полях в жидких диэлектриках редко проявляется насыщение на характеристике *j* (*E*). Как правило, начиная с некоторого значения напряжения наблюдается отклонение от закона Ома (рис. 11.8, кривая *l*), причем ток экспоненциально нарастает, пока не наступит электрический пробо*д*. Различные механизмы, приводящие к возрастанию тока в сильных полях, уже рассматривались в § 10.5.



Рис. 11.8. Зависимость плотности электрического тока от напряженности поля в примесных (1) и предельно чистых (2) жидких диэлектриках.



Рис. 11.9. Вольт-секундная характеристика пробоя жидкого диэлектрика:

Э — область электронного пробоя, П — область прямесного пробоя.

Только весьма тщательная очистка жидкого диэлектрика, при которой применяется многократная перегонка и электроочистка, позволяет в некоторых случаях наблюдать перед пробоем небольшую область насыщения в зависимости j (E) (кривая 2). Напомним, что в газах, где роль внешнего ионизатора для создания той или иной концентрации носителей заряда является определяющей, наблюдался весьма протяженный участок насыщения (рис. 11.3).

Как известно, на электрические свойства жидкостей в сильной степени влияют различные примеси: растворы и жидкие суспензии, коллоидные и твердые частицы, а также растворенный газ. В связи с этим невозможно точно указать определенную величину проводимости или диэлектрических потерь для того или иного жидкого диэлектрика, в такой степени эти параметры изменяются в зависимости от наличия в жидкости даже малых, трудно контролируемых концентраций примесей.

По этим же причинам в жидких диэлектриках, кроме электронного механизма пробоя (так или иначе связанного с ударной ионизацией электронами и образованием электронных лавин), возможны и другие механизмы пробоя, обусловленные наличием примесей, которые существенно (на порядок и более) понижают величину пробивной напряженности по сравнению с напряженностью электронного пробоя.

Различные механизмы пробоя жидких диэлектриков можно разделить экспериментальными методами. Кроме тщательной очистки жидкости, которая в принципе позволяет исключить все примесные механизмы пробоя и получить данные об электронном пробое, можно использовать метод вольт-секундных характеристик (рис. 11.2), принимая во внимание, что только электронный пробой развивается практически безынерционно, а все остальные механизмы требуют для своего развития более или менее значительное время.

Типичная вольт-секундная характеристика для технинически чистого жидкого диэлектрика приведена на рис. 11.9. При *малых экспозициях* пробой носит электронный характер, так же как и в случае тщательно очищенной электроизоляционной жидкости. Величина пробивной напряженности при этом имеет порядок 10° В/м (для трансформаторного масла, например, $E_{\rm np} \approx 1,6 \cdot 10^7$ В/м, для жидкой углекислоты CO₂ $E_{\rm np} = 4 \cdot 10^7$, для жидкого азота $E_{\rm np} \doteq 1,2 \cdot 10^7$, для воды $E_{\rm np} = 0,7 \cdot 10^7$ В/м). Эти значения пробивной напряженности могут считаться физической константой того или иного жидкого диэлектрика (с учетом материала электродов).

При больших экспозициях для технически чистых жидких диэлектриков значения пробивной напряженности могут различаться в широких пределах ($10^7 \dots 10^5$ В/м), обусловленных в этом случае зависимостью $E_{\rm np}$ от химического состава и концентрации примесей, а также условиями проведения испытаний и другими случайными факторами. В жидких диэлектриках при достаточно больших испытательных временах в принципе могут развиваться как явления близкие к тепловому пробою, так и различные электрохимические процессы, родственные старению (сравните с рис. 11.2), но в то же время может происходить ряд электрофизических процессов, специфических именно для электроизолирующей жидкости. Остановимся сначала на особенностях электронного пробоя в жидкостях. Экспериментальных данных по изучению этого явления имеется сравнительно немного, однако установлено, что время формирования канала пробоя и стадия потери электрической прочности занимают менее 10^{-6} с. Как следует из § 11, 2 (а также из рис. 11.1), это обстоятельство свидетельствует об однолавинном характере пробоя. Предполагается, что начальные электроны, образующие лавину, инжектируются в жидкий диэлектрик из катода. Действительно, при исследовании пробоя жидких диэлектриков с катодами из разных металлов наблюдалась корреляция между работой выхода электрона и пробивной напряженностью.

Вследствие высокой (по сравнению с газом) плотности жидкости длина свободного пробега электронов, производящих ударную ионизацию, существенно меньше, что естественно объясняет значительно более высокую (на два порядка) пробивную напряженность изолирующей жидкости по сравнению с газом при нормальных условиях.

Однолавинный электронный пробой в жидких диэлектриках в ряде случаев развивается в виде дискретных «прыжков» лидера (так называется стримероподобное образование в жидкостях). Установлено, что ступенчатые перемещения лидера сопровождаются короткими и быстро следующими друг за другом вспышками света. Это может свидетельствовать о важной роли процессов фотоионизации в объеме жидкости перед пробоем. Скорость распространения канала пробоя от анода к катоду оценивается в экспериментах величиной порядка 10⁵ м/с.

Следует, однако, отметить, что, несмотря на ряд надежно установленных фактов и весьма вероятных предположений о механизмах пробоя, строгая теория электронного пробоя жидких диэлектриков пока не разработана.

Примесный пробой в жидких диэлектриках формируется за сравнительно большой промежуток времени (10⁻²...10⁵ с) и описывается разными физическими процессами. Рассмотрим наиболее вероятные и проверенные экспериментально механизмы, снижающие электрическую прочность в случаях эксплуатации жидких диэлектриков

При длительном использовании аппаратуры, в которой применяются жидкие диэлектрики (высоковольтные охлаждаемые установки и устройства), трудно избежать значительного загрязнения жидкого диэлектрика твердыми примесями и его увлажнения атмосферной влагой. Эти примеси сильно понижают электрическую прочность и тем самым значительно повышают коэффициенты «запаса», которые приходится учитывать при расчетах электроизоляционных конструкций.

Например, на рис. 11.10 показано влияние примеси воды на электрическую прочность трансформаторного масла. Даже очень малая примесь ($\sim 0,01\%$) существенно снижает $E_{\rm np}$. При этом вода особенно вредна не в растворенном виде, а в качестве эмульсии (в виде маленьких капелек). Это пред-



Рис. 11.10. Зависимость пробивиой напряженности увлажненного трансформаторного масла от процентного содержания воды (а) и температуры (б).

положение подтверждается температурной зависимостью $E_{\rm пр}$ масла, содержащего примесь воды (рис. 11.10, 6). При нагревании первоначально наблюдается рост $E_{\rm пр}$ (T), так как вода в этом случае частично переходит из эмульгированного состояния в раствор, и лишь в области более высоких температур сказываются иные процессы (например, испарение) и $E_{\rm пр}$ понижается с ростом температуры.

Механизм пробоя жидких диэлектриков, содержащих твердые или жидкие примеси, был предложен А. Гемантом. В случае твердых примесей экспериментально было показано, что они под воздействием электрического поля поляризуются, притягиваются друг к другу и образуют «мостики», замыкающие электроды. По этим мостикам проходит электрический разряд.

Капельки полярной жидкости (воды), находящиеся в неполярном электроизолирующем диэлектрике с малой проницаемостью, в сильном электрическом поле теряют сферическую форму (обусловленную поверхностным натяжением) и вытягиваются в эллипсоиды (рис. 11.11). Затем эти эллипсоиды соединяются, образуя мостик между электродами, который и определяет путь электрического пробоя. Пробивная напряженность рассчитывается из условия конкуренции сил поверхностного натяжения, удерживающих сферическую форму водяной капельки, и кулоновской силы, вызывающей эллипсоподобную деформацию капельки. Даже в случае тщательной очистки жидкого диэлектри-

ка от твердых и жидких примесей существенно понизить пробивную напряженность (по сравнению с величиной Епр, обусловленной электронным пробоем) может растворенный

+	ಿಂಂ	-
---	-----	---





Рис. 11.11. К пояснению теории Гемаита:

деформация сферической капельки воды в сильном электрическом поле и образованне мостика между электродамн.

в жидкости газ. Экспериментально подтверждается повышением это пробивного напряжения жидкости



Рис. 11.12. Зависимость от давления пробивной иапряженности изолирующей жидкости, содержащей растворенный газ.

с ростом давления (рис. 11.12). Известно, что жидкость при обычных давлениях практически несжимаема. Увеличение давления, однако, повышает растворимость газа в жидкости и затрудняет образование газовых пузырьков. поэтому и наблюдается повышение Епр.

Газовые пузырьки, как правило, выделяются на границе электрод-жидкость (именно в этой области понижена энергия для образования зародыша новой (газовой) фазы), но могут появляться и в объеме жидкости. Механизм пробоя в этом случае напоминает описанный выше механизм деформации водяной капельки: под воздействием электрического напряжения газовые пузырьки деформируются в эллипсоиды, которые сливаются, образуя газовый мостик между электродами. Поскольку пробивная напряженность газа меньше, чем напряженность электронного пробоя жидкости, то электрический пробой происходит по газовоми мостику, снижая тем самым электрическое напряжение пробоя очищенной жидкости, содержащей растворенный газ. Количественно пробивная напряженность может быть

определена из условия устойчивости сферической формы газового пузырька, который электрическое поле стремится вытянуть в эллипсоид.

Возможны и другие, более сложные механизмы роста газовых пузырьков в жидкости, которые также снижают ее пробивную напряженность. Один из них — тепловой механизм — предполагает, что на границе раздела жидкость газ вблизи стенки газового пузырька в сильном поле за счет резкой неоднородности электрического поля повышается температура и происходит *«микровскипание»* жидкости. Вследствие этого объем газовых пузырьков растет и вероятность образования газовых мостиков повышается.

Другой из механизмов, объясняющий пробой в жидкости в связи с ростом газовых пузырьков, является электрохимическим: предполагается, что ионизация в газовом пузырьке, в котором и диэлектрическая проницаемость и электропроводность меньше, чем в окружающей жидкости, приводит к химическому разложению последней. Поскольку электроизоляционная жидкость по химическому составу чаще всего представляет собой непредельные углеводороды, то при таком процессе вольтализации выделяется водород, а также повышается вязкость и молекулярный вес жидкости. Водород увеличивает количество газовых пузырьков и их объем. Эти процессы при вольтализации жидкого диэлектрика наблюдались экспериментально.

11.4. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПРОБОЙ КРИСТАЛЛОВ

Экспериментальные исследования электрической прочности твердых диэлектриков затрудняются необратимостью явлений пробоя в этих веществах: в отличие от газов и жидкостей в этом случае для каждого испытания необходимо готовить новый образец, так как в процессе пробоя происходит его механическое или термическое разрушение. При исследовании пробоя надо учитывать, что поверхность твердого диэлектрика граничит с газом или жидкостью, электрическая прочность которых намного уступает $E_{\rm пр}$ твердого диэлектрика. Чтобы предотвратить поверхностный пробой (перекрытие) исследуемых образцов, им нужно придать такую геометрическую форму, при которой удлинялся бы путь возможного разряда по поверхности (рис. 11.13). Кроме того, чтобы исследовать именно электронный пробой, необходимо исключить возможность разогрева диэлектрика в сильном электрическом поле и не

допустить возникновения электрохимических процессов, приводящих к старению. Следует отметить также, что необходимость статистической обработки экспериментальных данных требует исследования большого числа образцов.

Таким образом, можно заключить, что каждое научное исследование по пробою твердых диэлектриков является весьма трудоемким. Отчасти по этой причине электронный пробой изучался в основном в монокристаллах, когда можно свести к мини-

муму дополнительные усложняющие факторы, обусловленные неоднородной структурой самих образцов. Тем не менее, этот вид



Рис. 11.13. Различные формы образцов твердого диэлектрика (1) и электродов (2) для испытания на пробой.

электрического пробоя является важнейшим механизмом потери электрической прочности и в других твердых диэлектриках поликристаллах и твердоаморфных веществах.



Рис. 11.14. Зависимость пробивной напряженности от испытательного времени, полученная по методу исследования вольт-секундных характеристик, для тонких слоев алунда (70 мкм) при T=1800 К (по С. Н. Койкову); при малых временах экспозиции ($\tau < 10^{-3}$ с) пробой электровный, при средних ($10^{-3} < \tau < < 10$ с) — электротепловой, при болыших экспозициях начинается электрическое старение.

В твердых диэлектриках в сильных электрических полях нарушение закона Ома приводит, как правило, к экспоненциальному возрастанию тока перед пробоем (за исключением процессов, обсуждавшихся ранее, рис. 10.7 и 10.8). Следовательно, предпробойные зависимости *j* (*E*) в твердых диэлектриках отличаются от аналогичных характеристик газов (где наблюдалась широкая область насыщения, рис. 11.3) и предельно чистых жидкостей (рис. 11.8).

Электронный пробой, кроме большого значения $E_{\rm np}$, отличает малое время первой стадии пробоя. Процессы, приводящие к потере электрической прочности, успевают развиваться за время порядка $10^{-7} \dots 10^{-8}$ с в объемных образцах (однолавинный механизм пробоя) и $10^{-5} \dots$ $\dots 10^{-6}$ с в тонких пленках (многолавинный механизм, рив. 11.1). Малое время развития пробоя позволяет экспериментально отделить электронный пробой от других форм пробоя твердых диэлектриков. Для этого можно использовать вольт-секундные характеристики в области малых экспозиций (рис. 11.14), при которых ни электротепловые, ни электрохимические процессы не успевают происходить. Отметим также, что электронный механизм пробоя твердых диэлектриков проявляется также при низких (криогенных) температурах, когда интенсивность как тепловых, так и химических процессов сильно понижена.



Рис. 11.15. Основные характеристики электронного пробоя (выше температуры $T_{\rm T}$ и частоты $\omega_{\rm T}$ начинается тепловой пробой и $E_{\rm пр}$ понижается).

При электронной форме пробоя $E_{\rm np}$ не зависит от свойств окружающей диэлектрик среды и многих побочных факторов. Пробивная напряженность определяется совокупностью электрических, механических, оптических и тепловых свойств исследуемого кристалла и поэтому является наиболее надежной (воспроизводимой в разных экспериментах) характеристикой электрической прочности вещества. Вышесказанное подтверждается основными экспериментальными данными об электронном пробое. Из рис. 11.15 видно, что $E_{\rm np}$ слабо зависит от температуры, не зависит от частоты переменного электрического поля, а также неизменна при вариации толщины образца (за исключением области очень малых толщин, поскольку в тонких пленках механизм пробоя изменяется).

Исследования монокристаллов показали, что каналы пробоя в них прямолинейны и ориентированы в соответствии с кристаллофизическими осями. Величина $E_{\rm np}$ в кристаллах проявляет анизотропию, наблюдаемую даже в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК), кубическая структура которых обусловливает изотропность других электрических характеристик (σ , ε , μ и n). Например, для кристаллов NaCl, по данным А. Хиппеля, $E_{\rm np[100]} = 1,5 \cdot 10^8$ В/м, $E_{\rm np[110]} = 1,6 \cdot 10^8$ В/м, и $E_{\rm np[111]} = 1,3 \cdot 10^8$ В/м. Установлено, что материалы электродов не влияют на пробой ЩГК. Перед пробоем в кристаллах появляются дислокации, затем (в начальной стадии пробоя) возникают каналы с повышенной проводимостью, которые имеют толщину около 1 мкм. Эти каналы прорастают через кристалл со скоростью около 10⁴ м/с, а плотность тока в них достигает 10⁹ A/м². В окрестности прорастающего канала наблюдается интенсивное свечение, обусловленное электролюминесцен-



Рис. 11.16. Особенности электронного пробоя ЩГК: *а* — пропорциональная связь между энергией кристаллической решетки н величиной пробивной напряженности (по А. А. Воробьеву); *б* — связь пробивной напряженности и параметра кристаллической решетки (по В. Францу).

цией. В результате пробоя канал расширяется до диаметра ~10 мкм, проплавляясь за счет высокой плотности электрической энергии.

При изучении электрического пробоя в ЩГК были обнаружены и другие важные закономерности (рис. 11.16): величина $E_{\rm np}$ пропорциональна энергии кристаллической решетки, а с увеличением постоянной кристаллической решетки значение $E_{\rm np}$ уменьшается. Следовательно, процессу развития электрического пробоя твердых диэлектриков препятствует сила связи ионов или атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки.

Особенности механизма электронного пробоя в идеальных кристаллах, где нет дефектов (ловушек для электронов и дырок, донорных и акцепторных центров), представляются следующим образом. Прежде всего отметим, что «свободные» электроны в таких кристаллах появляются, вопервых, потому, что сильное электрическое поле переводит электроны из связанного поляронного состояния в зонные, а во-вторых, при инжекции с металлических электродов (§ 10.5). Что касается термической активации электроннодырочных пар, то ее вероятность в диэлектриках мала вследствие большой ширины запрещенной зоны. Сильное электрическое поле ускоряет электроны (дырки). «Ударная ионизация» начинается в том случае, когда электроны (дырки) приобретают за счет поля энергию, большую или равную ширине запрещенной зоны кристалла. В этом случае они при взаимодействии с решеткой освобождают вторичные электроны, переводя их из валентной зоны в зону проводимости. В простейшем случае можно предполагать, что при акте ионизации вместо одного «быстрого» (уже ускоренного электрическим полем) электрона в зоне проводимости оказывается два «медленных» электрона, которые затем ускоряются полем и вновь производят ионизацию, порождая уже четыре электрона и т. д. В результате возникает лавина из 2^n электронов, где n — число ионизаций.

Величина электрического поля, при котором образуются электронные лавины, определяется особенностями электрон-фононного взаимодействия в том или ином кристалле. В самом деле, ускорению электронов в бездефектном кристалле может препятствовать только кристаллическая решетка, поскольку при своем движении электроны рассеиваются на колебаниях решетки — фононах. Известно, что вероятность рассеяния максимальна в случае равенства импульсов и энергий взаимодействующих квазичастиц. Поэтому ускоряемые полем электроны наиболее активно взаимодействуют с продольными оптическими фононами, поляризация которых согласуется с поляризацией электронной волны. Равенство энергий возможно лишь в том случае, когда энергия ускоряемых электронов достигнет величины порядка ħω_{L0}, где ω_{L0} — частота продольной оптической моды. При этом происходит максимальная передача энергии от электронов к решетке, т. е. имеет место максимум энергетических потерь электронов, рассеивающихся на фононах.

Энергия, переданная кристаллической решетке через продольные оптические колебания, вследствие ангармонизма распределяется между другими колебательными модами, превращаясь в теплоту. Вообще говоря, акустические колебания вблизи границы зоны Бриллюэна, как и оптические колебания, влияют на пробивную прочность диэлектрика. Возможно, что разрушение кристалла при электронном пробое обусловлено появлением *упругой ударной волны*, возникающей в связи с образованием лавины электронов.

Если электрическое поле становится настолько большим, что электроны приобретают в нем энергию, превосходящую

максимум энергетических потерь, то их торможение ослабляется. Они становятся быстрыми («горячими») и в дальнейшем, ускоряясь в электрическом поле, способны породитьэлектронные лавины, вызывающие пробой.

Таким образом, чем выше частота оптических колебаний кристаллической решетки, тем больше должна быть электрическая прочность диэлектрика. На рис. 11.17 показана зависимость пробивной напряженности от частоты продольных оптических фоно-

нов, которая была определена _{Елр}. 10⁻⁸ В центре зоны Бриллюэна (по з исследованию ИК-спектров).

С учетом дисперсии (зависимости ω_{LO} от волнового вектора фонона k, § 5.4) величина $E_{\rm пр}$ возрастает прямо пропорционально частоте. Следовательно, главный критерий электронного пробоя кристаллов может быть получен из сравнения энергии, приобретенной электроном во внешнем поле, с энергией оптических фононов: если энергия электро-



Рис. 11.17. Зависимость пробивной напряженности ЩГК от частоты продольных оптических колебаний (определенной в центре зоны Бриллюэна, без учета дисперсии).

нов превосходит максимум энергетических потерь, то такие электроны способны вызывать лавины и пробой.

Покажем, как эти представления объясняют экспериментальные данные. Прежде всего, малая зависимость величины. Епр от температуры (рис. 11.15, а) обусловлена малой зависимостью $\omega_{LO}(\hat{T})$ (§ 5.5). Некоторое увеличение $E_{\pi p}(T)$ объясняется ростом заселенности оптических ветвей фононами при повышении температуры. Кристаллографическая направленность каналов пробоя объясняется наименьшим значением энергетических потерь электронов в направлениях, по которым развивается канал. Анизотропия величины Епр обусловлена различной степенью дисперсии ω_{LO} (k) по разным направлениям в зоне Бриллюэна. В центре зоны, при $\mathbf{k} = 0$, частота ω_{L0} одинакова для всех направлений, но взаимодействия электронов с оптическими фононами происходят при больших значениях k, ближе к границе зоны. При этом наибольшая дисперсия - понижение ω_{LO} (k) — наблюдается для ЩГК в направлении [111]; соответственно в этом же направлении ниже и величина пробивной напряженности.

Пробивная напряженность при описанном выше ме́ханизме вследствие малого времени пробоя не должна зависеть от частоты по крайней мере до 10⁶ Гц, что наблюдается в эксперименте (рис. 11.15, б). Остается объяснить лишь упрочение диэлектрика при весьма малых толщинах (рис. 11.15, в). Это явление связано с большим временем пробоя тонких пленок по сравнению с объемными образцами (рис. 11.1).

Предполагается, что электронный пробой в объемных образцах развивается по однолавинному механизму, подобно стримерам в газах. Лавина создает объемный заряд у анода, вследствие чего развивается стример, прорастающий к катоду со скоростью около 10^4 м/с. Этим объясняется малое время пробоя (рис. 11.1, выше $\delta_{\rm KP}$), которое возрастает пропорционально толщине образца. Величина $E_{\rm пр}$ от толщины практически не зависит.

В тонких слоях одна электронная лавина (согласно А. А. Воробьеву и Г. А. Воробьеву) не может создать у анода достаточно мощный положительный объемный заряд, который мог бы положить начало стримеру. Но такой объемный заряд могут вызвать несколько последовательных лавин, развивающихся примерно в одной и той же области лиэлектрической пленки. Характер пробоя становится, таким образом, многолавинным. Вследствие этого значительно (на два порядка, рис. 11.1, слева от $\delta_{\kappa D}$) возрастает время пробоя, так как между лавинами, попадающими в одну и ту же область анода, неизбежно происходят временные задержки (статистическое запаздывание). Отметим, что время развития многолавинного пробоя становится тем больше, чем меньше толщина пленки. Чтобы электронные лавины в тонких слоях приобрели достаточную мощность, необходима большая напряженность электрического поля (сравните с кривой Пашена для газов в пределе малых *р*δ, рис. 11.6). Поэтому в пленках значительно возрастает электрическая прочность (обычно при толщине диэлектрика, меньшей 10⁻⁶ м, рис. 11.15, в).

Пробивная напряженность тонких пленок диэлектриков может превышать 10¹⁰ В/м. Эффект повышения электрической прочности в тонких диэлектрических слоях используется в микроэлектронике в структурах типа металл — диэлектрик—металл (МДМ) и металл—диэлектрик — полупроводник (МДП), где обеспечен хороший теплоотвод и пробой носит электронный характер.

Однако высокая электрическая прочность, проявляемая

диэлектриками при электронной форме пробоя, может быть использована в технике лишь в редких случаях. Кроме микроэлектронных тонкопленочных структур, пробой диэлектриков имеет обычно электронную природу в области весьма низких температур, что обеспечивает повышенную электрическую прочность диэлектриков, применяемых в криогенной электротехнике и электронике. Отметим также, что в некоторых энергетических системах электрическая изоляция должна выдерживать кратковременные перенапряжения. Этот «импульсный запас прочности» также обеспечивается устойчивостью диэлектриков к электронному пробою. В большинстве же случаев на практике происходит электротепловой или электрохимический пробой, а исследование электронной формы пробоя представляет в основном теоретический интерес.

Существуют и другие теории относительно механизмов электронного пробоя в кристаллах. Ранее уже приводились основные представления поляронной теории пробоя (§ 1.1), согласно которой в сильном поле происходит освобождение электронов из связанного поляронного состояния. Развиваются также представления о пробое, как о проявлении доменной токовой неустойчивост и в диэлектрических кристаллах. По этой гипотезе «шнурование» токовых каналов может привести к образованию каналов электронного пробоя. Большая роль в механизме пробоя отводится также инжекционным процессам.

Таковы в общих чертах современные представления об электронном пробое в кристаллах. Относительно деталей механизма пробоя существуют различные мнения; по-видимому, эти детали действительно могут отличаться в диэлектриках с разной структурой, поскольку электронный пробой представляет собой достаточно сложное физическое явление.

11.5. ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОЙ ПРОБОЙ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Тепловая форма пробоя наблюдается только в твердых диэлектриках (в жидкостях и газах такому пробою препятствует конвекция). По сравнению с электронным пробоем, электротепловой характеризуется меньшей величиной $E_{\rm np}$ и большей продолжительностью предпробойных процессов (рис. 11.2 и 11.4). Поэтому при достаточно длительной эксплуатации диэлектрических устройств и электроизоляционных конструкций более вероятна опасность теплового пробоя, чем электронного.

Отличительными признаками электротеплового пробоя диэлектриков является сильная зависимость электрической прочности от толщины образцов d, температуры окружающей среды T и частоты электрического поля ω (рис. 11.18). По сравнению с такими же характеристиками электронного пробоя (рис. 11.15), тепловой отличает понижение $E_{\rm пр}$ с повышением как температуры, так и частоты. Следователь-



Рис. 11.18. Основные характеристики электротеплового пробоя (ниже $T_{\rm T}$ и $\omega_{\rm T}$ пробой носит уже электронный характер).

но, вероятность возникновения теплового пробоя в том или ином диэлектрике повышается с ростом T или ω .

Электротепловой пробой происходит вследствие нарушения теплового равновесия в диэлектрике и его разогрева под воздействием сильного электрического поля. При этом количество теплоты, выделяющейся за счет электропроводности или диэлектрических потерь, превышает величину теплоотдачи в окружающую среду (теплопроводность диэлектриков, как правило, очень мала, что ограничивает величину теплоотдачи). Нарушению теплового равновесия способствует резкое (экспоненциальное) увеличение прово-димости и потерь с ростом температуры. Поэтому в местах перегрева тепловыделение в диэлектрике экспоненциально нарастает с температурой. В то же время теплоотвод характеризуется более слабой (линейной) температурной зависимостью. Таким образом, в сильных электрических полях в диэлектриках создаются условия для локального перегрева: в местах плохого теплоотвода резко возрастает температура.

В физике диэлектриков исследуется в основном первая стадия электрического пробоя, когда устанавливается основная причина потери диэлектриком электрической прочности. Если для электронного пробоя такой причиной является образование электронных лавин, то в рассматриваемом случае электротеплового пробоя потеря электрической прочности наступает в результате нарушения стационарного теплового режима. Дальнейшее развитие пробоя, т. е. его вторая стадия (разрушение диэлектрика), происходит поразному для диэлектриков различной структуры. Например, может произойти резкое возрастание электронного тока в термически ослабленном месте или механическое разрушение диэлектрика за счет неравномерного разогрева, что нарушает однородность электрического поля и вызывает

пробой. В частности, в диэлектриках с низкой температурой плавления при нагревании в сильном поле раньше, чем произойдут какие-либо другие изменения, может произойти плавление. Такое явление иногда называют тепловым пробоем второго рода.

Рассчитаем пробивное напряжение при электротепловом пробое в простейшем случае — когда электрическое поле постоянно, диэлектрик однороден, а коэффициент теплоотвода предполагается известным. Выделяемая в диэлектрике



Рис. 11.19. К пояснению расчета пробивного напряжения при тепловой форме пробоя (по К. Barнеру).

тепловая мощность $Q_{\rm B}$ определяется величиной напряжения и электрическим сопротивлением, зависящим от температуры:

$$Q_{\rm B} = \frac{U^2}{R} = \frac{U^2}{R_0} \exp\left[a\left(T - T_0\right)\right],\tag{11.5}$$

где T_0 — температура окружающей диэлектрик среды; R_0 — значение сопротивления при этой температуре; a — постоянный коэффициент. Величина $Q_{\rm B}$ зависит от температуры экспоненциально (рис. 11.19). Теплота, отводимая в окружающее диэлектрик пространство, также возрастает с температурой диэлектрика, но по линейному закону:

$$Q_0 = \beta (T - T_0), \tag{11.6}$$

где 6 — коэффициент теплоотвода.

Из рис. 11.19 видно, что при напряжении U_1 температура диэлектрика повысится только до T_1 , после чего достигается тепловое равновесие, т. е. $Q_{\rm Bl} = Q_{01}$. При случайном отклонении от этого равновесия (например, при перегреве диэлектрика) величина теплоотвода превысит тепловыделение и диэлектрик охладится до равновесной температуры T_1 . В случае значительного повышения электрического напряжения (например, до U_3) тепловыделение в диэлектрике при любых температурах будет превышать теплоотвод. Поэтому через некоторое время после включения напряжения U_3 неизбежно наступает перегрев диэлектрика и тепловой пробой. Таким образом, при низких напряжениях температура диэлектрика самостабилизируется, а при высоких — наступает перегрев. Рассчитать пробивное напряжение можно из крайне возможного случая установления



Рис. 11.20. Экспериментальные характеристики теплового пробоя (по А. Ф. Вальтеру):

а — зависимос ь пробивного напряжения электроизоляционной бумаги от времени испытания; б — температурная зависимость пробивной напряжениости (1) и удельного объемного сопротивления (2) (масштаб для р вдвое меньше, при этом условии графики зависимостей параллельны).

теплового равновесия: когда кривая $Q_{\rm B}$ касается прямой $Q_{\rm 0}$ (T). Таким напряжением является $U_2 = U_{\rm np}$ (рис. 11.19).

Из соотношений (11.5) и (11.6), а также из условия касания двух кривых, т. е. из равенства ординат $Q_{\rm B2} = Q_{00}$ и равенства производных $(dQ_{\rm B}/dT)_{T=T_s} = (dQ_0/dT)_{T=T_s}$, можно найти минимальное значение пробивного напряжения и максимальную температуру, при которой теоретически возможно установление теплового равновесия:

$$U_{\rm npmin}^2 = \frac{\beta R}{a}; \quad T_{\rm np} = T_0 + \frac{1}{a}.$$
 (11.7)

Можно показать также, что время, в течение которого в диэлектрике развивается процесс потери теплового равновесия при напряжении $U > U_{npmin}$, определяется выражением $U^2 \tau \approx \text{const},$ (11.8)

которое подтверждается экспериментально. На рис. 11.20, a в качестве примера приведена зависимость $U_{\rm пp}$ от времени, в течение которого на диэлектрик воздействовало данное напряжение (большее, чем $U_{\rm npmin}$, определяемое из

(11.7). Из рисунка видно, что соотношение $U^2 \sim 1/\tau$ выполняется, а при $U_{\text{пршіл}} \tau \rightarrow \infty$.

Изложенная выше элементарная теория теплового пробоя объясняет и другие экспериментальные данные, приведенные на рис. 11.18. В частности, температурная зависимость $E_{\rm пp}$ следует из выражения $U_{\rm пp} \sim \exp\left[-\frac{1}{2}a \times (T-T_0)\right]$, т. е. пробивное напряжение должно понижаться с ростом температуры. Экспоненциальный характер зависимости $U_{\rm np}$ (T) подтверждает рис. 11.20, δ , из которого следует, что 1g $U_{\rm np}$ зависит от температуры линейно. В соответствии с теорией теплового пробоя, понижение $U_{\rm np}$ (T) определяется температурной зависимостью сопротивления $R = R_0 \exp\left[-a (T-T_0)\right]$. Масштаб на рис. 11.20, δ выбран таким образом, чтобы согласие теории и эксперимента стало очевидным.

Значительная зависимость пробивного напряжения от толщины диэлектрика (рис. 11, 18, e) становится понятной, если вспомнить, что теплопроводность диэлектрика намного ниже, чем металлических электродов. Поэтому при увеличении толщины исследуемых образцов диэлектрика общий теплоотвод в окружающую среду затрудняется, уменьшается коэффициент β , вследствие чего пробивное напряжение снижается.

Зависимость пробивной напряженности от частоты, характерная для электротеплового механизма пробоя, может быть получена из формулы для потерь электрического конденсатора:

$$Q_{\rm B} = U^2 C \omega \, \mathrm{tg} \, \delta.$$

Из этого выражения следует, что при равном тепловыделении (определяющем на разных частотах величину $U_{\rm np}$) пробивная напряженность должна понижаться с ростом частоты как $1/\sqrt{\omega}$, в полном соответствии с рис. 11.18, б.

Следует отметить, что в некоторых экспериментах по исследованию хрупких диэлектриков, содержащих поры (газовые включения), наблюдалась более слабая зависимость пробивного напряжения от частоты: $U_{\rm пp} \sim 1/\sqrt[3]{\omega}$. К указанным диэлектрикам относится, например, керамика. В этом случае имеет место иная разновидность электротеплового пробоя — так называемый электротермомеханический пробой. Особенности этого механизма заключаются

в том, что перегрев диэлектрика возникает вблизи ионизированных газовых пор. Этот перегрев из-за неравномерного теплового расширения хрупкого диэлектрика приводит к образованию микротрещин и разрушению диэлектрика. Приведенные в литературе расчеты по частотной зависимости $U_{\rm пр}$ для указанного механизма экспериментально подтверждают наблюдаемые закономерности.

Элементарный расчет тепловой устойчивости диэлектрика в сильном электрическом поле, рассмотренный выше (рис. 11.19), лишь качественно описывает явление электротеплового пробоя. В настоящее время теория этого механизма пробоя, а также практические методы расчета различных диэлектрических конструкций на перегрев в постоянных и переменных электрических полях доведены до совершенства.

11.6. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

При электрохимической форме пробоя электрическая прочность диэлектриков оказывается самой низкой — намного меньшей, чем при электронном пробое, и меньше, чем в случае электротеплового пробоя, (рис. 11.2 и 11.18). Очевидно, что именно эта форма пробоя во многих случаях должна определять надежность электрической изоляции, вследствие чего изучение механизмов такого пробоя представляет значительный научный и технический интерес.

Поскольку время развития электрохимического пробоя весьма велико — от десятков минут до многих месяцев, — то этот вид пробоя часто связывают со старением диэлектриков. Чтобы подчеркнуть то обстоятельство, что необратимые временные изменения в диэлектриках происходят под влиянием электрического поля, рассматриваемые явления называют электрическим старением. Время развития электрохимических процессов при этой форме пробоя, т. е. время, проходящее между включением напряжения и до разрушения диэлектрика в электрическом поле, прииято называть «временем жизни» т_ж. Как и при других формах пробоя, т_ж оказывается тем меньше, чем выше величина электрической напряженности.

Электрическому старению подвержены, в основном, органические твердые диэлектрики (полимеры), но в ряде случаев это явление отмечалось и для неорганических твердых диэлектриков (кристаллов и поликристаллов). Механизмы старения в этих классах диэлектриков различны, но некоторые экспериментальные характеристики, описывающие старение, имеют общие черты.

Во-первых, зависимости времени жизни от напряженности электрического поля в обоих случаях удовлетворительно описываются эмпирической степенной формулой

$$\tau_{\mathsf{x}} = A E^{-m}, \tag{11.9}$$

где m = 3...4 (как для полимеров, так и для поликристаллов). На рис. 11.21 приводятся примеры зависимости времени жизни от напряженности поля для различных классов диэлектриков.

Во-вторых, снижение времени жизни с ростом температуры (в сильных электрических полях) хорошо описывается экспоненциальным законом



Рис. 11.21. Экспериментальная зависимость времени жизни от напряженности при электрическом старении:

а — полиэтилена на частоте 50 Гц при частичных разрядах; б — рутиловой керамики Т-80 на постоянном напряжении.

Отметим, что такая же температурная зависимость обычно наблюдается для времени релаксации и других термически активированных процессов. На рис. 11.22 показана температурная зависимость времени жизни полимера и керамического диэлектрика.

Существенное различие в механизмах электрического старения полимеров и кристаллов (поликристаллов) заключается прежде всего в



Рис. 11.22. Экспериментальная температурная зависимость времени жизни в условиях старения:

 а — полнэтилена в условиях частичных разрядов. б — рутиловой керамики Т-80 на постоянном напряжении.

том, что старение полимеров наиболее интенсивно проявляется на переменном напряжении, причем время жизни уменьшается обратно пропорционально частоте. В кристаллах и поликристаллах, напротив, электрическое старение происходит на постоянном напряжении.

Остановимся сначала на особенностях электрического старения н е о р г а н и ч е с к и х твердых диэлектриков. Механизмы старения в этих диэлектриках могут быть связаны как с ионной, так и с электронной проводимостью.

Йонная электропроводность в постоянном электрическом поле всегда приводит к необратимым изменениям (старению) диэлектрика, так как при ней происходит перенос вещества. Изменяется стехнометрический состав вещества, в ряде случаев через него прорастают металлические нити — дендриты, в конечном итоге закорачивающие электроды (§ 7.3). Очевидно, что такие процессы старения не имеют порогового значения поля и в принципе могут происходить при любых значениях электрического напряжения.

С электронной проводимостью также могут быть связаны явления электрического старения в твердых диэлектриках, но в этом случае необратимые изменения могут происходить в веществе лишь при достаточно высоких напряженностях поля. Такое старение подробно иссле-



Рис. 11.23. Зависимость плотности электрического тока от времени в сильных полях для неорганических диэлектриков. довалось в керамических и монокристаллических диэлектриках, содержащих окись титана (ругил), а также в щелочно-галоидных кристаллах, в которых электронная проводимость в сильных полях доминирует над ионной.

Типичная для этих неорганических диэлектриков зависимость плотности тока от времени приведена на рис. 11.23. На кривой lg *j* (lg t) можно выделить четыре этапа. Первый из них, занимающий время от нескольких минут до нескольких часов (в зависимости от конкретного диэлектрика и от температуры), характеризуется неизменностью или даже некоторым понижением тока со временем. На втором этапе за более короткое время (минуты) ток резко возрастает на два или на три порядка (в ряде случаев уже это возрастание тока может привести к тепловому пробою).

Необходимо отметить, что если после второго этапа старения напряжение выключить, то через некоторое время первоначальные свойства диэлектрика восстанавливаются — регенерируют. Регенерация значительно ускоряется нагреванием диэлектрика, а еще быстрее происходит, если к образцу приложить электрическое поле с полярностью, противоположной первоначальной. Из последнего факта становится понятным то важное обстоятельство, что электрическое старение неорганических диэлектриков почти не происходит при переменном напряжении.

На третьем этапе зависимости lg j (lg t) ток опять длительное время (десятки часов) почти не изменяется. Но свойства диэлектрика за счет происходящих в нем электрохимических процессов в этом случае необратимо изменяются. В результате наступает последний — четвертый этап, характеризующийся резким возрастанием тока и пробоем диэлектрика. Проследив начало этого этапа, можно своевременно выключить напряжение и предотвратить пробой, однако полную регенерацию свойств образца получить уже не удается.

Дополнительно установлено, что в ЩГК под действием сильного электрического поля увеличение плотности тока и электрическое старение сопровождаются окрашиванием кристаллов — появлением так называемых *F*-центров. Эти дефекты структуры состоят из анионной вакансии и локализованного вблизи них электрона. Известно, что *F*-центры могут быть созданы в кристаллов (в особенности фотопроводимость) резко повышается и носит электронный характер.

В рутилсодержащей керамике (TiO₂, BaTiO₃, SrTiO₃) и в моно-

кристаллах этих же веществ при электрическом старении иаблюдается изменение цвета (потемнение). Известно, что подобные явления возникают в этих веществах в случае недостатка кислорода (§ 4.10). Тем не менее при старении рутилсодержащих твердых диэлектриков кислород не теряется, а происходят иные электрохимические процессы, приводящие к образованию красящих центров с участием анионных вакансий. Характер проводимостн таких диэлектриков до старения, как правило, дырочный (*p*-типа), но после старения проводимость становится электронной (*n*-типа). Показано, что регенерация после второго этапа старения возвращает первоначаль-

ный р-тип проводимости.

Обращаясь снова рис. 11.23, можно теперь утверждать, что на первом этапе старения происходит компенсация акцепторов донорами. Этим можно объяснить неизменность и некоторое понижение тока в этой области. На втором этапе компенсация заканчивается, но концентрашия доноров продолжает нарастать. Вследствие этого плотность тока резко увеличивается. Затем на третьем этапе устанавливается равновесная концентрация доноров, зависящая от температуры и величины электрическо-



Рис. 11.24. К пояснению возникновения частичных разрядов в днэлектрике: a — газовое включение с параметрами ε_{p} и σ_{y} ; δ — изменение тока частичных разрядов I_{p} в завис имости от синусоидального напряжения U.

го поля. Ток остается постоянным, но происходят электрохимические процессы (возможно, в приэлектродных областях), которые подготавливают инжекцию электронов и дырок. Четвертый этап, завершающийся пробоем, характеризуется резким увеличением электронного тока. Предполагается, что этот ток имеет инжекционную природу.

Таким образом, старение неорганических диэлектриков в сильном электрическом поле обусловлено, во-первых, захватом электронов анионнымн вакансиями (обратимые процессы), а во-вторых, развитием необратимых процессов, подготавливающих инжекцию электронов (или дырок), которая и приводит к электрическому пробою. Физические механизмы электрического старения остаются во многих деталях не ясны, хотя за развитием процессов старения удается наблюдать по изменению тока со временем.

При исследовании электрического старения полимеро в контролировать увеличение тока перед пробоем обычно не удается. Дело в том, что основной причиной старения полимеров является нестационарный процесс — так называемые частичные разряды, возникающие в газовых (воздушных) включениях, которые являются весьма распространенным дефектом высоковольтной полимерной изоляции. Частичные разряды представляют собой неупорядоченные импульсы тока, интенсивность которых меняется со временем. Кроме того, эти разряды характерны преимущественно при воздействии на диэлектрик переменного напряжения (на постоянном напряжении частичные разряды влияют на старение, в основном, при повышенных температурах).

Рассмотрим кратко причину возникновения этих разрядов. Проводимость газа, как указывалось в § 11.2, обычно намного меньше, чем

твердого диэлектрика-полимера, т. е. проводимость $\sigma_{\rm r} \ll \sigma_{\rm m}$ (рис. 11.24). Поэтому на низких частотах и постоянном напряжении напряженность электрического поля в газовом промежутке выше, чем в окружающем промежуток полимере. Кроме того, диэлектрическая проницаемость газа меньше, чем у полимера ($\varepsilon_r < \varepsilon_n$), поэтому и при повышенных частотах, когда напряженность поля распределяется обратно пропорционально величине є, получается, что газовый промежуток опять электрически нагружен больше, чем полимер. Учитывая то, что пробивная напряженность в газах гораздо меньше, чем в твердых диэлектриках, естественно ожидать по мере повышения электрического напряжения возникновение разрядов в газовых включениях задолго до возможного электрического пробоя полимера. Напряжение, при котором происходит это явление, называют напряжением возникновения частичных **ДАЗ ДАДОВ ИЛИ НАПРЯЖЕНИЕМ НАЧАЛА ИОНИЗАЦИИ** U_R. Частичными эти разряды называются потому, что они не закорачивают полностью электроды.

При возникновении в газовом включении разряда в нем образуется плазма с высокой проводимостью и проницаемостью. Поэтому напряженность поля немедленно перераспределяется так, что электрически нагруженным оказывается полимер, а напряжение на газовом промежутке (теперь уже плазменном) падает почти до нуля. Вследствие этого разряд прерывается, но затем, после восстановления электрической прочности газового включения, загорается вновь (рис. 11.24).

То, что именно частичные разряды являются причиной электрического старения полимерной изоляции, доказано экспериментально. Например, старение полнмера отсутствует в вакууме, где разрядов нет, а также не наблюдается ниже U_H. Однако относительно доминирующего механизма, приводящего к старению полимеров при воздействии частичных разрядов, имеются различные предположения.

Разрушительное воздействие частичных разрядов на полимеры может быть обусловлено многими факторами. Основными являются:

окисление полимера, активированное разрядами; электронная бомбардировка диэлектрика из области разряда; микропробои полимера под влиянием полей зарядов, проникающих внутрь полимера из области газового разряда во включении;

химическое воздействие на полимер активных продуктов разряда (озона и окислов азота);

тепловое воздействие на полимер перегретого разрядами газового включения;

развитие в полимере дендритов — ветвящихся тонких трубочек, заполненных газом, образовавшимся при разложении полимера; воздействие микроударных волн из области дендритов и газовых включений на полимер с механическим разрушением последнего.

Доминирующий механизм электрического старения полимеров зависит как от химического состава и строения того или иного полимера, так и от геометрических размеров и форм образцов или изделий.

Для о бъем н о й полимерной изоляции (имеющей большую толщину) наиболее вероятны последние два из перечисленных механизмов старения и пробоя. В самом деле, изучение последствий пробоя кабелей и других электроизоляционных конструкций свидетельствует о том, что эти изделия содержат древовидные каналы неполных (незавершенных) пробоев. Такие образования со временем, постепенно, то активируясь, то приостанавливаясь в своем росте, пронизывают толщу полимерного диэлектрика, пока какой-нибудь из них не замкнет полностью электроды, вызывая пробой. Каналы неполных пробоев заполнены газом, образованным из химического разложения полимера, а прорастание каналов стимулируется развивающимися в них газовыми разрядами, которые за счет ударного повышения давления в моменты разрядов деформируют и разрушают окружающий полимер. В условиях повышенной влажности в полимерах под действием сильного поля могут развиваться и водные дендриты.

Большинство из перечисленных выше механизмов электрического старения обсуждались в научной литературе в связи с электрическим старением полимерных п л е н о к. Вследствие частичных разрядов возникает эрозия — уменьшение толщины пленки в области воздействия разрядов. Она сопровождается газовыделением, причем на поверхности полимера в области эрозии обнаруживаются как жидкие, так и кристаллические продукты электрохимических реакций. При исследовании ИКспектров полимеров, подвергнутых ионизационному старению, обнаруживается появление новых полос поглощения. Все это говорит о том, что при старении полимеров происходит изменение их структуры — деструкция. Скорость развития деструкции зависит от интенсивности частичных разрядов, которая повышается с ростом частоты испытательного напряжения (при этом время жизни полимера уменьшается).

Подробные исследования механизмов эрозии полимеров, проведенные советскими учеными, показали, что одни только химически активные продукты газового разряда не могут вызвать эрозии: она возникает при непосредственном действии частичных разрядов, т. е. при бомбардировке полимера электронами и ионами, ускоренными электрическим полем в области разряда. Для развития эрозии необходимо присутствие кислорода. Предполагается, что электронно-ионная бомбардировка способствует образованию в полимерных цепях макрорадикалов, которые затем вступают в химическую реакцию с кислородом воздуха, разрушаясь до низкомолекулярных продуктов.

Резюме. 1. В сильном электрическом поле при достижении некоторого порогового значения напряженности (E_{np}) : в диэлектрике происходит электрический пробой: величина тока, проходящего через диэлектрик, катастрофически возрастает, сквозь диэлектрик проходит мощный электрический разряд (искра или дуга).

2. Основным физическим механизмом первой стадии пробоя (потеря электрической прочности) является ударная ионизация электронами, вследствие которой резко возрастает концентрация носителей заряда за счет возникновения электронной лавины. Такая форма пробоя диэлектриковназывается электронным пробоем.

3. Электронный пробой характеризуется малым временем развития процессов потери прочности. Пробивная напряженность практически не зависит от температуры, частоты изменения поля и свойств окружающей диэлектрик. среды. Как правило, электронная лавина инициирует стример, распространяющийся с участием процессов фотоионизации. При малых толщинах диэлектрика электронный пробой становится многолавинным. 4. Электротепловой пробой возникает при потере твердым диэлектриком тепловой устойчивости, когда выделение тепла в сильном поле за счет проводимости или диэлектрических потерь происходит настолько интенсивно, что не может быть скомпенсировано процессами теплоотвода. Пробивное напряжение при этой форме пробоя понижается с ростом температуры и частоты электрического поля.

5. Электрохимические реакции в твердых диэлектриках, приводящие к необратимым изменениям их свойств и существенно понижающие электрическую прочность и надежность электрической изоляции, называют электрическим старением. В неорганических диэлектриках старение происходит преимущественно в постоянном поле и обусловлено образованием структурных дефектов, способствующих возрастанию проходящего через диэлектрик электрического тока. В полимерах старение происходит главным образом в переменных полях за счет частичных разрядов в газовых включениях, которые приводят к эрозии поверхности полимерных пленок или к развитию дендритов в объеме полимерной изоляции.

ГЛАВА 12

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

12.1. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО И ВТОРОГО РОДА

В современной физике большое внимание уделяется фазовым превращениям, наблюдающимся во многих твердых и жидких веществах без изменения их агрегатного состояния — в пределах только кристаллической или жидкой фазы. Эти превращения происходят вследствие электронных, дипольных, магнитных и других взаимодействий структурных элементов вещества — ионов, атомов, молекулили их комплексов. В окрестности фазовых превращений структура вещества оказывается чрезвычайно податливой к внешним воздействиям (тепловым, электрическим, магнитным или механическим), причем даже при малых изменениях T, E, H или X электрические, оптические и другие свойства значительно изменяются. Необычно высокая чувствительность веществ к достаточно слабым внешним воздействиям, имеющая место вблизи фазовых превращений, широко используется в современной электронике, автематике и приборостроении.

В диэлектрические свойства (проводимость, оптическая активность, диэлектрическая проницаемость и потери, электрическая прочность и другие) обычно изменяются плавно и непрерывно. Однако вблизи фазовых превращений возникают такие условия, при которых эти свойства могут изменяться резко, скачком, иногда даже на несколько порядков по величине. Эти особенности и свидетельствуют о качественном изменении свойств диэлектрика, т. е. о том, что в нем произошел фазовый переход (ФП).

Фазовые переходы в диэлектрических кристаллах приводят к существенной перестройке их электронной и (или) фононной подсистем. Эта перестройка приводит, с одной стороны, к изменению симметрии кристалла в окрестности ФП, а с другой — к изменению электронной зонной структуры. В полимерах разнообразные ФП определяются особенностями кинетики межмолекулярных взаимодействий: возникают ориентационное плавление (кристаллизация), стеклование и пр. В некоторых полярных жидких диэлектриках — жидких кристаллах — ФП заключаются в появлении или изменении линейного, плоскостного или винтообразного упорядочения полярных молекул.

С макроскопической точки зрения фаза — это физически и химически однородное состояние вещества, обладающее определенной совокупностью свойств. После перехода в другую фазу вещество остается однородным, но приобретает иные свойства. Микроскопической характеристикой фазы обычно считают параметр упорядочения (параметр порядка) п. В зависимости от того, какие микроскопические взаимодействия приводят к ФП и какие при этом происходят изменения структуры, η имеет различный физический смысл. В одних случаях, например, в сегнетоэлектриках, параметр η может характеризовать упорядочение в системе электрических диполей, в других (ферромагнетиках) — η описывает ориентацию магнитных спиновых моментов и т.п. Параметру η можно придать и более широкий смысл например, при описании фазовых переходов с изменением агрегатного состояния η характеризует степень регулярности в расположении атомов или молекул. Так, в газовой фазе молекулы полностью разупорядочены и $\eta = 0$. Напротив, в идеальном кристалле при T = 0 К упорядочение может считаться полным и $\eta = 1$, т. е. имеет место «дальний порядок» в расположении структурных единиц. В жидкости упорядочение молекул носит локальный характер и наблюдаются разные степени «ближнего порядка», при этом 0 < n < 1.

Несмотря на большое разнообразие фазовых переходов в различных веществах, можно ввести некоторые общие



Рис. 12.1. Термодинамический потенциал фаз А и В в окрестности перехода. критерии для их классификации. Согласно П. Эренфесту, в основу классификации ФП положен характер изменения при переходе основных термодинамических функций и их производных. По этому принципу ФП принято делить на два класса: фазовые переходы первого рода (ФП1) и фазовые переходы второго рода (ФП2).

Если при переходе вещества из одной фазы в другую наблюдается резкое, скачкообразное изменение энергии и энтропии, т. е. происходит освобождение (или

поглощение) «скрытой теплоты», то такие переходы относят к переходам первого рода. Для пояснения природы ФП1 рассмотрим рис. 12.1. Поскольку любая физическая система стремится занять состояние с наименьшей энергией, то ниже температуры T_0 энергетически более выгодна фаза B, а выше T_0 — фаза A. Однако переход происходит не обязательно при



Рис. 12.2. Термодинамические параметры вещества в окрестности фазового перехода первого рода (ФП1).

температуре T_0 . Фазовсе превращение первого рода обычно характеризуется *температурным гистерезисом*, а именно: при охлаждении фаза A превращается в фазу B не при $T = T_0$, а при более низкой температуре T_1 , т. е. наблюдается «переохлаждение» фазы A, в то время как при нагревании возможен «перегрев» фазы B и превращение $B \rightarrow A$ происходит при $T_2 > T_0$. Температурный интервал гистерезиса $(T_2 - T_1)$ зависит от многих условий, в том числе от скорости изменения температуры и качества исследуемых образцов.

На рис. 12.2 показан скачок энтропии ΔS , характеризующий изменение скрытой теплоты, и скачок объема ΔV при изменении температуры в окрестности ФП1. Величина этих скачков зависит от конкретных случаев тех или иных ФП в различных веществах. Чем меньше скачки ΔS и ΔV , тем ближе ФП1 по своему характеру к ФП2, при котором $\Delta S \rightarrow 0$ и $\Delta V \rightarrow 0$.



Рис. 12.3. Термодинамические параметры вещества в окрестности фазового перехода второго рода (ФП2).

Производные от термодинамических функций вследствие их скачка в случае ФП1 должны испытывать бесконечный разрыв. При постоянном давлении *p* в температурной зависимости удельной теплоемкости *C_p* и линейного расширения *α_p* происходят большие изменения. Эти параметры являются первыми производными от энтропии и объема:

$$C_{p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p}; \quad \alpha_{\nu} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}.$$
 (12.1)

Действительно, на экспериментальных зависимостях $C_p(T)$ и $\alpha_p(T)$ в окрестностях $\Phi\Pi 1$ наблюдаются весьма узкие и значительные по величине экстремумы (рис. 12.16).

К фазовым переходам второго рода, или $\Phi\Pi 2$, относят такие превращения вещества, при которых энергия, энтропия, объем и другие термодинамические функции, характеризующие его состояние, изменяются непрерывно, но их первые производные, в том числе C_p и α_p , испытывают конечный скачск (рис. 12.3). Экспериментальные исследования свидетельствуют, что в окрестности таких фазовых переходов отмечаются в критической точке изменения и максимумы в температурном ходе C_p и α_p , но не такие острые и большие по величине, как в случае $\Phi\Pi 1$ (рис. 12.26 и 12.11).

Теория Эренфеста удовлетворительно описывает ФП в веществах лишь в первом приближении и дает только качественную оценку этих явлений. Следует отметить, что типичные фазовые переходы первого рода происходят при изменении агрегатного состояния вещества — превращении кристалла в жидкость (плавление) или жидкости в газ (испарение). При этих превращениях скачок энтропии, характеризующий скрытую теплоту перехода, является весьма большим. Фазовые переходы, происходящие в различных кристаллах, обычно близки (но не полностью адекватны) высказанным выше представлениям о фазовых переходах второго рода, при которых скачком появляется новая симметрия, а термодинамические функции изменяются почти непрерывно. Во многих случаях в кристаллах, а также в жидких кристаллах при изучении фазовых переходов наблюдаются более сложные закономерности, которые отличаются от идеализированных, предельных случаев ФП1 и ФП2.

Термодинамической теорией, позволяющей количественно описать изменения свойств вещества в окрестности фазовых переходов (за исключением только узкого интервала вблизи точки перехода), является теория Ландау. Эта теория относится к фазовым переходам с изменением симметрии в пределах одного (только кристаллического или только жидкого) состояния вещества.

В теории Ландау зависящий от температуры параметр порядка связан с симметрией кристалла. При этом в одной из фаз (как правило, в высокотемпературной фазе) система не упорядочена и $\eta = 0$. В упорядоченной фазе (обычно низкотемпературной) $\eta \neq 0$. Термодинамический потенциал системы раскладывается в ряд по параметру η :

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + A\eta + B\eta^2 + C\eta^3 + D\eta^4 + E\eta^5 + \dots, \qquad (12.2)$$

где $\Phi_0(T)$ — не зависящая от η часть свободной энергии, а коэффициенты A, B, \ldots могут зависеть от температуры (давление для простоты полагаем неизменным).

Выражение (12.2) можно существенно упростить. Прежде всего, из условия термодинамического равновесия (минимум свободной энергии, $\partial \Phi/\partial \eta = 0$) следует, что коэффициент при первой степени η равен нулю (A=0), так как в неупорядоченной фазе $\eta = 0$. Кроме того, в большинстве случаев неупорядоченная фаза является центросимметричной, вследствие чего функция $\Phi(\eta)$ в окрестности $\eta = 0$ должна быть симметрична относительно оси ординат. Поэтому все коэффициенты при нечетных степенях η обращаются в нуль: C = 0, E = 0, Это дает основание переписать выражение для термодинамического потенциала в следующем виде:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6, \quad (12.3)$$

где коэффициенты 1/2, 1/4 и 1/6 при параметрах α, β и γ вводятся для последующего упрощения формул после дифференцирования выражения (12.3).

Из последующего анализа (12.3) можно сделать заключение о резкой (критической) зависимости коэффициента α от температуры, в то время как температурная зависимость β и γ не является критической, так что в ряде случаев ею можно пренебречь.

Предположим, что температура фазового превращения $T = \theta$. Из условия минимума термодинамического потенциала ($\partial^2 \Phi / \partial \eta^2 > 0$) следует, что ниже θ в упорядоченной фазе, где $\eta \neq 0$, $\alpha < 0$. Из того же условия, но примененного к высокотемпературной (неупорядоченной) фазе, где $\eta = 0$, следует, что $\alpha > 0$. Таким образом, α зависит от температуры, причем в самой точке перехода $\alpha = 0$. Разложив в ряд зависимости α (T) по малому (в окрестности перехода) параметру ($T - \theta$) и ограничиваясь первым членом этого ряда, имеем

$$\alpha = \alpha_0 \left(T - \theta \right), \tag{12.4}$$

где α_0 — не зависящий от температуры коэффициент.

В теории Ландау характер фазового перехода (черты перехода второго или первого рода) определяется знаком коэффициента при η^4 . В случае $\beta > 0$ имеем ФП2, причем учет коэффициента при η^6 и более высоких степенях параметра порядка становится ненужным, поскольку устойчивость системы уже обеспечена условием $\beta > 0$ (сравните с анализом энергии линейной цепочки атомов, сделанном в § 4.2).

Таким образом, для термодинамического описания $\Phi\Pi ^2$ в случае центросимметричной неупорядоченной фазы разложение $\Phi(\eta, T)$ по параметру порядка имеет вид

$$\Phi(\eta, T) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4, \qquad (12.5)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T - \theta)$ и $\beta > 0$.

В случае $\beta < 0$ имеем ФП1, причем для устойчивости системы необходимо учитывать член с η^6 , где $\gamma > 0$. Разложение термодинамического потенциала в этом случае имеет

вид

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{4}\eta^4 + \frac{\gamma}{6}\eta^6, \quad (12.6)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T - \theta); \beta < 0$ и $\gamma > 0.$

Конкретный вид функций (12.5) и (12.6) зависит от физического смысла параметра η и будет раскрыт ниже на примере сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Для сравнения термодинамической теории Ландау с приведенной выше классификацией фазовых переходов по Эренфесту покажем, что в случае ФП2, который характеризуется выражением (12.5), действительно отсутствует скачок энтропии в точке перехода (точке Кюри), но наблюдается скачок теплоемкости.

Определим из (12.5) энтропию

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T} \eta^2 - \frac{\partial \beta}{\partial T} \eta^4,$$

где — $\partial \Phi_0 / \partial T = S_0 (T)$ — вклад в величину энтропии, не зависящий от параметра порядка; $\partial \alpha / \partial T = \alpha_0$ согласно (12.4); $\partial \beta / \partial T = 0$, как следует из приведенных выше рассуждений в связи с анализом (12.3).

Таким образом,

$$S = S_0(T) - \alpha_0 \eta^2. \tag{12.7}$$

Температурная зависимость параметра порядка в окрестности ФП2 ииже T = 0, где $\eta \neq 0$, может быть найдена из условия минимума Ф (η), примененного к (12.5),

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0 = (\alpha + \beta \eta^2) \, \eta.$$

Отсюда следует

$$\eta^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha_0 \left(\theta - T\right)}{\beta} \,. \tag{12.8}$$

Подстановка (12.8) в (12.7) дает искомое выражение для энтропии в окрестности ФП2 со стороны низкотемпературной фазы

$$S = S_0 (T) - \frac{\alpha_0^2}{\beta} (\theta - T).$$
 (12.9)

Подходя к точке Кюри $T = \Theta$ со стороны высокотемпературной (симметричной) фазы, в которой $\eta = 0$, из (12.7) получим, что в точке $\Phi\Pi 2 \ S = S_0$ (T). Описывая изменение энтропии со стороны низкотемпературной (несимметричной) фазы из (1?.9) при условии $T \to \Theta$, снова имеем $S = S_0$ (T). Таким образом, в соответствии с классификацией Эренфеста и рис. 12.3 из теории Ландау получаем, что в точке фазового перехода втюрого рода скачка энтропии нет.

Далее исследуем изменение теплоемкости при постоянном давлении C_p в точке ФП2 и покажем, что при $T = \Theta$ этот параметр испытывает конечный скачок (в соответствии с классификацией Эренфеста). В самом деле, в симметричной фазе (при $T > \Theta$), где $\eta = 0$ и $S = S_0(T)$ тепло-

емкость

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = C_{pq},$$

а в несимметричной, где η ≠ 0, из (12.1) и (12.9) следует

$$C_p = C_{p0} + T \frac{\alpha_0^2}{\beta} \, .$$

Сравнение последних двух выражений показывает, что в точке $\Phi \Pi 2$, при $T = \Theta$, действительно имеет место скачок теплоемкости, величина которого равна $\Delta C_{\rho} = \Theta \alpha_{\rho}^{2}/\beta$.

Теория фазовых переходов Ландау позволяет описать многие свойства веществ в окрестности ФП. Некоторые возможности термодинамической теории будут продемонстрированы ниже на примере исследования ФП сегнетоэлектриков (§ 12.4).

12.2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ С ИЗМЕНЕНИЕМ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

Все фазовые превращения с изменением агрегатного состояния относятся к фазовым переходам первого рода. Такие переходы происходят и в диэлектриках. Изменение энергии, происходящее при ФП1, например выделение скрытой теплоты при охлаждении, необходимо для образования упорядоченной структуры. Скрытая теплота при переходе газ - жидкость, когда возникает локальное упорядочение, намного превосходит теплоту перехода жидкость -кристалл, при котором образуется дальний порядок. Очевидно, что в первом случае перестройка структуры является более существенной. Соответственно и электрофизические свойства вещества сильнее изменяются при ФП жидкость газ, чем при ФП кристалл — жидкость. Например, при плавлении диэлектрик обычно остается диэлектриком, а металл — металлом. В то же время при испарении как металлы, так и полупроводники превращаются в диэлектрики, так как газ — всегда диэлектрик.

Для физики диэлектриков наибольший интерес представляет изменение в окрестности фазовых переходов таких электрических параметров, как проводимость, диэлектрическая проницаемость, пробивная напряженность и др. (рис. 12.4).

Рассмотрим сначала изменение диэлектрической проницаемости. В диэлектриках, обладающих преимущественно электронным механизмом поляризации, в точках плавления $T_{nл}$ и испарения $T_{исп}$ скачки г обусловлены изменением плотности вещества (рис. 12.4, *a*). По этой же причине величина є плавно понижается с увеличением температуры в пределах каждой фазы, так что $TK_{\varepsilon} < 0$.

Если в диэлектрике, кроме электронной, имеется также ионная (инфракрасная) поляризация, то в кристаллической фазе величина є выше, чем в жидкой, где упругая связь между ионами нарушается (рис. 12.4, б). При этом в твер-



Рис. 12.4. Примеры изменения электрических параметров диэлектрика в окрестности ФП с изменением агрегатного состояния.

дой фазе $TK_{\varepsilon} > 0$, потому что тепловое расширение кристаллической решетки облегчает упругое смещение ионов во внешнем электрическом поле и тем самым повышает ионную поляризуемость. В жидкой фазе остается только электронная поляризация и $TK_{\varepsilon} < 0$; выше температуры $T_{\rm нсп}$ происходит скачкообразное снижение ε до величины, лишь немного превышающей единицу, так как плотность газов весьма мала.

На рис. 12.4, в и г показаны два типичных примера температурного изменения є в дипольных (полярных) диэлектриках. В обоих случаях в жидкой фазе величина є велика, поскольку во внешнем электрическом поле диполи ориентируются почти свободно. В жидкой и газовой фазах величина $TK_{\rm s} < 0$ из-за дезориентирующего влияния теплового движения на дипольную поляризацию, что приводит к закону Кюри ε (*T*) = $\varepsilon_1 + K/T$. При переходе в твердую фазу диполи могут потерять свободу ориентации, вследствие чего происходит резкое понижение є при $T_{n,n}$ (рис. 12.4, в). Но в других случаях, например при замерзании воды, ориентационная способность диполей в точке плавления не исчезает (рис. 12.4, г), так что можно заметить лишь небольшой скачок є в точке Тил, который обусловлен изменением плотности. Тем не менее, при дальнейшем понижении температуры движение диполей затрудняется, и є начинает падать при температуре T_0 , которая называется температурой ориентационного плавления.

Температурное изменение проводимости диэлектриков с изменением агрегатного состояния приведено на рис. 12.4, д, где использован полулогарифмический масштаб, поскольку величина проводимости изменяется на много порядков. Экспоненциальный рост σ (T), обусловленный термической активацией носителей заряда, характерен для всех трех фаз. В точке плавления проводимость обычно повышается за счет освобождения новых носителей заряда. Отметим, что средний наклон линии lgo (T) в жидкой фазе, как правило, меньше, чем в твердой, так как энергия активации в жидкости обычно меньше, чем в кристалле. В газовой фазе величина проводимости в слабых электрических полях гораздо меньше по сравнению с кристаллической и жидкой фазами. На рис. 12.4, е показано, как при изменении агрегатного состояния изменяется электрическая прочность диэлектриков в предположении основного механизма пробоя — ударной ионизации электронами. Наибольшей электрической прочностью обладает кристаллическая фаза, причем при повышении температуры $E_{\rm np}$ возрастает, так как развитие электронных лавин затрудняется из-за повышения интенсивности рассеяния электронов на тепловых колебаниях решетки.

В жидкой фазе пробивная напряженность ниже, чем в твердой, из-за меньшей плотности и неупорядоченной
структуры жидкости. С ростом температуры влияние этих факторов усиливается, так что электрическая прочность жидкости понижается. В газах резкое снижение пробивной напряженности обусловлено, в основном, уменьшением плотности, вследствие чего во много раз увеличивается длина свободного пробега электронов, на протяжении которой они накапливают энергию для ударной ионизации.

Таким образом, при изменении агрегатного состояния диэлектриков их основные электрические свойства могут изменяться в широких пределах. По этим характеристикам можно проследить связь молекулярного строения со свойствами диэлектриков в разных фазах.

12.3. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ТИПА ДИЭЛЕКТРИК — МЕТАЛЛ

Переходы этого типа имеют принципиальное значение для физики твердого тела и для физики диэлектриков. Возможность таких переходов была теоретически предсказана Н. Моттом при анализе применимости зонной теории к различным кристаллам. В самом деле, эта теория, хорошо объясняющая свойства большинства металлов и простых полупроводников, в ряде случаев не может объяснить свойства некоторых диэлектриков и полупроводников, например окислов переходных металлов и халькогенидов (соединений металлов с серой, селеном или теллуром).

Образование энергетических зон электронов в кристаллах зависит от структуры атомных волновых функций и степени их перекрытия при сближении атомов в процессе образования кристалла (рис. 1.12). Возможны следующие случаи.

1. Зоны валентных электронов в кристалле *перекрываются*, образуя в зависимости от заполнения их электронами металлы или диэлектрики (а также промежуточные случаи — полуметаллы и полупроводники, рис. 1.13).

2. Электронные зоны в кристалле не перекрываются, остаются узкими (как и для глубинных электронных оболочек, рис. 1.12) вследствие больших внутримолекулярных взаимодействий. Такие кристаллы всегда диэлектрики; случай неперекрывающихся зон типичен для молекулярных кристаллов.

3. Перекрытие электронных зон кристалла зависит от внешних воздействий. При этом возможны ФП типа диэлектрик — металл.

Таким образом, в некоторых кристаллах возможна ситуация, при которой даже небольшое изменение межатомных

расстояний приводит к качественному изменению электронной структуры. Неперекрывающиеся зоны соответствуют диэлектрику, а при их перекрытии возможно образование как диэлектрика и полупроводника, так и металла. Перестройка электронной структуры кристалла, происходящая под воздействием внешних факторов, может в принципе привести к разным фазовым переходам: диэлектрик с неперекрывающимися зонами — зонный диэлектрик, диэлектрик с неперекрывающимися зонами — полупроводник и, наконец, диэлектрик с неперекрывающимися зонами — металл (полуметалл). Наибольшие изменения электрических свойств будут наблюдаться в последнем случае, когда в результате внешних воздействий возникает (или исчезает) перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Именноэтот случай легче всего обнаружить экспериментально по большому скачку проводимости.

Интересно отметить, что ФП типа диэлектрик — металл происходит скачком, т. е. является переходом первого рода. Объясняется это резким, качественным изменением механизма проводимости при переходе. Если в диэлектрической фазе проводимость имеет поляронную природу (электроны связаны поляризацией решетки), то в металлической проводимость становится зонной (электроны коллективизируются в кристалле). Поэтому, когда за счет изменения внешних факторов в диэлектрической фазе кристалла создаются условия для перехода в металлическую, электронная подсистема становится весьма неустойчивой. В результате освобождение электронов из поляронного состояния и превращение их в зонные электроны происходит резко, скачком, с внезапным уменьшением на много порядков дебаевского радиуса экранирования. Это и обусловливает первый род перехода диэлектрик — металл с характерным для ФП1 явлением температурного гистерезиса.

Фазовые переходы типа диэлектрик — металл были экспериментально обнаружены в некоторых окислах переходных металлов. В окрестности таких ФП отмечалось изменение величины проводимости в миллионы раз. В большинстве случаев переходы с резким скачком проводимости наблюдались при сравнительно низких температурах. Например, в FeO₂ скачок проводимости обнаружен при 120 К, в окислах ванадия — при 150 К (для V₂O₃) и 340 К (в случае VO₂). Указанные температуры переходов соответствуют слабым электрическим полям и нормальной величине давления. С изменением напряженности поля и при повышении давления критическая температура ($T_{\rm K}$) фазового перехода диэлектрик — металл существенно изменяется. Экспериментальные данные, иллюстрирующие эти изменения, приведены на рис. 12.5. В слабых полях скачок проводимости от ~ 10⁻⁴ См/м (на стороне диэлектрической фазы) до 10⁵ См/м (со стороны металлической фазы) происходит в окрестности 150 К с заметным температурным гистерезисом. Ниже $T_{\rm K}$



Рис. 12.5. Фазовый переход типа диэлектрик — металл в V2O3.

зависимость σ (*T*) типична для диэлектриков и полупроводников, т. е. наблюдается экспоненциальный рост проводимости с повышением температуры. Выше $T_{\rm k}$, напротив, величина σ линейно падает с ростом *T* как в типичных металлах (сравните с рис. 1.10). Температура фазового перехода понижается при возрастании напряженности электрического поля, которое стабилизирует металлическую фазу (рис. 12.5). Способствует появлению металлической фазы (т. е. перекрытию зоны проводимости и валентной зоны) также повышение давления.

Микроскопический механизм $\Phi\Pi$ в окислах переходных металлов изучен недостаточно. Можно предположить, что к воздействию внешних факторов чувствительна незаполненная 3d-электронная оболочка переходных металлов, так что $\Phi\Pi$ обусловлены соответствующей перестройкой зонной структуры. При малых величинах T, E или p в зонной структуре окисла сохраняется энергетическая щель и его свойства соответствуют диэлектрику. Напротив, при больших T, E или p возникает перекрытие зон и заполнение их электронами, характерное для металлов.

Установлено, что в диэлектрической фазе проводимость окислов переходных металлов характеризуется малой подвижностью носителей заряда и имеет поляронную природу (образуется весьма узкая зона проводящих состояний электронов, которые локализуются на ионах решетки и перемещаются под воздействием поля «прыжками», § 7.2).

С переходом в фазу с металлическим характером проводимости вследствие перекрытия зон подвижность носителей заряда на много порядков возрастает.

Последние исследования свидетельствуют о том, что $\Phi\Pi$ типа диэлектрик — металл представляют собой достаточно распространенное явление. Кроме окислов и халькогенидов, такие переходы были обнаружены в проводящих полимерах, а также в структурах типа «кристалл в кристалле».

Недавно было обнаружено, что в некоторых полимерных органических соединениях фазовый переход типа диэлектрик — металл сопровождается возникновением высокотемпературной сверхпроводимости. Напомним, что обычная сверхпроводимость появляется в металлах при их охлаждении ниже определенной критической температуры. Этот ФП наблюдается, в основном, при гелиевых температурах, во всяком случае ниже 25 К. Напротив, высокотемпературная (ВТ) сверхпроводимость возникает выше определенной температуры в веществах, которые при более низких температурах представляют собой диэлектрики. Температура, при которой могут происходить явления ВТ-сверхпроводимости, значительно превышает пределы, достигнутые для обычных сверхпроводящих металлических материалов.

Известно, что повышение температуры сверхпроводящего состояния является проблемой, чрезвычайно важной как для энергетики, так и для электроники. Хотя в первых исследованиях абсолютная ВТ-сверхпроводимость (т. е. $\sigma = \infty$) получена не была, все же были достигнуты величины $\sigma > 10^5$ См/м при температуре 50...100 К.

ВТ-сверхпроводимость впервые наблюдалась в полимерах типа TTF — TCNQ, представляющих собой одномерно упорядоченную структуру с металлическим типом проводимости при высоких температурах (~ 10⁵ См/м при 300 К). При низких температурах этот полимер представляет собой диэлектрик с проводимостью, меньшей 10⁻⁴ См/м. В окрестности 50...60 К в структуре TTF — TCNQ происходит несколько фазовых переходов, в том числе и ФП типа диэлектрик — металл (рис. 12.6). Примечательным является резкое возрастание проводимости (выше 10⁸ См/м!) в температурном интервале 54...58 К, т. е. непосредственно выше точки фазового перехода, когда энергетическая щель исчезает. Это повышение о можно объяснить только свер хпроводящими флуктуациями вблизи ФП. Для их существования, как было показано теоретически, необходима именно о д н о м е р н о с т ь структуры, которая обусловливает соответствующее строение энергетических зон электронов. Кроме того, одним из условий появления свер хпроводимости в окрестности ФП диэлектрик — металл является наличие в веществе мягкой фононной моды (как и при фазовом переходе в сегнетоэлектриках). Обусловленное этой



Рис. 12.6. Фазовый переход типа диэлектрик — металл со сверхпроводящими флуктуациями выше перехода в диметилтетратиофульвален-тетрацианхинодиметане (TTF — TCNQ). модой высокое значение диэлектрической проницаемости способствует образованию куперовских электронных пар, так как уменьшается кулоновское взаимодействие электронов (§ 12.6).

Фазовые переходы с резким увеличением проводимости (на много порядков) наблюдались также в системах типа «кристалл в кристалле». Например, сложное соединение Hg_{2.86}AsF₆ состоит из кристалла-диэлектрика AsF₆, в структуре которого размещены плотные одномерные цепочки металлической ртути. При этом атомы металла располагаются между основным каркасом кристаллической решетки диэлектрика, занимая часть возможных

для них междуузельных позиций. Межатомные расстояния Hg—Hg в этих «металлических нитях» меньше, чем в обычных кристаллах ртути, что способствует появлению сверхпроводящих флуктуаций в такой квазиодномерной структуре. Атомы Hg и образованные ими нити могут сравнительно свободно перемещаться в трехмерном каркасе кристалла AsF₆. При пониженных температурах, когда интенсивность тепловых возбуждений понижается, происходит структурное упорядочение одномерных металлических нитей, что и приводит к резкому возрастанию проводимости. Исследования фазовых переходов типа диэлектрик — металл и других, приводящих к ВТ-сверхпроводимости, в настоящее время интенсивно развиваются.

В заключение отметим, что ФП диэлектрик — металл изучен пока недостаточно. Тем не менее, вещества, в которых это явление обнаружено, представляют не только научный, но и технический интерес. Используя элементы с таким переходом в электронике и автоматике, можно получать управление электропроводностью за счет изменения напряженности поля, температуры и давления.

12.4. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

При сегнетоэлектрическом переходе неполярный кристалл становится спонтанно поляризованным. Как правило, неполярная фаза является более высокотемпературной, чем полярная. Сегнетоэлектрические переходы могут быть близки к модели ФП как первого, так и второго рода, причем почти в каждом сегнетоэлектрическом кристалле фазовый переход имеет свои особенности. Число известных сегнетоэлектриков и близких к ним кристаллов (антисегнетоэлектриков, сегнетиэлектриков, виртуальных сегнетоэлектриков, несобственных сегнетоэлектриков) превосходит 150. Поэтому целесообразно остановиться на рассмотрении лишь наиболее общих явлений, связанных с ФП в сегнетоэлектриках.

С микроскопической точки зрения сегнетоэлектрические ФП делятся на два больших класса: ФП типа смещения и ФП типа порядок—беспорядок. В первом случае выше точки перехода (точки Кюри, $T_{\rm k}$) в кристалле существует неустойчивость по отношению к одному из видов решеточных колебаний, которое называется «мягкой модой». По мере понижения температуры и приближения к $T_{\rm k}$ частота этой моды понижается и в пределе стремится к нулю. В результате в точке ФП происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, восстанавливающее динамическую устойчивость, причем в сегнетоэлектриках это смещение приводит к спонтанной поляризованности $P_{\rm c}$, а в антисегнетоэлектриках спонтанная поляризация скомпенсирована в подрешетках и $P_{\rm c} = 0$ (подробнее механизм поляризации, связанный с «мягкой модой», рассматривался в § 5.5).

Особенностью переходов типа порядок — беспорядок является то, что структурные элементы кристалла (молекулы, радикалы, ионы) могут находиться в двух или нескольких равновесных положениях, которые можно охарактеризовать дипольными моментами. В неполярной фазе, при более высоких температурах, энергия теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, вследствие чего диполи в каждый момент времени направлены неупорядоченно, и суммарная поляризация отсутствует ($P_c = 0$). По мере понижения температуры за счет дипольдипольных взаимодействий в области ФП происходит самопроизвольное упорядочение полярных структурных элементов, при этом в сегнетоэлектриках возникает спонтанная поляризованность $P_c > 0$. В антисегнетоэлектриках диполи выстраиваются антипараллельно и, несмотря на упорядочение структуры, $P_c = 0$ (механизм спонтанного упорядочения диполей в окрестности точки Кюри был рассмотрен более подробно в § 6.7).

Рассмотрим *макроскопические* свойства сегнетоэлектриков. Покажем, что, применяя теорию Ландау, можно получить закон Кюри — Вейсса для температурного изменения е, описать температурную зависимость P_c , объяснить петлю диэлектрического гистерезиса и другие нелинейные свойства сегнетоэлектриков.

В разложениях термодинамического потенциала (12.5) и (12.6) в случае сегнетоэлектрического ФП естественно считать параметром порядка поляризованность. В самом деле, выше $T_{\rm K} P = 0$ ($\eta = 0$), а ниже, где $\eta \neq 0$, возникает спонтанная поляризованность: $P_{\rm C} \neq 0$. Термодинамическая теория сегнетоэлектриков была разработана В. Л. Гинзбургом и А. Девонширом.

В случае фазового перехода второго рода термодинамический потенциал сегнетоэлектрического кристалла раскладывается в следующий ряд:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4.$$
(12.10)

Напряженность электрического поля равна $\partial \Phi / \partial P$, как следует из выражения для энергии процесса поляризации диэлектриков (§ 3.4):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3. \tag{12.11}$$

Диэлектрическая восприимчивость, согласно (2.8), определяется выражением $\chi = \partial P / \partial E$. Обратная восприимчивость может быть найдена из (12.11):

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2, \qquad (12.12)$$

где $\chi \approx \varepsilon$, поскольку $\varepsilon = 1 + \chi$, а для сегнетоэлектриков $\varepsilon \gg 1$. Исследуем сначала неполярную фазу, т. е. температурную область

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0; \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

Первое из них сводится к кубическому уравнению $\alpha P + \beta P^{a} = 0$, которое может иметь только один действительный корень $P_{i} = 0$, так как поляризованность является параметром порядка (см. анализ выраже-

ния 12.3). Корни $P_{2;3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ должны быть мнимыми (поскольку для $\Phi\Pi 2 \beta > 0$, то выше T_{κ} также и $\alpha > 0$).

Рассмотрим температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Характерный для неполярной фазы закон Кюри — Вейсса следует из формул (12.5) и (12.12):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \alpha_0 (T - \Theta); \quad \varepsilon = \frac{C}{T - \Theta} \; .$$

Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости показана на рис. 12.7. Тангенс угла наклона этой прямой соответствует постоянной Кюри — Вейсса са С (ФП должен происходить при температуре Кюри — Вейсса Θ , когда α меняет знак).

Покажем, что в неполярной фазе величина 8 зависит не только от



Рис. 12.7. Температурная зависимость спонтанной поляризованности и обратной диэлектрической проницаемости для сегнетоэлектрика с ФП2.

температуры, но и от напряженности поля. Из выражений (12.10), (12. 11)и (12.12), которые представлены графически на рис. 12.8, следует, что выше $T_{\rm K}$ в сегнетоэлектриках должна наблюдаться дизлектрическая нелинейность. В самом деле, из рисунка видно, что зависимость P(E)характеризуется областью насыщения, которая подобна функции Ланжевена (§ 4.8). Это означает, что диэлектрическая проницаемость в сильных полях уменьшается, поскольку $\varepsilon \sim \partial P/\partial E$. Зависимость $\varepsilon(E)$ приведенана рис. 12.9.



Рис. 12.8. Зависимость термодинамического потенциала и его производных от величины параметра порядка в случае ФП2 в неполярной фазе.

Можно показать, что общая формула, учитывающая как нелинейность, так и температурную зависимость 8, имеет вид:

$$\varepsilon(T, E) = \frac{C}{T-\Theta} \left(1 + 3\beta \varepsilon_{\rm B}^3 \frac{C}{T-\Theta} E^2 \right)^{1/2}, \qquad (12.13)$$

где $\epsilon_{\rm B}$ — диэлектрическая постоянная.

Эта формула получена из выражения (12.11) при подстановке в него $P = \varepsilon_{\rm B} (\varepsilon - 1) E \approx \varepsilon_{\rm B} \varepsilon E$ с учетом закона Кюри — Вейсса. Из приведенной формулы следует, что нелинейность в неполярной фазе тем выше, чем ближе температура к точке фазового перехода.

В полярной фазе появляется спонтанная поляризованность (параметр порядка отличен от нуля). Поэтому все корни кубического уравнения $\partial \Phi / \partial P = 0$ являются действительными. Но поскольку $\alpha < 0$ (см. выражение 12.3), то корень $P_1 = 0$ теперь соответствует максимуму $\Phi(P)$. Полярная фаза устойчива, т. е. $\Phi(P)$ минимально, при $P_{2,3} = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$. Подставляя в это выражение $\alpha = \alpha_0 (\Theta - T)$, находим температурную зависимость спонтанной поляризованности (рис. 12.7)

$$P_{\rm c}^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} \left(\Theta - T\right). \tag{12.14}$$

Температурный ход диэлектрической проницаемости может быть определен при подстановке (12.14) в (12.12):

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{2 \left(\Theta - T\right)}{C} ; \quad \varepsilon = \frac{C/2}{\Theta - T} . \tag{12.15}$$

Следовательно, термодинамическая теория предсказывает, что ниже точки Кюри є должиа убывать с температурой вдвое быстрее, чем при $T > T_{\rm K}$.

Остановимся теперь на нелинейных свойствах сегнетоэлектриков в полярной фазе. Соответствующие этой фазе характеристи-



Рис. 12.9. Диэлектрическая нелинейность в неполярной фазе сегнетоэлектрического кристалла с ФП2.



Рис. 12.10. Термодинамический потенциал и его производные в полярной фазе сегнетоэлектриков с ФП2 (точками 1, 2 и 3 обозначены корни уравнения 12.12).

ки термодинамического потенциала и его производных показаны на рис. 12.10. На зависимости $\Phi(P)$ обозначены точки экстремумов, в которых функция E(P) пересекает ось P. Зависимость P(E) характеризуется неустойчивой областью, показанной пунктиром. В этой области диэлектрическая проницаемость ($\varepsilon \sim \partial P/\partial E$) была бы отрицательной. В результате возникает *диэлектрический гистерезис*. Дифференциальная диэлектрическая проницаемость, соответствующая миновенным значениям ε , при изменении напряженности поля проходит через два максимума. Приводившаяся ранее зависимость $\varepsilon_{s\phi}(E)$ (рис. 10.2) получена при усреднении мгновенных значений ε за период изменения электрического напряжения.

Экспериментальные исследования сегнетоэлектриков с переходом, близким к ФП2, подтверждают приведенные выше теоретические закономерности. На рис. 12.11 показаны температурные зависимости є, P_c и C_p трех кристаллов — типичных представителей различных групп сегнетоэлектриков с упорядочивающейся ниже ФП структурой: триглицинсульфата (TГС), дигидрофосфата калия (KDP) и сегнетовой соли (СС). Согласно теории в точке Кюри $\varepsilon_{max} \rightarrow \infty$. На самом деле несовершенство кристаллов и эксперимента (в случае ТГС), особенности ФП и доменной структуры (в КDP) и пьезоэффект (СС) понижают максимальную величину диэлектрической проницаемости в точке Кюри. Для кристаллов ТГС $\varepsilon_{22 \text{ max}}$ достигает $3 \cdot 10^5$, в случае KDP $\varepsilon_{33 \text{ max}} = 5 \cdot 10^4$ и в CC $\varepsilon_{11 \text{ max}} = 4 \cdot 10^3$ (индексы при є означают главные компоненты тензора ε_{ij}). Поскольку все перечисленные кристаллы относятся к одноосным оегнетоэлектрические свойства проявляются



Рис. 12.11. 1емпературная зависимость диэлектрической проницаемости (в относительных единицах), спонтанной поляризованности (в мкКл/см²) и удельной теплоемкости в Дж/(град · моль): *а* — кристаллов ТГС (NH₃CH₃COOH)₈ H₃SO₄; *б* — KDP (KH₃PO₄); *в* — CC KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O.

в них только вдоль одного из кристаллографических направлений. Именно эти направления, разные для ТГС, КDP и СС, характеризуются максимумом ε (*T*).

Температурный ход спонтанной поляризации во всех трех кристаллах примерно соответствует квадратичной характеристике (12.14); наблюдаемые отличия дают основание рассматривать отклонение свойств того или иного реального кристалла от идеализированной простейшей теории ФП2, изложенной выше. По тем же причинам «закой двойки» (12.15) ниже точки Кюри не всегда соответствует экспериментальным характеристикам. Кроме того, при $T < \Theta$ в связи с появлением спонтанной поляризации на величину є влияет электрокалорический эффект (§ 3.4).

13 0-160

Температурная зависимость теплоемкости в целом подтверждает развитую выше теорию ФП2, которая предсказывает скачок $C_p(T)$ в точке перехода. Наблюдаемые при эксперименте отличия от теории объясняются тем, что в простейшей теории Ландау не учитываются флуктуации поляризации.

Сегнетова соль отличается наличием двух точек Кюри, между которыми существует *P*₀ и сегнетоэлектрическое состояние. Аномалии теплоемкости в этом кристалле очень малы и исследованы недостаточно хорошо.

Термодинамическая теория позволяет достаточно детально описать также свойства сегнетоэлектриков с фазовым переходом первого рода. Исходным является следующее выражение для термодинамического потенциала:

$$\Phi(P) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \qquad (12.16)$$

где

$$\alpha = \alpha_0 (T - \Theta); \quad \beta < 0 \text{ и } \gamma > 0.$$

Для исследования во всех деталях этой зависимости исобходимо иайти особые точки как для функции $\Phi(P)$, так и для ее производных:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5; \qquad (12.17)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = \frac{\partial E}{\partial P} = \frac{1}{\chi} \approx \frac{1}{\epsilon} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4; \quad (12.18)$$

$$\frac{\partial^3 \Phi}{\partial P^3} = \frac{\partial^2 E}{\partial P^2} = 6\beta P + 20\gamma P^3; \qquad (12.19)$$

$$\frac{\partial^4 \Phi}{\partial P^4} = \frac{\partial^3 E}{\partial P^3} = 6\beta + 60\gamma P^2.$$
(12.20)

Первое условие стабильности фазы ($\partial \Phi / \partial P = 0$) сводится в случае $\Phi \Pi 1$ к уравнению пятой степени (12.17). Корни этого уравнения следующие:

$$P_1 = 0; \quad P_{2,3,4,5} = \pm \left(\frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma}\right)^{1/a}.$$
 (12.21)

Для анализа второго условия устойчивости ($\partial^2 \Phi / \partial P^2 = 0$) исследуются экстремумы уравиения E(P) = 0, которые находятся из (12.18):

$$P_{6,7,8,9} = \pm \left(\frac{-3\beta \pm \sqrt{9\beta^2 - 20\alpha\gamma}}{10\gamma}\right)^{4/s}.$$
 (12.22)

В свою очередь, экстремумы зависимости $\partial E/\partial P$ являются особыми точками выражения (12.19):

$$P_{10} = 0; P_{11,12} = \pm \sqrt{-\frac{3\beta}{10\gamma}}.$$
 (12.23)

И наконец, из (12.20) имеем

$$P_{13,14} = \pm \sqrt{-\frac{\beta}{10\gamma}} . \qquad (12.24)$$

Четырнадцать особых точек (экстремумов, перегибов, пересечений с осями) характеризуют несколько вариантов изменения зависимости Ф (Р). возникающих в окрестности ФП1 при изменении соотношения между коэффициентами α , β и γ . Общими для всех этих вариантов являются лишь зависимости, приведенные на рис. 12.12.

В самом деле, все корни уравнений (12.19) н (12.20) действительны (формулы 12.23 и 12.24), так как постулируется $\beta < 0$ и $\gamma > 0$. Поэтому P_{13} и P_{14} определяют соответственно минимум и максимум функции $\partial^2 E/\partial P^2$, а P_{10} , P_{11} и P_{12} — максимум и два минимума функции $\partial E/\partial P$



(рис. 12.12). Дальнейший анализ зависит от величины а, изменяющейся с температурой согласно (12.16).



Рис. 12.12. Производные термодинамического потенциала, характерные для ФП1.

Рис. 12.13. Производные термодинамического потенциала, петля диэлектрического гистерезиса и диэлектрическая нелинейность сегнетоэлектриков с ФП1 в полярной фазе.

⁷ Рассмотрим сначала свойства сегиетоэлектриков с переходом первого рода в поляр ной фазе при достаточном удалении от критической точки $T_{\rm K}$, когда $T < \Theta$ и $\alpha < 0$. В этом случае, как следует из (12.22), уравиение (12.18) имеет только два действительных кория ($P_{\rm 6}$ и $P_{\rm 7}$) из четырех. При этом зависимость E (P) характеризуется минимумом при $P_{\rm 6}$ и максимумом при $P_{\rm 7}$, а также пересекает ось P в трех точкая:

$$P_1 = 0; \quad P_{2,3} = \pm \left(\frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha\gamma}}{2\gamma}\right)^{1/2}.$$

Кории P_4 и P_5 в выражении (12.21) мнимые, так как $\alpha < 0$.

Характеристики $\partial E/\partial P$ и E(P) приведены на рис. 12.13. Представив функциональную зависимость E(P) как P(E), получим ситуацию, аналогичную представленной из рис. 12.8 с областью исустойчивости и петлей диэлектрического гистерезиса. Соответствению изменяется и диэлектрическая проиицаемость в зависимости от иапряженности поля. Таким образом, осиовные характеристики сегнетоэлектриков в полярной фазе — петля гистерезиса и нелинейность в (E) — не зависят от того, какого рода переход нспытывает кристалл в точке Кюри.

Рассмотрим теперь температурный ход спонтанной поляризованности в случае ФП1 (рис. 12.14). В точке перехода термодинамические потеициалы неполяриой $\Phi(P) = \Phi_0$ (P = 0) и поляриой фазы (выражение 12.16 при P = 0) должны быть одинаковы. Отсюда

$$\alpha + \frac{\beta}{2}P^2 + \frac{\gamma}{3}P^4 = 0.$$

Подставив в это выражение величииу P_{0} , определениую из (12.21) (корни P_{2-5} , так как корень P_1 для полярной фазы является побочным решением), получим уравнение, связывающее все три параметра α , β



Рис. 12.14. Температурная зависимость споитаниой поляризованности и обратиой диэлектрической проиицаемости в сегнетоэлектриках с ФП1. и у. Решением этого уравиення (рекомендуется выполнить самостоятельно) будет такое значение изменяющейся с температурой величины а, при котором происходит ФП1:

$$\alpha_{\kappa} = \frac{3}{16} \frac{\beta^2}{\gamma} \cdot (12.25)$$

Таким образом, фазовый переход первого рода происходит ие при $T = \Theta$ и $\alpha = 0$, а при положительной величине параметра α (12.25, где $\gamma > 0$). Сле-

довательно, критическая температура в случае ФП1 будет больше Θ , в отличие от рассмотренного выше ФП2, где $T_{\rm K} = \Theta$. Спонтанная поляризоваиность при $T = T_{\rm K}$ возникает скачком (также в отличие от ФП2). Величина этого скачка может быть иайдена при подстановке $\alpha_{\rm K}$ из (12.25) в (12.21):

$$\Delta P_{\rm g}^2 = \frac{3}{4} \frac{\beta}{\gamma} \ .$$

Скачком в точке перехода первого рода изменяется и величииа е. В самом деле, выше T_{κ} из (12.18) с учетом P = 0 имеем $\varepsilon = C (T - \Theta)^{-1}$. так как $\alpha = \alpha_0 (T - \Theta)$. Поскольку переход возникает при более высокой температуре, чем температура Кюри — Вейсса Θ , то и максимальная величния в в точке ФП1 имеет вполне определенное (не бесконечное, 16 $\frac{1}{3} \frac{1}{\beta^2}$ находится из (12.25), как при ФП2) значение. Величина е_{тах} = так как е = 1/а. Скачок диэлектрической проницаемости при переходе в полярную фазу также может быть найден из приведенных выражений и равен $\Delta \varepsilon = \frac{4}{3} \frac{\gamma}{\beta^3}$. Ниже точки Кюри є изменяется с температурой в четыре раза интенсивней, чем в неполярной фазе (рис. 12.14). Действительно, после подстановки (12.21) в (12.18) и преобразований получим $1/e = -4\alpha$, откуда e = C/4 ($\Theta - T$). Отметим, что для сегнетоэлектриков с переходом первого рода снижение ε (T) при удалении от T_{κ} в полярной фазе должно происходить вдвое быстрее, чем в рассмотрениом ранее случае ФП2.

Исследование н е п о л я р и о й ф а з ы и окрестиости перехода первого рода рекомендуется провести самостоятельно, используя анализ выражений (10.16) — (10.24). Результат такого исследования показан на рис. 12.15, где введен параметр $\xi = \alpha \gamma / \beta^2$. По мере понижения величины α с температурой и приближения к точке ФП1 изменяется соотиошение между α , ρ и γ , вследствие чего меняется параметр ξ . При этом



Рис. 12.15. Вид функций $\Phi(P)$, P(E) и є (E) при различных соотношеииях констант в разложении термодинамнческого потенциала: по мере уменьшения параметра α ФП1 проходит различные стадии (в области $0,4 > \xi > 0,25$ наблюдается двойная петля диэлектрического гистере, виса, при $0,25 > \xi > 0,2$ — гистерезисная петля «с перетяжкой»).

появляется двойная петля диэлектрического гистерезиса в иекоторой температурной области выше точки Кюри, а также имеют место другие иитересные варианты зависимостей *P*(*E*) и є (*E*).

Наиболее изученным сегнетоэлектриком, в котором переход имеет характер ФПІ, является титанат бария. В этом сегнетоэлектрике действительно реализуются все особенности сегнетоэлектрического перехода первого рода (рис. 12.15). Температурный максимум є в чистом BaTiO₃



Рис. 12.16. Основные жарактеристики титаната сария — сегнетоэлектрика в ФП1.

наблюдается при $T_{\rm H} = 400$ К, а температура Кюри — Вейсса $\theta = 388$ К. Постоянная Кюри — Вейсса в титанате бария $C = 1,2 \cdot 10^5$ К, а $e_{\rm max} = 10\,000$. Максимум диэлектрической проницаемости и переход в неполярную фазу может быть достигнут не только нагреванием титаната бария, но и при повышении давления (рис. 12.16). Это также согласуется с термодинамической теорией, но мы для простоты на всех стадиях анализа предполагали давление постоянным.

Спонтанная поляризованность в BaTiO₃ при фазовом переходе появляется скачком, как и следует из теории ФП1. Скачком понижается в точке Кюри и диэлектрическая проницаемость. Таким образом, важнейшие изменения диэлектрических свойств сегнетоэлектриков при ФП как первого, так и второго рода успешно объясняются термодинамической теорией.

Следует отметить, что титанат бария интересен еще и в том отношении, что в нем, кроме основного $\Phi\Pi$ при $T_{\rm g}=400~{\rm K}$

из неполярной в полярную фазу, имеют место еще два перехода межди разными полярными фазами. Эти ФП происхо-Дят при температурах около 300 К и 200 К. в последовательности фазовых переходов В ВаТіО₃ симметрия меняется от кубической (выше 400 К) до ромбоэдрической (ниже 200 К), проходя тетрагональную ромбическую фазы И



Рнс. 12.17. Температурное измеиение параметра кристаллической ячейки и сниметрии кристалла титаната бария в соответствии с последовательностью фазовых переходов.

(рис. 12.17). При этих переходах абсолютная величина P_{e} изменяется мало, но меняет свое направление. В тетрагональной фазе P_{e} направлена по ребру бывшего куба, т. е. вдоль [100], в ромбической фазе — по диагонали грани куба [110], а в самой низкотемпературной ромбо-



Рис. 12.18. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости различных антисегиетоэлектриков.

эдрической фазе — по объемной диагонали, т. е. вдоль [111]. Все переходы в ВаТіО₃ относятся к ФП1, причем в окрестности переходов имеет место температурный гистерезис.

Фазовые переходы с температурным максимумом ε не обязательно приводят к появлению полярной фазы. На рис. 12.18 приведены примеры зависимостей ε (T) нескольких кристаллов, которые называют антисегнетоэлектриками. Скачок диэлектрической проницаемости в точ-



Рис. 12.19. Компеисация спонтанной поляризоваиности в элементарной ячейке и двойная петля диэлектрического гистерезиса в антисегнетоэлектриках (аитиполярная фаза существует в интервале полей $-E_{\rm KP} < < E < E_{\rm Kp}$, полярная фаза индуцируется полем при $E > E_{\rm Kp}$ и $-E < -E_{\rm KD}$).

ке перехода может быть как большим (в случае цирконата свинца PbZrO₃), так и вовсе отсутствовать (например, в магновольфрамате свинца Pb₂MgWO₃). Соответственно ФП из неполярной фазы в антиполярную может быть ближе к ФП1 или к ФП2. Среди антисегнетоэлектриков известны как окислы со структурой перовскита, так и водородсодержащие кристаллы (например, дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄). Антисегнетоэлектрические ФП близки по своей физиче-

Антисегнетоэлектрические $\Phi\Pi$ близки по своей физической природе к сегнетоэлектрическим, а антисегнетоэлектрики по своей структуре и химическому составу близки к сегнетоэлектрическим кристаллам. Однако в антисегнетоэлектриках $P_{\rm g} = 0$, потому что возникающая при $\Phi\Pi$ спонтанная поляризованность скомпенсирована в пределах одной элементарной ячейки (схематически такая компенсация показана на рис. 12.19). Энергия антиполярного состояния близка к энергии полярной фазы, поэтому внешние воздействия могут превратить антисегнетоэлектрик в сегнетоэлектрик. На рис. 12.19 показано, как сильное электрическое поле $E > E_{\rm кр}$ вызывает $\Phi\Pi$ из антиполярной в полярную фазу, что характеризуется двойной петлей диэлектрического гистерезиса (ранее отмечалось, что двойная гистерезисная петля возникает выше $T_{\rm в}$ в сегнетоэлектриках с ФП1, но при этом сильное электрическое поле индуцирует полярную фазу из параэлектрической).

Фазовый переход между антисегнето- и сегнетоэлектриками может возникать не только при воздействии сильного электрического поля, но и в результате изменения температуры. Такая ситуация наблюдается, например, в ниобате натрия, NaNbO₃ (рис. 12.18). В этом кристалле антисегнетоэлектрическая фаза существует между ФП 630 К и 80 К. Ниже температуры 80 К NaNbO₃ превращается в сегнетоэлектрик, сегнето- и антисегнетоэлектрические фазы сосуществуют. Если спонтанная поляризованность в «антисегнетоэлектрике» скомпенсирована лишь частично, его принято называть сегнетиэлектриком (по аналогии с ферримагнетиками, в которых частично скомпенсирована спонтанная намагниченность). Кроме ниобата натрия к сегнетиэлектрикам относят WO₃ и Pb₂CdWO₆.

Антисегнетоэлектрические $\Phi\Pi$ происходят, как правило, с *умножением элементарной ячейки*. Следовательно, в антиполярной фазе величина элементарной ячейки в 4...8 и более раз превышает размеры ячейки в неполярной фазе. Отметим, что в сегнетоэлектриках эффект умножения элементарной ячейки кристалла при $\Phi\Pi$ обычно не отмечается. Например, в титанате бария число атомов в ячейке остается равным пяти — в соответствии с химической формулой ВаTiO₃ — при всех трех $\Phi\Pi$, показанных на рис. 12.17. Однако в PbZrO₃ при $\Phi\Pi$ ячейка увеличивается в 8 раз и содержит в антиполярной фазе $5 \cdot 8 = 40$ атомов. Столько же атомов содержит ниже $\Phi\Pi$ элементарная ячейка NaNbO₃. Благодаря умножению ячейки компенсация поляризации при $\Phi\Pi$ в антисегнетоэлектриках происходит на элементарном уровне и $P_c = 0$.

Умножение кристаллической ячейки при $\Phi\Pi$ приводит к изменению объема и симметрии зоны Бриллюэна антисегнетоэлектриков (простейшая ситуация, показывающая изменение числа оптических ветвей при умножении одномерной ячейки рассматривалась в § 5.4, рис. 5.5). Это позволяет предположить, что к антисегнетоэлектрическому $\Phi\Pi$ приводит динамическая неустойчивость кристалла на границе зоны Бриллюэна. Напомним, что в случае сегнетоэлектрического $\Phi\Pi$ понижается оптическая мода в центре зоны Бриллюэна, вследствие чего переход не должен изменять объема зоны. Если же критическое понижение частоты колебательной моды происходит на границе зоны Бриллюэна, то вследствие $\Phi\Pi$ и понижения симметрии кристалла объем этой зоны должен уменьшиться, по крайней мере, в два раза (как в одномерной модели, § 5.4). Для антисегнетоэлектрического ФП параметр порядка, по которому раскладывается в ряд термодинамический потенциал, выбирается составным: он состоит из суммы поляризованностей взаимопроникающих подрешеток. При переходе в упорядоченную фазу эти поляризации компенсируются,



Рис. 12.20. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризованности молибдата гадолиния (ГМО) и ортофосфата свинца (ОФС).

приводя к $P_{c} = 0$.

Таким образом, выбор параметра порядка в феноменологической теории Ландау основан на выделении важнейшего свойства кристалла. В случае сегнетоэлектриков выбор в качестве параметра порядка поляризованности дает возможность объяснить не только температурный

ход *P*_c, но и большой максимум диэлектрической проницаемости в окрестности ФП.

Тем не менее, известны случаи возникновения при $\Phi\Pi$ спонтанной поляризованности без заметного максимума ε (*T*), например, в молибдате гадолиния Gd₂ (MoO₄)₃. Этот сегнетоэлектрик представляет большой интерес для современной техники ввиду хороших электрооптических и упругооптических характеристик. Температурная зависимость ε молибдата гадолиния приведена на рис. 12.20, из которого видно, что появление спонтанной поляризованности при $\Phi\Pi$ не сопровождается максимумом ε , хотя ниже $T_{\rm R} = 432$ *K* в этом кристалле наблюдается диэлектрический гистерезис.

Такие сегнетоэлектрики называются *несобственными*. В них поляризованность не является параметром фазового перехода. В случае Gd₂ (MoO₄)₃, например, причиной структурного упорядочения в точке Кюри являются механические деформации, а спонтанная поляризованность возникает при ФП как одно из свойств упорядоченной фазы.

В некоторых веществах, близких по структуре к сегнетоэлектрикам, в области фазового перехода может отсутствовать не только выраженный максимум ε (*T*), но ниже ФП не возникает и *P*. В точке Кюри отмечается только небольшой скачок ε . Например, такой фазовый переход наблюдается в ортофосфате свинца $Pb_3(PO_4)_2$ (рис. 12.20). Этот ФП не является сегнетоэлектрическим, хотя по виду зависимости ε (*T*) напоминает несобственные сегнетоэлектрики. Сильное электрическое поле не переводит кристалл в полярную фазу — значит, он не относится к антисегнетоэлектрикам. Ортофосфат свинца является сегнетоэластиком.

12.5. СЕГНЕТОЭЛАСТИЧНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Сравнительно недавно в кристаллах, близких по структуре к сегнетоэлектрикам, были обнаружены ФП, приводящие в низкотемпературной фазе к так называемому сегнетоэластичному состоянию, которое в известном смысле аналогично сегнетоэлектрическому или ферромагнитному, но обладает особенными механическим и свойствами. Так же как сегнетоэлектрики (или ферромагнетики) разбиваются на домены, отличающиеся различным направлением спонтанной поляризованности (намагниченности), так и сегнетоэластики имеют полидоменную структуру с разным направлением спонтанной деформации. В сегнетоэлектриках внешнее электрическое поле приводит к переориентации доменов. вследствие чего возникает петля диэлектрического гистерезиса. В ферромагнетиках магнитное поле переориентирует магнитиые домены и также приводит к гистерезису. Точно таким же образом и в сегнетоэластиках внешние механические напряжения переориентируют домеиы спонтанной деформации, что сопровождается гистерезисиой зависимостью. Механический гистерезис сегистоэластиков подобен диэлектрическому и магнитному гистерезисам.

Сегнетоэластичные ФП, как и сегнетоэлектрические, происходят из иеупорядоченной высокотемпературной фазы в спонтанно деформированную. Ни диэлектрической, ни магнитной аномалии в области такого перехода может не наблюдаться. Параметром порядка при сегиетоэластичном ФП является механическая деформация кристалла. Выше $T_{\rm K}$ в «параэластичной» фазе по мере охлаждения кристалла и приближения к ФП критически понижается частота акустической колебательной моды. Вследствие этого значительно снижается скорость звука (ω_A/k) и в некоторых случаях минимальиая величина ее достигает 300...600 м/с, в то время как в обычных кристаллах $v_{3\rm B}$ = 4000...5000 м/с. После перехода в эластическую фазу скорость звука опять повышается, подобно тому, как в областн сегнетоэлектрического ФП сначала понижается, а потом возрастает 1/е (рис. 12.7 и 12.14).

Ниже $T_{\rm R}$ появляется спонтанная деформация $x_{\rm c}$, температуриая зависимость которой при удалении от точки ФП подобиа зависимости $P_{\rm c}(T)$ сегнетоэлектриков (рис. 12.7 и 12.14). В сегнетоэластике ортофосфате свинца, температурная зависимость є которого приводилась на рис. 12.20, фазовый переход при 450 К происходит скачком. Скачок спонтанной деформации в точке Кюри свидетельствует о том, что в этом кристалле имеет место ФП1. Однако в сегнетоэластиках могут быть и переходы второго рода. Например, в случае BiVO₄ ниже $T_{\rm K} = 530$ К спонтанная деформация нарастает постепенно, т. е. происходит ФП2.

Отметим, что несобственный сегнетоэлектрик молибдат гадолиния, в котором в точке Кюри отсутствует максимум в (T) (рис. 12.20), одновременно является как сегнетоэлектриком, так и сегнетоэластиком. Таким образом, возможно сочетание сегнетоэлектрических и сегнетоэластических свойств в одном и том же кристалле.

Микроскопические механизмы сегнетоэластичных ФП изучены мало. Обращает на себя внимание тот факт, что большинство известных сегнетоэластиков содержат в своей структуре ионы переходных металлов, которые приводили в окислах к моттовским переходам, описанным в § 12.3. Возможно, что одним из микромеханизмов ФП сегнетоэластиков также является перестройка электроиной структуры этих кристаллов.

12.6. МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Такие переходы возникают вследствие упорядочения магнитных моментов атомов или ионов в кристаллах или поликристаллах. В диэлектриках, как правило, наблюдается не ферромагнетизм (когда электрониые магиитные моменты — спины — ориентированы в пределах одного домена параллельио), а более сложные виды магнитного упорядочения.

Для описания различных возможностей такого упорядочения кристаллическую решетку магнетика удобно представлять в виде нескольких



Рис. 12.21. Температурные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемости Ni₃B₂O₁₃I. взаимно проникающих подрешеток, в каждой из которых магнитные момеиты направлены параллельно. При высоких температурах тепловое движение препятствует магнитному упорядочению; неупорядоченная фаза называется парамагнитной. В точке фазового перехода (обычно ФП2) магнитные взаимодействия превышают тепловую энергию разупорядочечия и возникает:

ферромагнетизм — если момеиты всех ионов параллельны друг другу (обычно этот случай реализуется в металлах);

антиферромагнетиэм — когда суммарные магнитные моменты подрешеток взаимно компенсируются;

ферримагнетизм — такое магиитиое упорядочение, при котором магиитиые моменты подрешеток иескомпенсированы, и вследствие этого суммариый магнитиый момент отличается от нуля.

Магнитиые диэлектрики большей частью относятся к третьему из перечисленных видов магнетиков и поэтому называются ф е р р и т ам и. Кристаллическая структура ферритов может быть различиой. Чаще всего они кристаллизуются в структуре *шпинели*, например, феррит марганца MnFeO₄, феррит никеля и др. Возможны также структуры типа *граната*, которой обладает феррит иттрия У₂Fe₅O₉, широко используемый в технике сверхвысоких частот. Весьма большой интерес представляет возможиость получения магнитиых диэлектриков со структурой *перовскита* (такой структурой обладает, иапример, КМnF₈).

Диэлектрические свойства ферритов в точке магиитиого ФП (точке Нееля) обычио изменяются иезначительно, потому что изменения в магиитиой подсистеме кристалла, как правило, почти ие влияют на электрическую поляризацию. Тем не менее, это влияние можег оказаться значительным в том случае, если в кристалле сосуществуют магнитное и влектрическое упорядочение. Это может привести к магнитоэлектрическому эффекту — взаимосвязи магиитных и электрических свойств. Вследствие этого эффекта внешнее электрическое поле может вызвать в кристалле изменение намагниченности и, напротив, магнитное поле может изменить электрическую поляризацию. Принципиальная возможность появления магнитоэлектрического эффекта в магнитоупорядоченных кристаллах была предсказана Л. И. Ландау и Е. М. Лифшицем.

Магнитоэлектрический эффект должен проявляться в с е г н е т ом а г н е т и к а х. Эти вещества были впервые обнаружены Г. А. Смоленским. Им было использовано то обстоятельство, что в структуре типа перовскита могут кристаллизоваться как сегнетоэлектрики, так и магнетики. Первыми сегнетомагнетиками были феррониобат свища (Pb₂FeNbO₃, сегнетоэлектрическая точка Кюри 387 К, антиферромагнитная точка Нееля 147 К) и феррит висмута (BiFeO₃, точка Кюри 1120 К, точка Нееля 640 К). Эти сегнетомагнетики имеют структуру перовскита.

Взаимодействие электрических и магнитных свойств наиболее сильно выражено в минерале (природном кристалле) бораците Mg₃B₇O₁₃Cl и других, подобных ему соединениях, полученных синтетически. На рис. 12.21 приводятся зависимости ε (*T*) и μ (*T*) одного из борацитов, который в сегнетоэлектрической точке Кюри при 64 К становится слабым ферромагнетиком с намагниченностью, направленной перпендикулярно спонтанной поляризованности. В антиферромагнитной точке Нееля при 120 К иаблюдается не только максимум μ , но и максимум в — еще одно свидетельство взаимодействия дипольной и магнитной подсистем.

В настоящее время известно более 50 сегнетомагнетиков с различным сочетанием электрического и магнитного упорядочения. Большинство из известных сегнетомагнетиков представляет собой антиферромагнетики и имеет точку Кюри ниже комнатной температуры. Это обстоятельство пока затрудняет применение сегнетомагнетиков в технике. В перспективе, однако, сегнетомагнетики могут найти принципиально новые технические применения именно из-за взаимосвязи электрической и магнитной подсистем (например, для электрического управления магнитными параметрами вещества и т. п.).

12.7. ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Фотостимулированные ФП в диэлектриках возникают при их освещении из-за влияния неравновесных носителей заряда, появляющихся в объеме диэлектрика за счет внутреннего фотоэффекта. Существование таких переходов интересно как для теории твердых диэлектриков (показывает важную роль электронных возбуждений, влияющих на ФП), так и для ряда современных технических применений, например, в голографии и в системах оптической памяти.

Фотостимулированные ФП наиболее ярко проявляются в некоторых сегнетоэлектриках — кристаллах, в которых тонкий баланс между неполярной и спонтанию поляризованной фазами вблизи ФП может быть легко нарушен при внешних воздействиях, в данном случае под воздействием света. Как правило, сегнетоэлектрики обладают широкой запрещенной зоной и прозрачны в оптическом диапазоне. Поэтому, чтобы в них был возможен значительный фотоэффект, сегнетоэлектрические кристаллы необходимо легировать. Таким способом повышают проводимость и фоточувствительность в сегнетоэлектрическом титанате бария. Бывают, однако, сегнетоэлектрические кристаллы с достаточно узкой запрещенной зоной, что и обеспечивает в них высокую фотопроводимость. Такие вещества (как легированые, так и узкозонные) называют сегнетоэлектриками-полупроводниками. На рис. 12.22 показаио изменение диэлектрической проиицаемости в сегнетоэлектриках-полупроводниках вблизи ФП1 при разной освещенности. Сдвиг точки Кюри при освещении кристалла (один из фотосегнетоэлектрических эффектов) объясняется тем, что появление неравновесных носителей заряда уменьшает в кристалле спонтанную поляризованность. Особенно сильно влияние носителей заряда сказывается в области температурного понижения P_c , т. е. вблизи точки Кюри. Прн освещении существенно изменяется и сам характер перехода:

снижается скачок энтропии (уменьшается скрытая теплота перехода), уменьшается температурный гистерезис — словом, фазовый переход приближается по характеру к ФП2. Можно назвать два основных микроскопических механизма, ответственных за фотосегнетоэлектрические эффекты: во-первых, экраиирование P_c носителями заряда (§ 1.1), а во-вторых, — межзонное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к так называемому псевдоэффекту Яна — Теллера.

Фотостимулированные фазовые переходы встречаются не только в сегнетоэлектриках. Их можно наблюдать, например, в ферромагнетиках-полупроводниках. В случае диэлектриков такие ФП иногда имеют место в окрестиости переходов с изменением агрегатного



Рис. 12.22. Фотосегнетоэлектрический эффект в титацате бария: зависимость г (T) в темноте (1) и при освещении (2).

состояния. Фотостимулирующее действие было обнаружено при конденсации паров — освещение активирует фотохимическую реакцию, понижающую поверхностное натяжение образующихся капелек конденсата. Интересным примером может служить также фотостимулированный сдвиг температуры плавления антрацена (молекулярного кристалла, диэлектрика с хорошо изученными свойствами). Повышение температуры плавления при освещении может достигать в антрацене десятков градусов. Известны также явления фотокристализации, возникающие в некоторых углеводородах, а также в селене; явления фотоэпшанающие в некоторых изменяется в зависимости от освещения ориентация кристаллизации диэлектрических покрытий на полупроводнике (Ge, Si).

Таким образом, учет влияния фотопроцессов, при которых возникают свободные носители заряда, необходим не только в физике фазовых переходов, но и в области современной тонкой технологии.

12.8. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДИЭЛЕКТРИК — Сверхпроводник

Фазовые переходы в сверхпроводящее состояние могут происходить не только в металлах. В кристаллах с запрещенной зоной — полупроводниках и диэлектриках — при большой концентрации носителей тока, обусловленной примесями, проводимость при весьма низких температурах вместо плавного уменьшения скачком может обратиться в бесконечную величину.

Напомним, что основной причиной сверхпроводимости является образование в кристалле связанных пар электронов (эффект Купера). Такие электроны обладают противоположным спином и находятся на значительном расстоянии друг от друга. Энергетическая связь куперовской пары электронов осуществляется за счет электрон-фоионного взаимодействия, в результате которого эти электроны ниже температуры фазового перехода не рассеиваются на колебаниях решетки, что и приводит к $\sigma \rightarrow \infty$, т. е. к сверхпроводимости.

Таким образом, электрон-фононное взаимодействие может не только резко понизить электронную проводимость диэлектрика (как в случае образования полярона, § 1.4), но и привести к сверхпроводимости. Не случайно сверхпроводниками становятся металлы, обладающие при нормальных температурах сравнительно невысокой проводимостью изза сильного электрон-фононного взаимодействия (свинец, олово, ниобий, ртуть), в то время как хорошие проводники (медь, серебро, золото) из-за слабого электрон-фононного взаимодействия сверхпроводниками



Рис. 12.23. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости виртуальных сегнетоэлектриков:

1 — KTaO₃; 2 — SrTiO₃; 3 — PbTe.

не становятся.

Образованию куперовских пар способствует высокая диэлектрическая проницаемость, которая резко уменьшает кулоновское отталкивание электронов и в то же время почти не влияет на фононный обмен куперовских пар. Высокой в при гелиевых и более низких температурах обладают виртуальные (потенциальные) сегнетоэлектрики. В обычных сегнетоэлектриках величина в ниже точки Кюри падает (рис. 12.16) и при гелиевых температурах невелика. Например, в титанате бария при T = 4,2 К $\varepsilon = 50$. В диэлектриках с тепловой поляризацией также нельзя получить высокую проницаемость вопреки характерному для них закону Кюри: $\varepsilon(T) = \varepsilon_1 + K/T$. Как было показано в § 3.4, при низких температурах закон Кюри противоречит третьему принципу термодинамики и становится несправедливым.

Таким образом, большая величина є возможна при низких температурах только в виртуальных сегнетоэлектриках. В них температура Кюри — Вейсса Θ в законе $\varepsilon = C/(T - \Theta)$ или мала, или вовсе отрицательна. В первом случае $\Phi \Pi$ в спонтанно поляризованное состояние произойти не может, так как упорядочению препятствуют квантовые колебания кристаллической решетки. Во втором случае переход оказывается в нереальной температурной области. В обоих случая в температурной области 0, 1...10 К достигается є порядка 10⁴ и выше.

На рис. 12.23 приводится температурная зависимость диэлектрической проницаемости виртуальных сегнетоэлектриков титаната стронция ($C = 8 \cdot 10^4$ K, $\Theta = 35$ K) и танталата калия ($C = 6 \cdot 10^4$ K, $\Theta = 2,8$ K). Столь же высокая проницаемость при низких температурах может наблюдаться и в узкощельных виртуальных сегнетоэлектрикахполупроводниках, например, в PbTe ($C = 14 \cdot 10^4$ K, $\Theta = -90$ K)а также в SnTe.

Сверхпроводящие фазовые переходы найдены экспериментально как в диэлектриках с высокой є (SrTiO₃), так и в полупроводниках (SnTe). В титанате стронция, легированном примесями до концентрации носителей заряда $n = 3 \cdot 10^{25}$ м, ⁻³ сверхпроводящий ФП наблюдался при температуре 0,28 К. В теллуриде германия температура перехода в сверхпроводящую фазу равна 0,3 К при $n = 10^{27}$ м⁻³. Это подтверждает возможность ФП из полупроводникового или диэлектрического состояния в сверхпроводящее, что имеет принципиальное значение,

12.9. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Разные по физической природе ФП могут происходить в твердых диэлектриках между различными кристаллическими модификациями (фазами), каждая из которых стабильна в определенном интервале температур и давлений. Как правило, диэлектрические свойства в окрестиости этих переходов изменяются незначительно, если поляризованность не является параметром ФП.

Например, кристалл NaCl при обычных условиях имеет простую кубическую решетку с координационным числом 6, (т. е. каждый катион окружен шестью анионами и на-

оборот). Но при повышении давления более стабильной оказы-



Рис. 12.24. Изменение относительного объема монокристалла NaCl от величины гидростатического давления.



Рис. 12.25. Температурный ход линейного расширения кристалла сегнетовой соли; экстремумы соответствуют фазовым переходам.

вается кубическая объемноцентрированная решетка с координационным числом 8. На рис. 12.24 показано изменение объема кристалла NaCl в зависимости от давления. При температуре около 300 K и давлении $p = 4 \times 10^8$ Па происходит ФП1.

Интересным примером структурных $\Phi\Pi 2$ в диэлектриках является переход типа смещения в кристаллическом кварце из высокотемпературной гексагональной структуры β -кварца в низкотемпературную ромбоэдрическую структуру α -кварца. При нормальных давлениях этот $\Phi\Pi 2$ наблюдается при 846 К¹. Как α -, так и β -кварц обладает пьезоэлектрическими свойствами. В окрестности фазового перехода кристалл кварца может растрескаться из-за неравномерного расширения. Кварц широко используется в электронной технике в качестве пьезоэлементов различной конфигурации и размеров. На пьезоэлементы в процессе технологии наносятся металлические электроды, при этом нужно учитывать возможность разрушения кварца в случае перегрева выше области $\alpha - \beta$ -

Структурные фазовые переходы с небольшими изменениями диэлектрических свойств известны во многих диэлектриках, но изучены они мало. Сравнительно недавно были обнаружены низкотемпературные несегнетоэлектрические ФП в кристаллах сегнетовой соли. На рис. 12.25 приводится температурная зависимость линейного расширения этого

¹ При высоких температурах в кварце происходят еще два ФП: выше 1140 К кварц приобретает структуру *тридимита*, а выше 1710 К структуру *кристобалита*. Плавится чистый кварц при 1980 К. Каждый структурный переход в более высокотемпературную фазу сопровождается повышением симметрии,

кристалла. Аномалии видны не только в области двух сегнетоэлектрических ФП 297 и 255 К (сравните с рис. 12.11), но также при 150 и 212 К.

В другом сегнетоэлектрике — дигидрофосфате калия (KH₂PO₄) кроме основного сегнетоэлектрического ФП при 120 К были найдены высокотемпературные переходы при температурах 175, 230, 385 и 480 К. В первых трех из них, кроме особенностей в зависимости α (T), наблюдалось небольшое повышение СВЧ-поглощения. Самый высокотемпературный из этих переходов сопровождается значительными изменениями электрических свойств и растрескиванием кристалла.

Высокотемпературные переходы в KH_2PO_4 объясняются сложными взаимодействиями в протонной подсистеме этого кристалла, в структуре которого большую роль играют водородные связи между тетраэдрами PO_4 . Основным направлением водородных связей в тетрагональном кристалле KH_2PO_4 являются оси второго порядка, именно в такой ориентации этих кристаллов наиболее заметны и максимумы CBU-потерь (т. е. при измерениях e_{11}^*). В то же время сегнетоэлектрические свойства закон Кюри — Вейсса выше T_K и петля гистерезиса ниже T_K — проявляются вдоль оси четвертого порядка (т. е. для e_{33} , рис. 12.11).

Из других структурных фазовых переходов в твердых диэлектриках следует отметить ФП в п о л и м е р а х. В этих веществах в зависимости от изменения внешних условий (температуры, давления) изменяется упорядочение радикалов в структуре. Хорошо изученным ФП в полимерах является *ствеклование*. При этом переходе, который многие исследователи относят к ФП2, полимер из гибкого, эластичного состояния превращается в твердое и хрупкое вещество. Микроскопической причиной стеклования является ограничение движения макромолекул полимера ниже температуры стеклования $T_{\rm cr}$. В области перехода в стеклообразное состояние изменяются теплоемкость, коэффициент линейного расширения и модуль упругости полимера, а также наблюдается максимум диэлектрических потерь.

12.10. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

В жидкостях ФП являются более редким явлением по сравнению с разнообразными переходами в кристаллах. Одним из очень интересных примеров ФП2 в жидкости следует считать переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние, происходящий при 2, 19 К. Это явление экспериментально обнаружил П. Л. Капица, а теоретически объяснил Л. Д. Ландау.

Ниже температуры 2,19 К вязкость гелия обращается в нуль: без малейшего сопротивления эта «квантовая жидкость» может протекать через тонкие капилляры. Тепловое хаотическое движение атомов или молекул, которое в обычной жидкости приводит к вязкости и трению, в жидком гелии ниже температуры перехода в сверхтекучее состояние прекращается. Движение атомов происходит строго согласованно и без потерь энергии на трение (уместно напомнить, что и сверхпроводимость обусловлена строгой согласованностью движения электронных куперовских пар).

В связи с обсуждением свойств жидкого гелия интересно отметить возможность существования в нем электрически заряженных зародышей других фаз — флуктуонов. Жидкий гелий является весьма хорошим диэлектриком: в слабых электрических полях его проводимость практически равна нулю. В сильных полях главным механизмом появления носителей заряда является инжекция. Именно при перемещении иижектированных в жидкий гелий носителей заряда и должно происходить образование флуктуонов (§ 1.4). Вокруг электрона проводимости должна возникать пустая сферическая плотность (флуктуация газовой фазы, заряженная отрицательно). В окрестности положительного заряда, напротив, образуется область отвердевшего гелия (флуктуон крнсталлнческой фазы в жидкости).

Фазовые переходы второго рода наблюдаются также в жидки ж крнсталлах. К этим диэлектрикам в последние годы появился очень большой интерес в связи с их широким техническим применением



Fис. 12.26. Основные свойства жидких кристаллов: температурные аномалии вязкости (ж), скорости звука (v_{3B}) и теплоемкостн (C_p) в окрестности фазовых переходов: схематически показано упорядочение полярных молекул в нематической (НЖК), смектической (СЖК) и колестерической (ХЖК) жидкокристаллических фазах.

в современной электронике н автоматике, главным образом, в устройствах отображения информации. В жидких кристаллах чрезвычайно велнки электрооптический и термооптический эффекты.

Основные классы жидких кристаллов (ЖК) уже перечислялись в § 1.3. Жидкокристаллическое состояние вещества является промежуточным между обычным кристаллом и изотропной жидкостью. В самом деле, как и обычная жидкость, ЖК принимает форму окружающего сосуда, может течь и обладает поверхностным натяжением. В то же время физические свойства ЖК анизотропны, как в иизкосимметричных кристаллах. Кроме того, в ЖК имеется структурное упорядочение в одном или двух направлениях.

Интересно проследить ряды возможных фазовых переходов в веществах, обладающих жидкокристаллнческими фазами. Самый низкотемпера-

турный переход в этом случае представляет собой обычное плавление кристалла и относится к ФП1. Затем происходят различного типа ФП2 между разными ЖК фазами и последний ФП2 — переход к изотропной жидкости. Типичные последовательности переходов таковы:

или

где ТК — твердый кристалл; ИЖ — изотропная жидкость; СЖК смектический, НЖК — нематический и ХЖК — холестерический жидкий кристалл. В окрестности этих обратимых фазовых переходов изменяются вязкость, скорость и поглощение звука, диэлектрическая проницаемость (рис. 12.26). Как и всегда, при фазовых переходах наблюдаются максимумы теплоемкости, но не такие острые, как в случае переходов первого рода.

Наименее симметричной из всех ЖК является смектическая фаза, имеющая слоистое строение и тем самым напоминающая «двумерный кристалл». В холестерической фазе длинные оси молекул расположены параллельно плоскостям и, кроме того, сдвинуты по направлению при переходе от одной плоскости к другой. Наиболее симметричной является иематическая фаза, в которой сохраняется только направлению ть ориентации молекул. Следовательно, по мере повышения температуры ряд последовательно совершающихся фазовых переходов происходит с повышением симметрии — от обычного твердого кристалла через несколько жидкокристаллических фаз к изотропной жидкости. Интересно сравнить этот ряд ФП с последовательностью ФП в кристаллах, например, в титанате бария (рис. 12.17). В упомянутом случае симметрия с ростом температуры также повышается — от самой низкосимметричной иизкотемпературной фаза. (ромбоэдрической) к самой высокосимметричной кубической фазе.

Таким образом, кристаллы или жидкости в окрестности фазовых переходов представляют собой вещества, чрезвычайно чувствительные к внешним воздействиям, потому что баланс между молекулярными взаимодействиями в них может быть легко нарушен электрическим или магнитным полем, освещением, изменением температуры или давления. Эти особенности широко используются при разработке различных диэлектрических приборов и устройств для современной электроники, автоматики и электротехники.

Резюме. 1. В диэлектриках фазовые переходы могут быть как первого, так и второго рода. В случае ФП1 энергетические характеристики кристалла изменяются скачком, а в окрестности перехода наблюдается температурный гистерезис. При ФП2 энергия в точке перехода изменяется непрерывно, температурный гистерезис отсутствует, но скачком изменяются производные от энергетических функций. 2. Микроскопические механизмы фазовых переходов обусловлены различными электронными, фононными, магнитными и другими взаимодействиями в кристаллах. В диэлектриках ФП часто связан со взаимодействием электронной и фононной подсистем. Поэтому вблизи перехода наблюдается существенное изменение как фононного, так и электронного спектра.

3. Макроскопическая теория ФП основана на разложении в ряд по параметру порядка термодинамического потенциала, характеризующего энергию кристалла. В качестве параметра порядка выбирается наиболее важная физическая характеристика кристалла, изменяющаяся в процессе перехода. В большинстве сегнетоэлектриков параметром порядка является поляризованность, в сегнетоэластиках — механическая деформация, в упорядочивающихся магнетиках — намагниченность и т. п.

4. В окрестности ФП небольшие по интенсивности внешние воздействия могут в значительной степени изменять электрические и оптические свойства диэлектриков. Это явление широко используется в технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Общая

Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобииский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев. М.— Л., Энергия, 1965. Ван-Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1975. Губкин А. Н. Физика диэлектриков. М., Высшая школа, 1971. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., Наука, 1968. Койков С. Н. Физика диэлектриков. Конспект лекций. 1974. Ленингр. политехн. ин-т. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. М., Гостехтеориздат, 1949. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленкий, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков. Л., Наука, 1971. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М., Энергия, 1973. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Пер. с англ. М., изд-во иностр. лит., 1960. Хиппель А. Диэлектрики и волны. Пер. с англ. М., изд-во иностр. лит., 1960.

К главе 1

Давыдов А.С. Теория твердого тела. М., Наука, 1976. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Пер. с англ. М., Наука, 1978.

К глаее 2

Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений. Пер. сангл. М., Мир, 1970. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупро-

водников. М., Наука, 1977.

К главе 3

Левич В. Г. Курс теоретической физики, т. 1. М., Наука, 1969. Най Дж. Физические свойства кристаллов. Пер. с англ. М., Мир, 1967.

К глаее 4

Браун В. Диэлектрики. Пер. с нем. М., изд-во иностр. лит., 1961. Постников В. С. Физика и химия твердого состояния. М., Металлургия, 1978.

К главе 5

Бори М., Хуаи Куиь. Динамическая теория кристаллических решеток. Пер. с англ. М., изд-во иностр. лит., 1958. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., Мир, 1969.

К главе б

Желудев И. С. Электрические кристаллы. М., Наука, 1969. Казарновский Д. М. Сегнетокерамические конденсаторы. М.— Л., Госэнергоиздат, 1956.

Свойства материалов, применяемых в устройствах оптоэлектроники / Под ред. К. С. Александрова. Красноярск, 1975, СО АН СССР.

Цернике Ф., Мидвинтер Дж. Прикладная нелинейная оптика. Пер. сангл. М., Мир, 1976.

Электрорадиоматериалы / Под ред. Б. М. Тареева. М., Высшая школа, 1978.

К главе 7

Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы в радиоэ тектронике. М.— Л., Госэнергоиздат, 1961.

Борн М., Вольф Э. Основы оптики. Пер. сангл. М., Наука, 1970. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М., изд-во АН СССР, 1957. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М., изд-во АН СССР, 1952. Поляроны / Под ред. А. Ю. Фирсова. М., Наука, 1975.

К глаее 8

Некрасов М. М. Неоднородные диэлектрики. Киев, 1964, Киев. политех. ии-т.

Сканави Г.И. Диэлектрическая поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью. М.— Л., Госэнергоиздат, 1952.

К главе 9

Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрикн. Динамика решетки / Пер. с англ. М., Мир. 1975.

Вакс В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. М., Наука, 1973.

К главе 10

Вербицкая Т. Н. Вариконды. М.— Л., Госэнергоиздат, 1958. Бломберген Н. Нелинейная оптика. Пер. сангл. М., Мир, 1966. Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл титанат бария. М., Наука, 1974.

Ламперт М., Марк П. Иижекционные токи в твердых телах. Пер. сангл. М., Мир, 1973.

Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы М., Атомиздат, 1971. К главе 11

Брагин С. М., Вальтер А. Ф., Семенов Н. Н. Теория и практика пробоя диэлектриков. М.— Л., Госиздат, 1929.

В е р ш и н и н Ю. Н. Электрический пробой твердых диэлектриков. Новосибирск, Наука, 1968.

Воробьев А.А., Завадовская Е.К. Электрическая прочность твердых диэлектриков. Гостехтеориздат, 1956.

Воробьев А.А., Воробьев Г.А. Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков. М., Высшая школа, 1966.

Ильченко Н.С., Кириленко В.М. Полимерные диэлектрики. Киев, Техніка, 1977.

Мик Дж., Крэгс Дж. Электрический пробой в газах. М., изд-во иностр. лит. 1960.

Койков С. Н. Физнка диэлектриков. Конспект лекций. Л., 1967. Ленингр. политех. ин-т.

Койков С. Н., Цикин А. И. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., Энергия, 1968.

Поляризация, электретный эффект, старение и пробой диэлектриков. В кн.: Матер. Всесоюз. конф. «Физика диэлектриков и перспективы ее развития». Л., 1973.

Пробой и разрушение твердых диэлектриков.— В кн.: Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Физика диэлектриков и новые области их применеиия». Караганда, 1978.

Прогресс в области диэлектриков. Пер. с англ. / Под ред. Дж. Бекрса и Дж. Шулмана. М., Госэнергоиздат, 1962, т. 1, 1963, т. 2.

Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Область сильных полей. М., Госфизматиздат, 1958.

Техника высоких напряжений / Под ред. Д. В. Разевига. М., Энергия, 1976.

Франц В. Пробой диэлектриков. Пер. с англ. М., изд-во нностр. лит., 1961.

У айт х е д С. Пробой твердых диэлектриков. Пер. с англ. М., Госэнергоиздат, 1957.

Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина, Л., Химия, 1977.

К глава 12

Вендик О. Г., Вендик И. Б. Электроника твердого тела. Конспект лекций. Л., 1975, Ленингр. электротех. ин-т.

Де Жен П. Физика жидких кристаллов. Пер. сангл. М., Мир, 1977. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества. М., Атомиздат, 1973. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М., Наука, 1964.

Ролов Б. Н. Размытые фазовые переходы. Рига, Зинатне, 1972. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. М., Наука, 1968.

Физика магнитных диэлектриков / Под ред. Г. А. Смоленского. Л., Наука, 1974.

Фридкин В. Н. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активные диэлектрики 167 Акустооптический эффект 25 Акустические ветви колебаний решетки 145 Ангармонизм колебаний 91, 188 Анафорез 208 Анизотропия диэлектрической проинцаемости 70 пробивиого напряжения 334 Аитисегнетоэлектрики 376 Биполярная иижекция 307 Вальдена правило 205 Вариконд 290 Вольтализация 332 Время жизни диэлектрика 344 — — носителя заряда 318 Время релаксации 49, 116 Газов поляризация 136 — пробой 317 электропроводность 319 Гармонический осциллятор 91, 110 Геманта теория пробоя 331 Генерация носителей заряда 37 Гетерозаряд 185 Гомозаряд 185 Дебая дисперсионное управление 116, 230 Деструкция полимеров 349 Дигидросфат калия 172, 299,

369 Диполь 66 Дипольный момент 105

Дисперсия 249 диэлектрической проницаемости 193, 231, 249 Диэлектрическая восприимчивость 65 — нелинейность 13, 45, 69 Диэлектрическая проницаемость адиабатическая 80 — — вакуума 12 — — динамическая 68 — — зажатого кристалла 72 — — комплексная 220 — — изотермическая 80 — - относительная 13 — свободного кристалла 71 — — эффективиая 289 Домены сегнетоэлектриков 191 Друде-Лорентца уравиение 240 Емкость конденсатора 67 Жидкие кристаллы нематические 58 — — смектические 386 — холестерические 387 Жидких диэлектриков поляризация 165 — пробой 327 — — электропроводность 205 Зона Бриллюэна 144 валентная 30 — запрещенная 31 проводимости 30

Инжекция 302 Ионизационное нарастание 322

Ионных кристаллов поляризация 150 — пробой 335 Катафорез 208 Кварц 170, 384 Керамика пьезоэлектрическая 266 Керра эффект 296 Кирквуда формула 165 Клаузиуса-Мосотти уравнение 140 Ковалентные кристаллы 30 — связи 29 Коул-Коула диаграмма 254 Коэффициент потерь 219 Крамерса-Кроиига соотиошение 223 Кюри-Вейсса закои 160 Кюри закон 81

Ланжевена функция 121 Лиддейна-Сакса-Теллера соотиошение 153 Лихтенекера формула 245 Ловушки носителей заряда 307 Локальное поле 134 Лореитца поле 139

Миграционная поляризация 246 Мода колебательная 145 Молекулы полярные 105 Мягкая мода 161

Нейтрализационный эффект 206 Нелинейности коэффициент 45, 291 Ниобат лития 190, 296, 299 Нормальное распределение осцилляторов 274 — релаксаторов 270 Оболочечная модель 156 Объемнозарядиая поляризация 246 Онзагера формула 164 Оптическая активность 22 Оптические ветви колебаний 145 Оптическое детектирование 180 Остаточная поляризация 55, 168, 182

Параметр порядка 351 Параэлектрик 160, 287, 383 Перовскит 155, 189 Пироэлектрик 173 Плазменные колебания 211 Показатель преломления 93 Поккельса эффект 295 Поляризация 12, 42 Поляризованность 64, 239 Поляризованность 64, 239 Поляризуемость 44 Поляритои 151 Полярои 10, 199 Проводимость 13, 34, 196 Пьезоэлектрик 62

Работа выхода 303 Релаксатор 253 Рутил 129, 159

Сегнетоэлектрик 377 Сегнетова соль 369, 384 Сегнетомагнетик 381 Споитаиная поляризация 54, 63 Стеклование полимеров 385 Стекол проводимость 206 Стример 324

Таунсенда теория 320 Тензор диэлектрической проницаемости 70 Текстура 55 Температурный коэффициеит диэлектрической проницаемости 45 Тепловая поляризация 114 Тепловой пробой 315, 340 Титанат бария 189, 373, 374 Трнглициисульфат 192, 275, 369 Тубандта опыт 203

Ударная иоиизация 314 Упругая поляризация 109 Уровни ловушек 303, 307

Фазовые переходы диэлектрикметалл 360 — порядок-беспорядок 365 — смещения 366 Фононы 51, 145, 236 Фотодиэлектрический эффект 131 Фотоны 52 Фотополяризация 22, 168 Фоторефракция 21, 181

Фотохромный эффект 21 Фуосса-Кирквуда формула 256 Частичные разряды 348 Эквивалентные схемы замещения диэлектрика 218 Электрет 183 Электрическая индукция 44 — постоянная 12 — прочность 313 Электрический момент 42 Электрическое старение 312 Электрогирация 22 Электропроводиость ионная 202 — милиоиная 208 объемная 35 — поверхностиая 35 -- электроииая 196 Электрострикция 14 Электрооптический эффект 24, 293 Эиергетическая щель 30 Эрозия полимеров 249 Эффект подавления 206

ОГЛАВЛЕНИЕ

.

Предисловие	3
ГЛАВАІ	
Основные физические явления в диэлектриках	7
 1.1. Общая характеристика свойств диэлектриков 1.2. Воздействие электрического поля 1.3. Влияние магнитного поля, механических напряжений и тем- 	7 12
пературы 1.4. Оптические эффекты в диэлектриках 1.5. Отличие диэлектриков от металлов н полупроводников	16 20 25
ГЛАВА 2	
Электропроводиость, поляризация и классификация диэлектриков	34
2.1. Основные параметры, характеризующие электропроводность диэлектрнков	34 37
2.6. Коловане наражери, характеризующие полярнацию ди- электриков 2.4. Механизмы поляризации диэлектриков 2.5. Классификация диэлектриков	42 46 55
ГЛАВА З	
Макроскопическая теория поляризации	63
 3.1. Электрическая индукция и поляризованность 3.2. Диэлектрическая проницаемость 3.3. Диэлектрики в макроскопической электродинамике 3.4. Термодинамическая теория поляризации диэлектриков 	. 63 66 73 76
ГЛАВА 4	
Микромеханизмы иидуцированной поляризации	85
 4.1. Классификация модельных представлений об индуцированной поляризации 4.2. Особенности механизмов упругой (деформационной) поляризации 4.3. Электронная упругая поляризация 	85 88 93
4.4. Ионная упругая поляризация	98 395
 4.5. Дипольная упругая поляризация 4.6. Статическая и динамическая модели упругой поляризации 4.7. Основные особенности и динамические свойства тепловой (прыжковой) поляризации 4.8. Дипольная поляризация, обусловленная тепловым движением 4.9. Ионная тепловая поляризация 4.10. Электронная полярнзация, обусловленная тепловым движением 	104 109 113 117 122 128
---	--
FJIABA 5	
Связь макро- и микроскопических своиств дизлек- триков (расчет г)	132
5.1. Постановка задачи	132
5.2. Диэлектрическая проницаемость газов	136
5.3. Приближение Лорентца при расчете внутреннего поля	137
5.4. Поляризация ионных кристаллов	142
5.5. Кристаллы с высокой диэлектрической проницаемостью	154
5.6. Поляризация полярных (дипольных) диэлектриков	162
ГЛАВА 6	
Особенности поляризации иецентросимметричных ди-	
электриков	167
6.1. Классификация механизмов поляризации, возникающей и су-	
шествующей при отсутствии внешнего поля	167
6.2. Пьезоэлектрическая поляризация	169
6.3. Пироэлектрическая поляризация	172
6.4. Взаимосвязь упругих, тепловых и электрических свойств по-	
лярных кристаллов	176
6.5. Фотополяризация диэлектриков	180
6.6. Остаточная поляризация	182
6.7. Спонтанная поляризация и сегнетоэлектричество	185
ГЛАВА 7	
Meraukani atertantaananuaatu tuatertaukan	196
пислипламы электропроводность днолектрыков	130
7.1. Электронная электропроводность	196
7.2. Поляронная (прыжковая) электропроводность	199
7.3. Ионная электропроводность диэлектриков	202
7.4. Молионная электропроводность	208
7.5. Частотная зависимость проводимости	209
ГЛАВА 8	
Теория диэлектрических потерь	213
8.1. Потери как физический и технический парамето лиэлектриков	213
8.2. Тангенс угла диэлектрических потерь	217
8.3. Комплексная диэлектрическая проницаемость	220
8.4. Потери электрической энергии, обусловленные электропро-	
водностью диэлектриков	225
396	

8.5.	Диэлектрически	е потери	при	i Te	плов	ой п	оля	риз	аш	И					227
8.6.	Диэлектрически	е потери	пр	и у	пруго	йп	оляі	юиз	аши	И					235
8.7.	Диэлектрически	е потери	нeo	лно	роднь	ах д	иэле	KT	рик	ов	и	oÓ	ьеі	M-	
нора	зрядная поляри	зация						•							243

ГЛАВА 9

Дисперсия диэлектрической проиицаемости	249
9.1. Диэлектрические спектры 9.2. Размытый редаксационный спектр и распределение редаксато-	249
ров по частотам 9.3. Размытый резонансный спектр и распределение оснидляторов	253
по частотам	261
осцилляторов	270
типа порядок — беспорядок	274
фазовым переходом типа смещения	278
ющего осциллятора	281

ГЛАВА 10

Свойства диэлектриков в сильных электрических полях 284

10.1.	Сильные поля и нелинейиость	284
10.2.	Нелинейность диэлектрической проницаемости	285
10.3.	Нелинейные свойства параэлектриков	291
10.4.	Электрооптические и нелинейные оптические свойства диэле-	
ктрин	Ков	293
10.5.	Нелинейность проводимости диэлектриков	299
10. 6.	Инжекция носителей заряда в диэлектрик и ТОПЗ	302
10.7		300

ГЛАВА 11

.

Электрическое старение и пробой диэлектриков . . . 312

11.1.	Основн	ые	пр	едс	тан	ле	ния	A () 5	івл	ен	ия	x	эл	er	ТŢ	יאכ	iec	K)1() [ipe	οб	DЯ	
и ста	рения	•		•					•		•	•	•	•	•										312
11.2	Пробой	газ	OB								•	•								•					317
11.3.	Пробой	ж	идк	ихих	ДИ	юл	ект	ри	IKO)B						,				•		•	•		. 327
11.4.	Электро	онн	ный	П	роб	ой	Kļ	бис	ста	алл	IOB		•												332
11.5.	Электро	те	пло	эво	йи	ipo	бо	й	тв	ерд	ы	K 1	ци	эл	ек	тр	ик	ЮВ	1						339
11 .6.	Электри	іче	cKC	e c	тај	рен	ие	TE	sep)дь	IX	ди	эл	ек	тρ	n	KOI	в							344

ГЛАВА 12

12.1.	Фазовые переходы первого и второго ре	ода .			• •		350
12.2.	Фазовые переходы с изменением агрега	атного	coc	тоя	ния		357
12.3,	, Фазовые переходы типа диэлектрик-м	металл	ι.		• •	•	360

12.4. Сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические фазовые	
переходы	365
12.5. Сегнетоэластичные фазовые переходы	379
12.6. Магнитиые фазовые переходы в диэлектриках	380
12.7. Фотостимулированные фазовые переходы	381
12.8. Фазовые переходы диэлектрик-сверхпроводник	382
12.9. Структурные фазовые переходы в твердых диэлектриках	384
12.10. Фазовые переходы в жидких диэлектриках	385
Список литературы	389
Прелметный указатель	392

•

.

-

-

-



.

.

-

•

. .

•

Юрий Михайлович Поплавко

ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Редактор В. И. Денисюк Обложка художинка Н. П. Семиненко Художественный редактор С. П. Духленко Техинческий редактор Т. И. Трофимова Корректор Н. В. Волкова

Информ. бланк № 4249

Сдано в вабор 18.04.79. Подп. в печать 08.01.80. БФ 06514. Формат 84×1081/зв. Бумага типограф. № 2. Лит. гари. Выс. печать 21 усл. печ. д. 23.72 уч.-взд. л. Тираж 2000 экз. Изд. № 4455. Зак. № 0-160. Цена 1 р.

Головное издательство издательского объединения «Вища школа» 252054, Киеа-54, ул. Гоголевская, 7.

Книжная фабрика «Коммунист» РПО «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР. 310012, Харькоа-12, ул. Энгельса, 11.