



ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

ЛЕКЦИЯ № 13

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

- Поляризация, поляризованность, диэлектрическая проницаемость.
- Пассивные и активные диэлектрики.
- Уравнение Клаузиуса-Моссоти.
- Типы и механизмы поляризаций.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Поляризация – состояние вещества, когда в нем происходит смещение связанных зарядов, имеющих общий электрический момент, отличный от нуля.

Относительная диэлектрическая проницаемость

$$\varepsilon = C_{\text{д}} / C_0$$

$C_{\text{д}}$ — емкость конденсатора с диэлектриком;

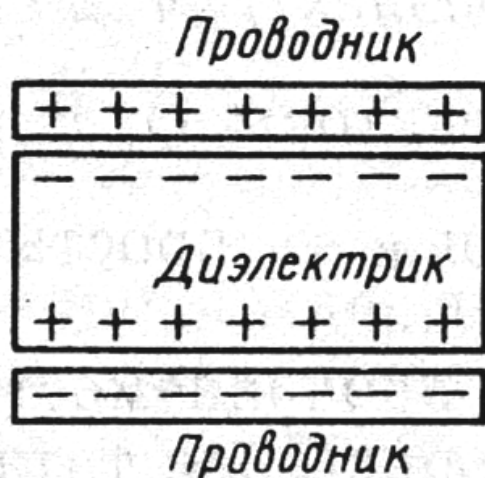
C_0 — емкость того же конденсатора в вакууме (т. е. геометрическая емкость между электродами).

Абсолютная диэлектрическая проницаемость ε_a , значение которой зависит от выбора системы единиц, связана с относительной диэлектрической проницаемостью:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_0 \varepsilon$$

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная

Поляризация сопровождается появлением на поверхности диэлектриков связанных электрических зарядов, уменьшающих напряженность поля внутри вещества.



Плоский конденсатор с диэлектриком

Поляризованность P – векторная физическая величина, равная отношению электрического момента dp элемента диэлектрика к объему dV этого элемента и выражаемую в Кл/м²

$$P = dp/dV.$$

Для большинства диэлектриков в слабых электрических полях

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) E = \varepsilon_0 \chi E$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость.

В изотропных диэлектриках направления векторов P и E совпадают.

Для анизотропных сред (кристаллы, текстуры) направления P и E в общем случае оказываются различными.

Средний электрический момент, приходящийся на одну молекулу диэлектрика, дипольный момент молекулы

$$\mu = q \cdot l$$

где q — величина заряда, l — расстояние между центрами положительного и отрицательного заряда.

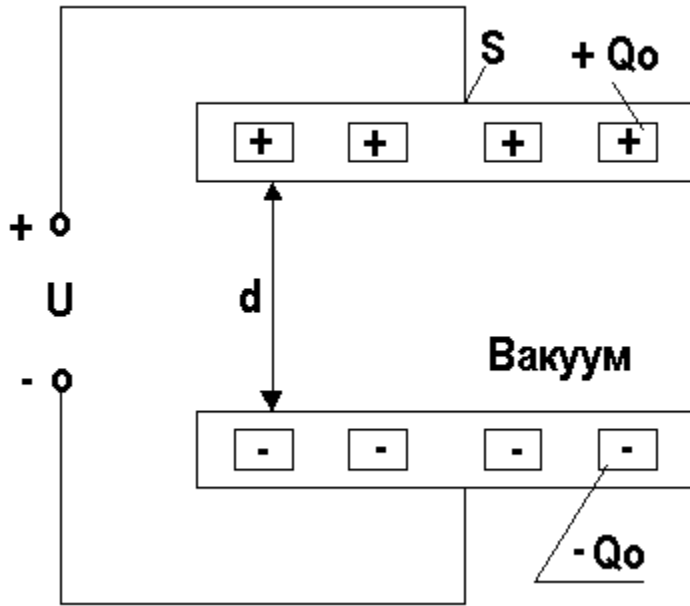
Если существует n таких молекул (диполей) в 1 м^3 :

$$P = n \cdot \mu$$

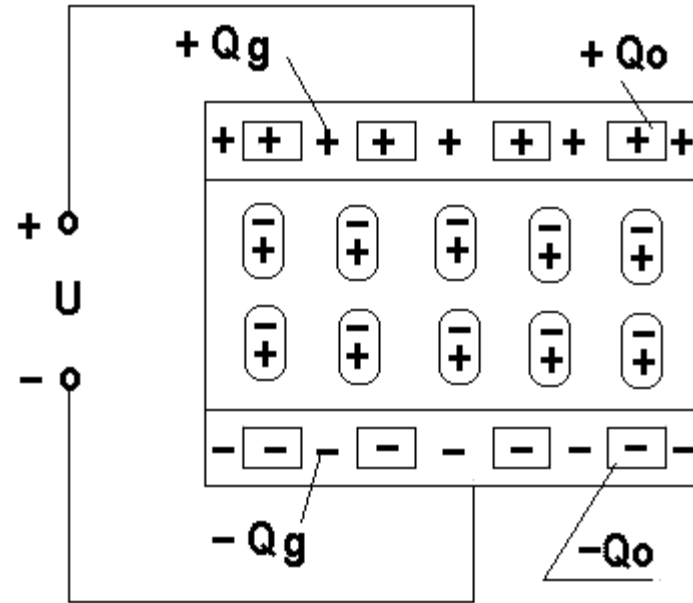


- а - напряженность электрического поля $E=0$; центры положительных и отрицательных зарядов совпадают.
б - приложено поле , напряженностью E .

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ



конденсатор, помещенный в вакуум



конденсатор, между пластинами которого вставлен диэлектрик

Из-за поляризации диэлектрика в электрическом поле на его противоположных сторонах возникают заряды Q_D , знак которых противоположен знаку поляризационных зарядов на поверхности диэлектрика.

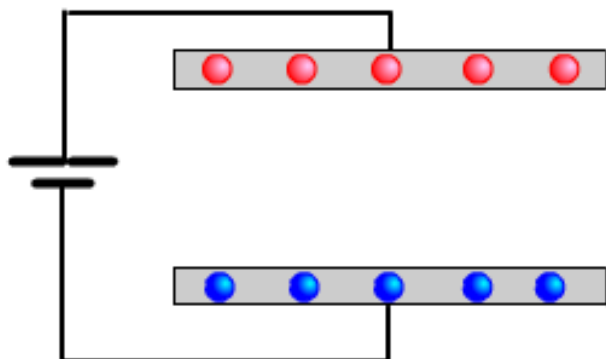
Полный заряд конденсатора с диэлектриком

$$Q = Q_0 + Q_D = \varepsilon \cdot Q_0$$

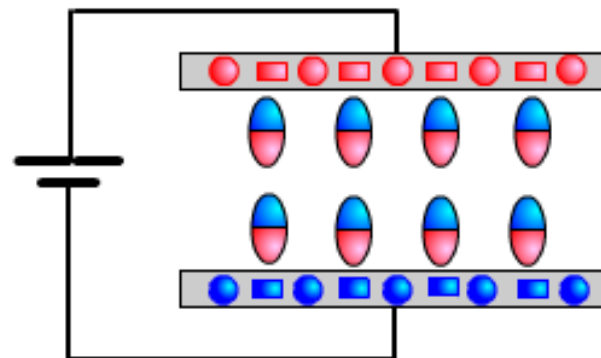
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

$$\varepsilon = Q / Q_0 = (Q_0 + Q_D) / Q_0 = 1 + Q_D / Q_0$$

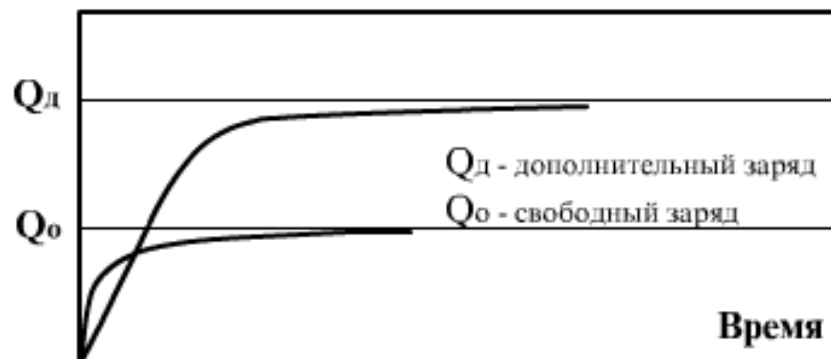
Конденсатор без диэлектрика



Конденсатор с диэлектриком



- - отрицательный и положительный свободные заряды
- ■ - отрицательный и положительный дополнительные заряды
- ◐◑ - диполь



Посмотреть анимацию

Емкость электрического конденсатора

$$C = Q/U$$

$$C = Q/U = \varepsilon \cdot Q_0/U = \varepsilon \cdot C_0$$

$$\varepsilon = C/C_0$$

В диэлектрике, помещенном в электрическом поле, возникает **электрический момент (дипольный момент)**, который связан с дипольными моментами отдельных частиц и их плотностью.

Величину, равную отношению электрического момента диэлектрика к его объему, называют **поляризуемостью**.

Электрическая индукция: $\vec{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Для большинства диэлектриков в слабых и умеренных полях ε не зависит от E (в полях с напряженностью до $\sim 10^6$ В/м).

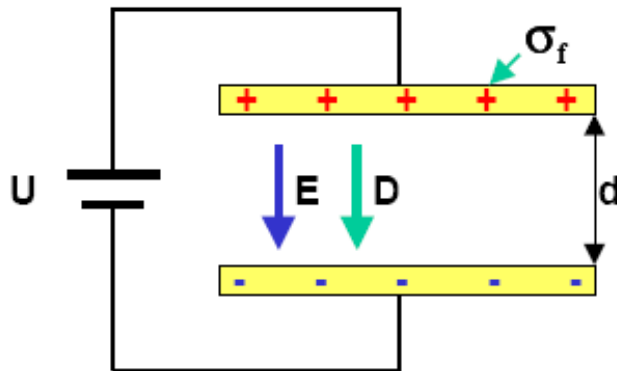
$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}$$

$\chi = \varepsilon - 1$ относительная диэлектрическая восприимчивость.

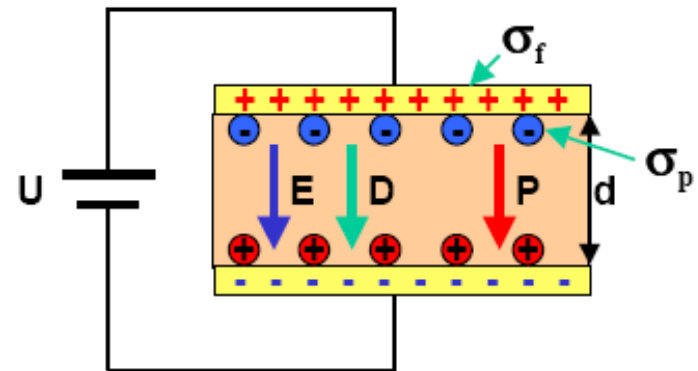
Dielectrics

Plate Capacitor

• vacuum



• dielectric material



$$E = \frac{U}{d} = \frac{\sigma_f}{\epsilon_0}$$

$$P = 0$$

$$D = \sigma_f$$

$$D = \epsilon_0 \cdot E$$

$$C = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$$

E: electric field

D: dielectric displacement

P: polarization

σ_f : free electric charges (+ and -)
on the surface of the metallic plates

σ_p : bounded electric charges
(\oplus and \ominus) on the surface of the dielectric material

ϵ_0 : vacuum permittivity ($8,85 \cdot 10^{-12}$ As/Vm)

ϵ_r : relative permittivity

C: capacitance

$$E = \frac{U}{d} = \frac{\sigma_f}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_p}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$$

$$P = -\sigma_p$$

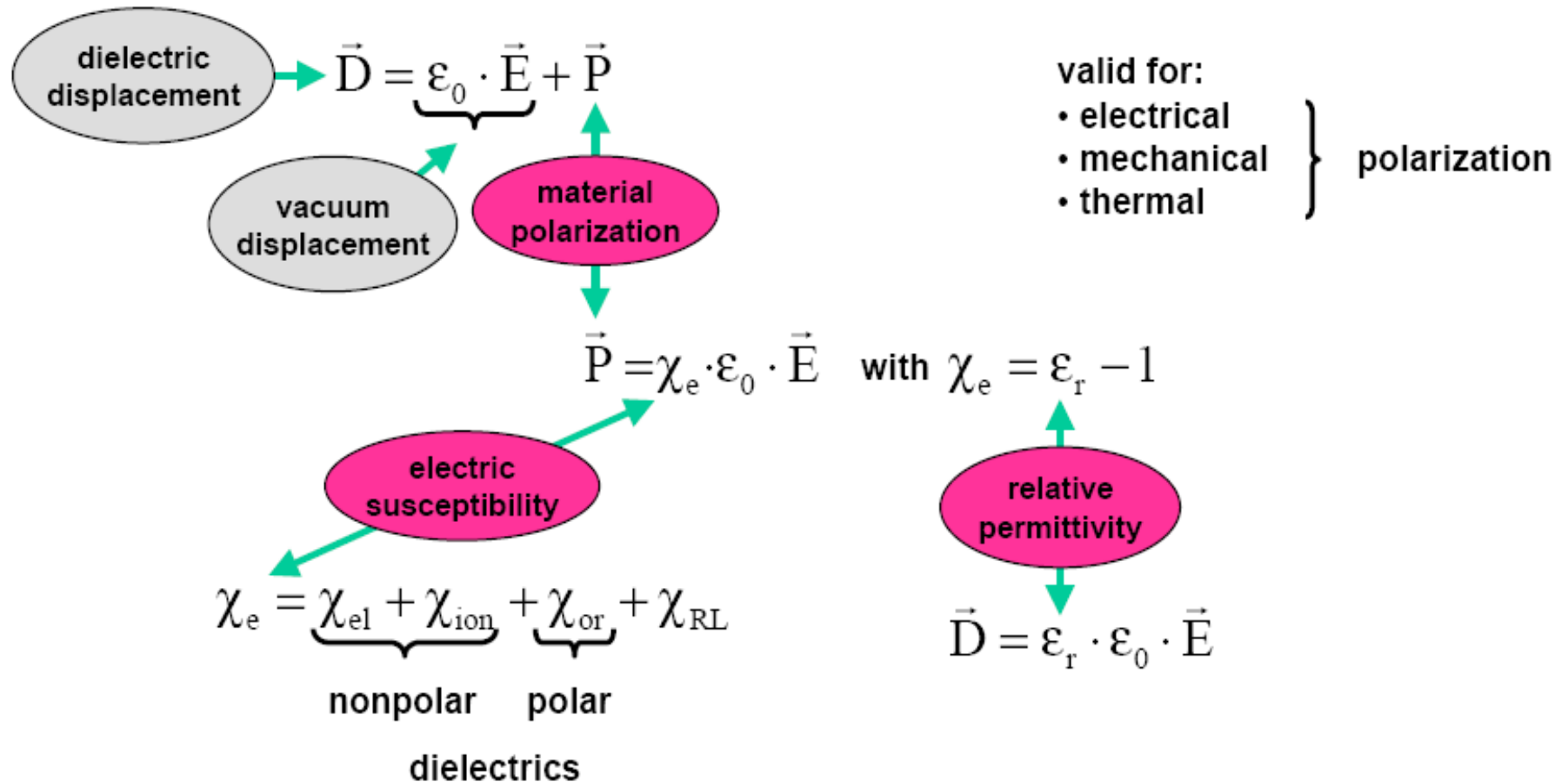
$$D = \sigma_f$$

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P$$

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

Dielectrics

Basic Principles



ЛИНЕЙНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

В зависимости от влияния напряженности электрического поля на значение относительной диэлектрической проницаемости материала диэлектрики подразделяют на **ЛИНЕЙНЫЕ** и **НЕЛИНЕЙНЫЕ** (**пассивные** и **активные**)

В слабых электрических полях

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \cdot E$$

В сильных электрических полях линейная зависимость между поляризованностью и напряженностью поля нарушается.

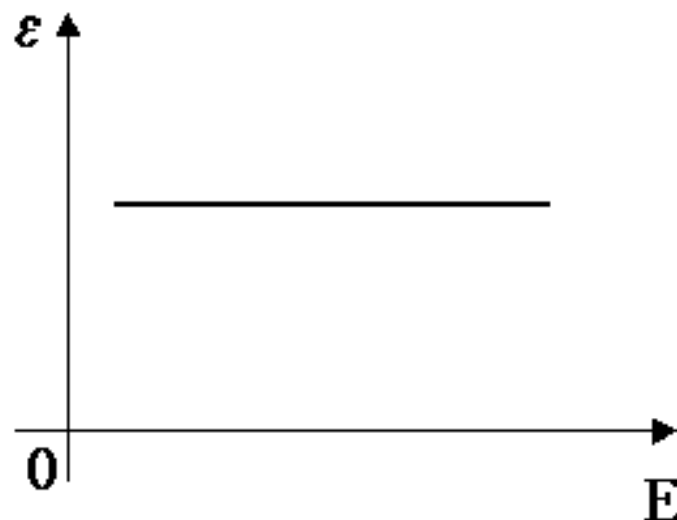
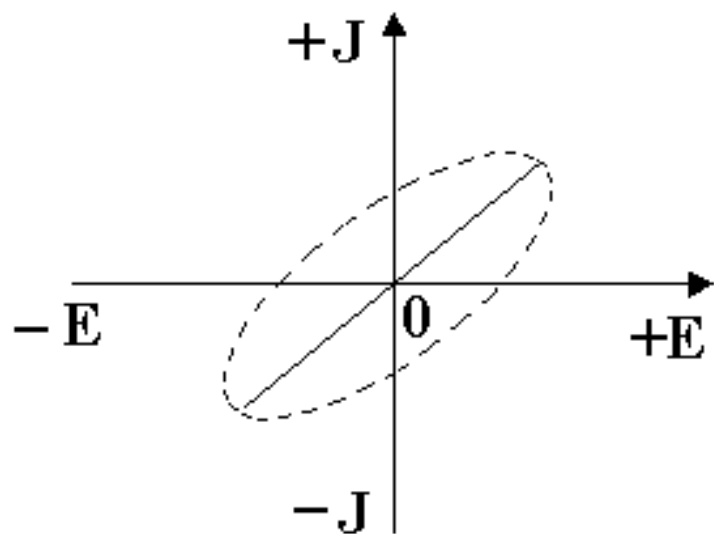
Единицы измерения емкости в системах СИ и СГСЭ

В системе **СИ** напряжение **U** выражается в вольтах (**В**), заряд **Q(q)** - кулонах (**Кл**), емкость **C** - в фарадах (**Ф**). Тогда **Ф = Кл/В = А·с/В = с/Ом**.

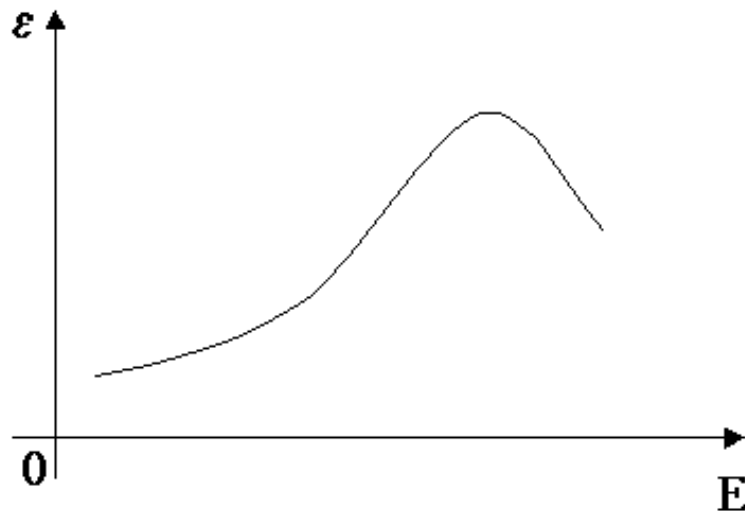
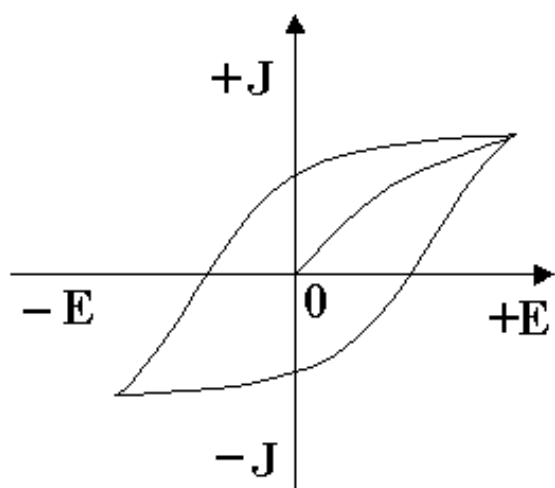
Соотношения между единицами емкости:

Пример. Найти емкость в пФ участка плоской изоляции из полиэтиленовой пластины толщиной **d = 1 мм**; **площадь электродов S = 100 см²**, диэлектрическая проницаемость 2.4.

ЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ



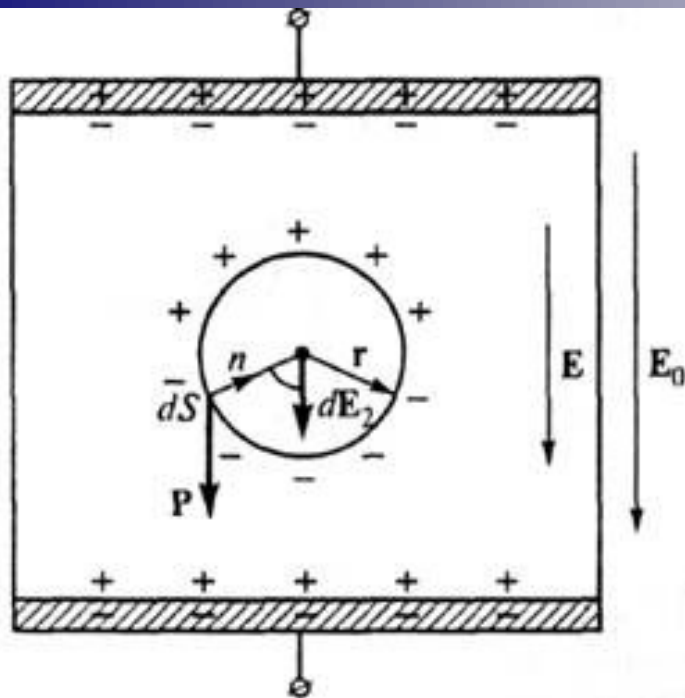
НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ



УРАВНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-МОСОТТИ

Уравнения диэлектрической поляризации устанавливают зависимость макроскопического электрического параметра диэлектрика — диэлектрической проницаемости ϵ от микроскопического электрического параметра — поляризуемости α частиц, образующих диэлектрик.

Напряженность локального электрического поля E' , действующего на отдельную молекулу, окруженную другими поляризованными молекулами, не равна напряженности внешнего электрического поля E_0 в данной точке диэлектрика.



К вычислению локального поля, действующего в плоском конденсаторе

Напряженность локального поля E' в центре сферы будет складываться из трех составляющих:

$$E' = E_1 + E_2 + E_3$$

Поле E_1 создается сторонними зарядами на поверхности электродов и связанными зарядами в диэлектрике у поверхности электродов; оно будет равно среднему макроскопическому полю E , действующему в диэлектрике ($E_1 = E$).

Поле E_2 образовано молекулами, находящимися вне сферы диаметром r и упирающимися своими концами в поверхность этой сферы, т.е. это поле, создаваемое связанными зарядами на поверхности сферы.

Поле E_3 создается всеми молекулами, находящимися внутри сферы радиусом r , за исключением молекулы, для которой определяется локальное поле E' .

Для определения E_2 предположим, что внутри сферы нет молекул, кроме рассматриваемой. При этом плотность связанных зарядов на поверхности сферы в каждой точке одинакова и равна поляризованности ($\sigma = P$).

$$E_2 = P/3\epsilon_0$$

$$E' = E + P/3\epsilon_0 = (\epsilon + 2)/3E$$

Уравнение Клаузиуса-Мосотти:

$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = (1/3\epsilon_0) n\alpha$$

Для полярных диэлектриков Дебай в уравнение Клаузиуса—Мосотти к деформационной поляризуемости $\alpha_{\text{деф}}$ ввел дипольно-релаксационную поляризуемость $\alpha_{\text{др}}$ ($\alpha_{\text{др}} = \mu^2/(3kT)$). Уравнение диэлектрической поляризации Клаузиуса—Мосотти с поправкой Дебая приобретает вид:

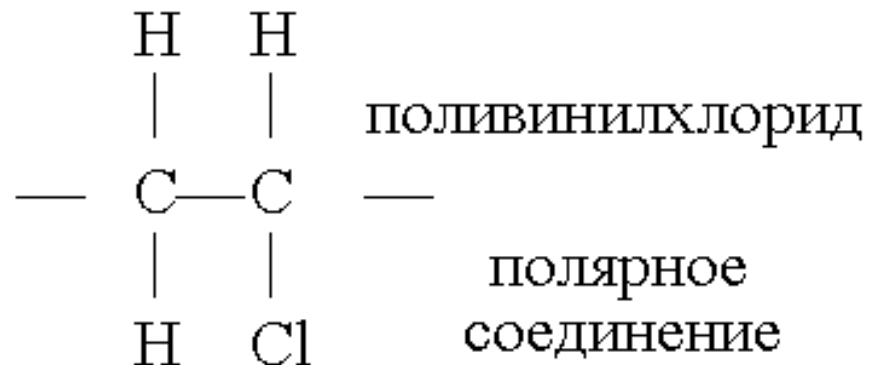
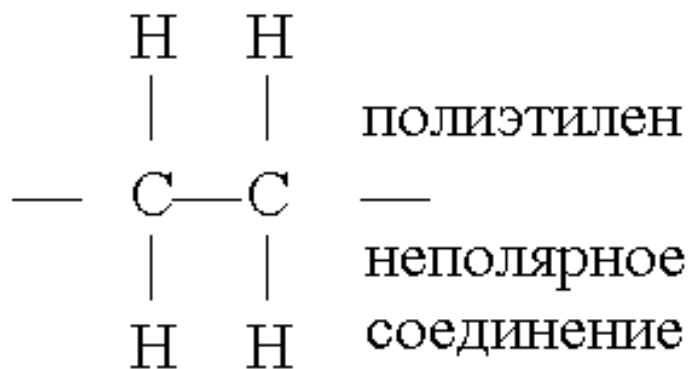
$$(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = (1/3\epsilon_0)(\alpha_{\text{деф}} + \mu^2/3kT)$$

где μ — постоянный дипольный момент полярной молекулы ($\mu = ql$ — суммарный положительный или численно ему равный суммарный отрицательный заряд молекулы, l — расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов); k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

Диэлектрики полярные, неполярные и с ионной структурой

Неполярные диэлектрики (нейтральные) — состоят из неполярных молекул, у которых центры тяжести положительного и отрицательного зарядов совпадают (углеводороды, нефтяные электроизоляционные масла, полиэтилен, полистирол).

Полярные диэлектрики (дипольные) — состоят из полярных молекул, обладающих электрическим моментом. В таких молекулах из-за их асимметричного строения центры масс положительных и отрицательных зарядов не совпадают (феноло-формальдегидные и эпоксидные смолы, кремнийорганические соединения, хлорированные углеводороды).



Ионные соединения представляют собой твердые неорганические диэлектрики с ионным типом химической связи. Для этой группы соединений характерны, кроме **электронной, ионной** и **электронно-релаксационной поляризации**.

Принято выделять группу диэлектриков с быстрыми видами поляризаций - **электронной и ионной**, и с замедленными видами поляризаций **релаксационного** типа, накладывающихся на электронную и ионную поляризацию.

Быстрые виды поляризаций (электронная и ионная) наблюдаются в кристаллических веществах с **плотной** упаковкой ионов (**каменная соль, кварц, слюда, корунд, двуокиси титана (рутил)** и др.)

Ко второй группе относятся кристаллические диэлектрики с **неплотной** упаковкой частиц в решетке - **неорганические стекла, электротехнический фарфор, ситаллы, микалекс** и др.

ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

Различают **упругие** виды поляризации, или **не связанные с тепловым движением**, и **неупругие** виды поляризации, **связанные с тепловым движением атомных частиц**. Среди последних выделяют группу релаксационных поляризаций.

Группу **упругих поляризаций** составляют:

- поляризация электронного упругого смещения,
- поляризация ионного упругого смещения,
- дипольно-упругая поляризация,
- поляризация ядерного смещения.

• **Электронная** – смещение электронных оболочек атомов под действием внешнего электрического поля. Самая быстрая поляризация (до 10^{-15} с). Не связана с потерями.

• **Ионная** — смещение узлов кристаллической структуры под действием внешнего электрического поля, причем смещение на величину, меньшую, чем величина постоянной решетки. Время протекания 10^{-13} с, без потерь.

ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

- **Дипольная (Ориентационная)** – протекает с потерями на преодоление сил связи и внутреннего трения. Связана с ориентацией диполей во внешнем электрическом поле.
- **Электронно-релаксационная** – ориентация дефектных электронов во внешнем электрическом поле.
- **Ионно-релаксационная** – смещение ионов, слабо закрепленных в узлах кристаллической структуры, либо находящихся в междоузлии.
- **Структурная** – ориентация примесей и неоднородных макроскопических включений в диэлектрике. Самый медленный тип.
- **Самопроизвольная (спонтанная)** – поляризация проявляет существенно нелинейные свойства даже при малых значениях внешнего поля, наблюдается явление гистерезиса. Такие диэлектрики (сегнетоэлектрики) отличаются очень высокими значениями диэлектрической проницаемости (от 900 до 7500 у некоторых видов конденсаторной керамики). Введение спонтанной поляризации, как правило, увеличивает тангенс угла потерь материала (до 10^{-2})

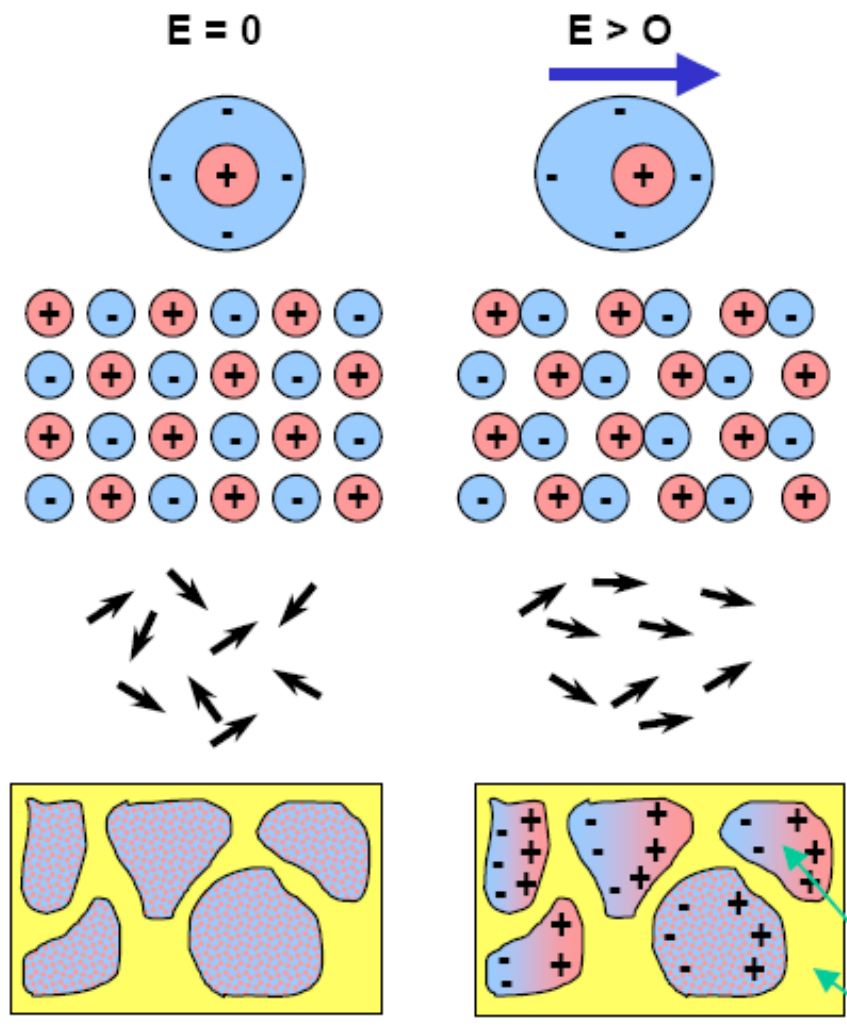
ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИЙ

- **Резонансная** – ориентация частиц, собственные частоты которых совпадают с частотами внешнего электрического поля.
- **Миграционная поляризация** обусловлена наличием в материале слоев с различной проводимостью, образованию объемных зарядов, особенно при высоких градиентах напряжения, имеет большие потери и является поляризацией замедленного действия.

Поляризация диэлектриков (за исключением резонансной) максимальна в статических электрических полях. В переменных полях, в связи с наличием инерции электронов, ионов и электрических диполей, вектор электрической поляризации зависит от частоты.

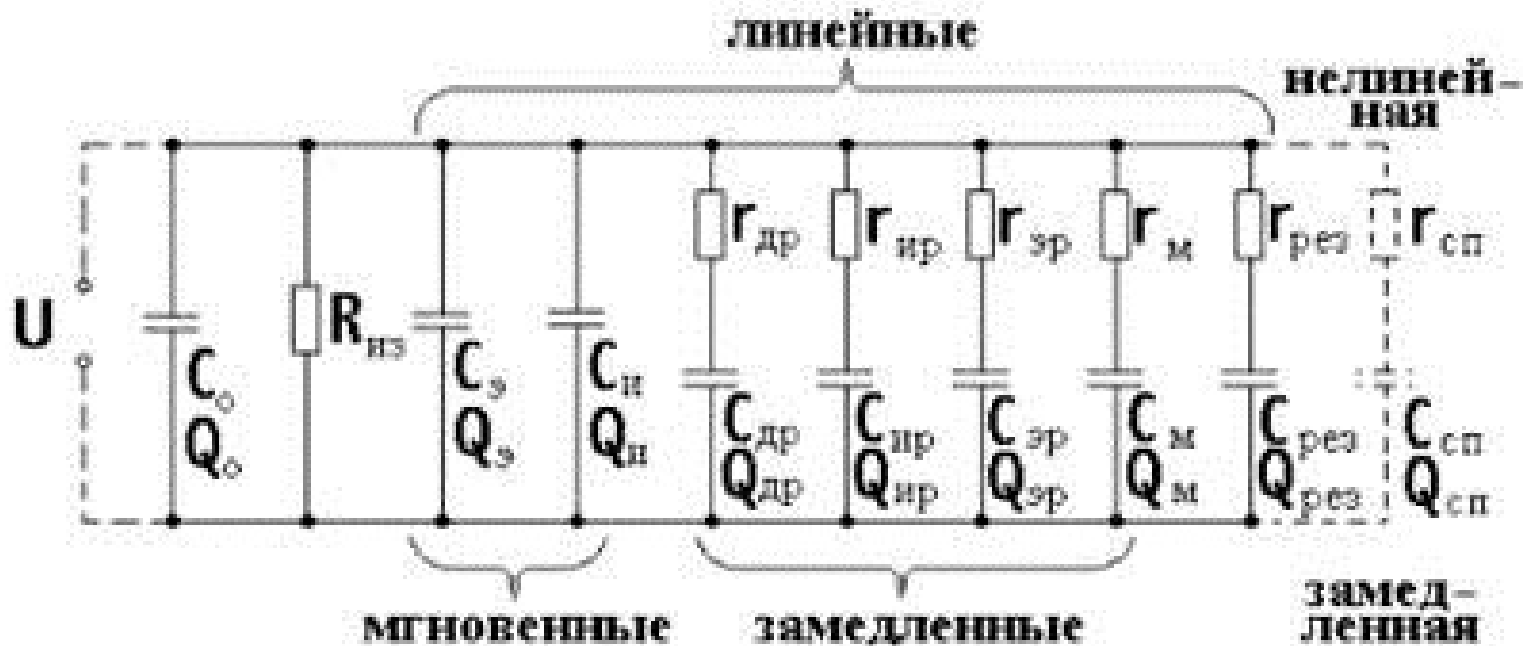
Dielectrics

Types of Polarization



- **electronic polarization**
displacement of nucleus and electron cloud
induced dipoles
 - **ionic polarization**
displacement of cations and anions
induced dipoles
 - **orientation polarization**
orientation of permanent dipoles
in the direction of the applied field
 - **space charge polarization**
polarization of mobile charge carriers
at insulating interfaces
- high electronic conductivity
low electronic conductivity

МЕХАНИЗМЫ ПОЛЯРИЗАЦИЙ



Эквивалентная схема диэлектриков сложного состава с различными механизмами поляризации

C_0 , Q_0 – соответствуют собственному полю электродов, если между ними нет диэлектрика. Все остальные значения C и Q соответствуют различным механизмам поляризации: электронной, ионной, дипольно-релаксационной, ионно-релаксационной, электронно-релаксационной, миграционной, резонансной и спонтанной.

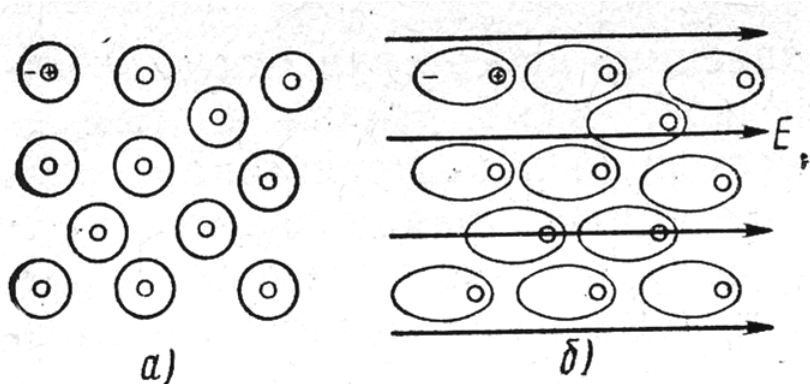
γ – сопротивления, эквивалентные потерям энергии при этих механизмах поляризации.

БЫСТРЫЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Упругие поляризации, которые происходят практически мгновенно, без рассеяния (потерь) энергии приложенного электрического поля, то есть без выделения тепла в диэлектрике.

Электронная поляризация.

Наблюдается во всех диэлектриках независимо от их агрегатного состояния (газ, жидкость, твердое тело) и структуры (кристалл, аморфное вещество).

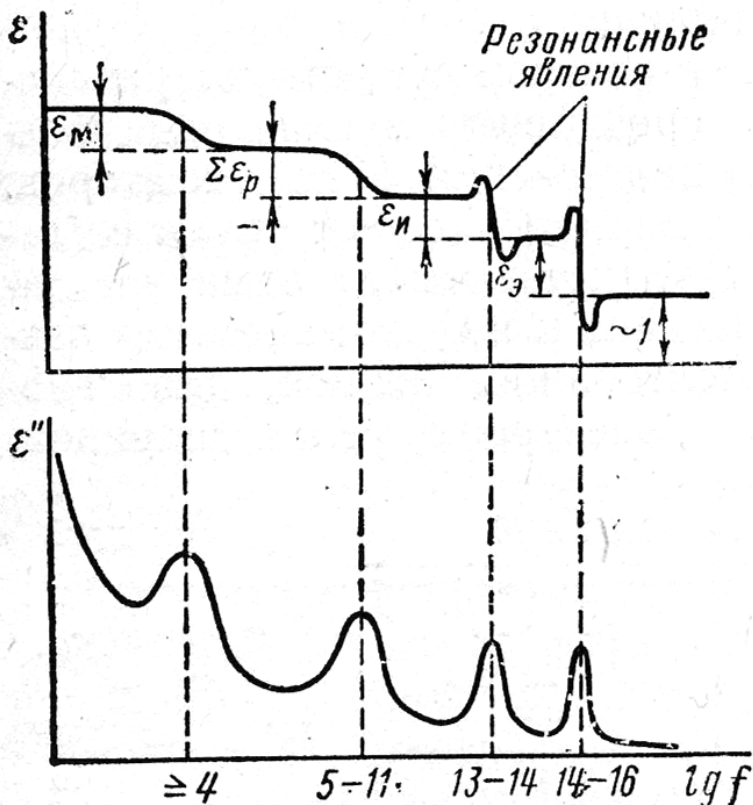


Представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов.

Время установления электронной поляризации ничтожно мало (около 10^{-16} – 10^{-17} с).

Упрощенная схема моделей атомов водорода в отсутствие внешнего электрического поля (а) и при его воздействии (б).

Она проявляется при всех частотах, вплоть до 10^{14} — 10^{16} Гц, успевает устанавливаться в переменных полях высоких, вплоть до оптических, частот.

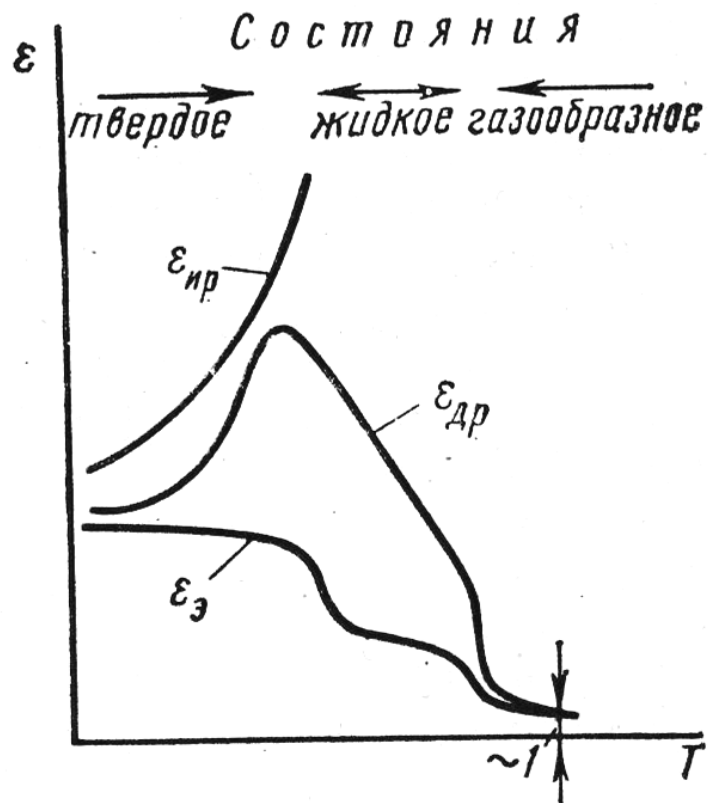


Частотная зависимость составляющих комплексной диэлектрической проницаемости

Значение диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией численно равно квадрату показателя преломления света.

Поляризуемость частиц при электронной поляризации не зависит от температуры, а диэлектрическая проницаемость ϵ уменьшается с повышением температуры в связи с тепловым расширением диэлектрика и уменьшением числа частиц в единице объема.

Кривая зависимости ϵ от температуры подобна кривой изменения плотности; причем наиболее резкие снижения наблюдаются при агрегатных переходах вещества из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное.



Кривые температурной зависимости диэлектрической проницаемости при электронной, дипольно-релаксационной и ионно-релаксационной поляризациях.

Изменение ϵ при изменении температуры характеризуется температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости, выражаемым в K^{-1} :

$$\alpha_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT}$$

Электрический момент p , приходящийся на одну частицу (атом, ион) пропорционален напряженности поля:

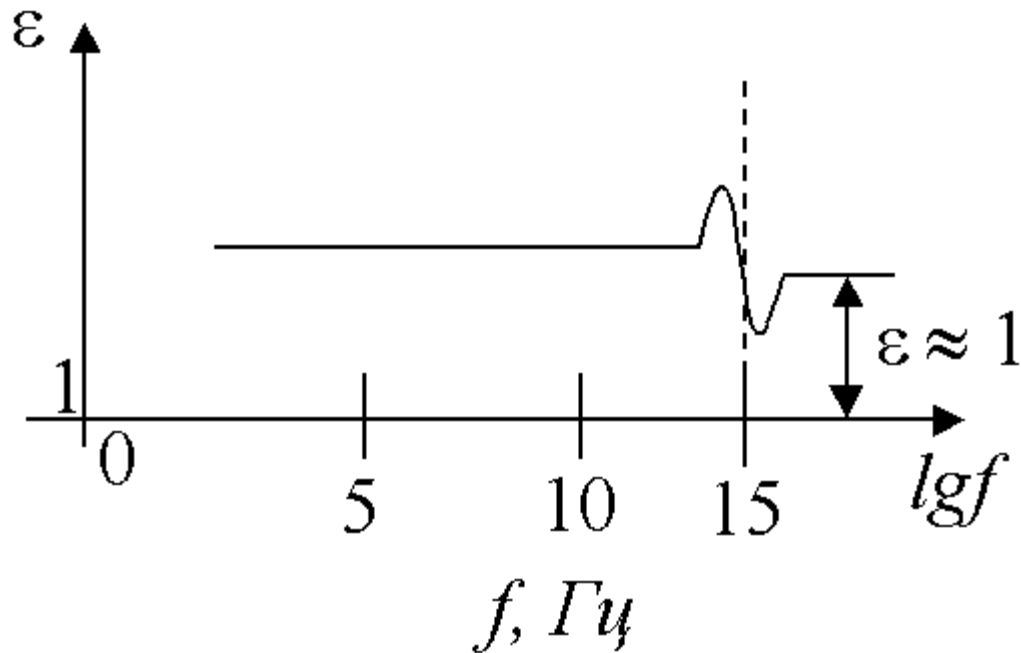
$$p = \alpha_{э} \cdot E$$

$\alpha_{э}$ – электронная поляризуемость

$$\varepsilon = 1 + n \cdot \alpha_p / \varepsilon_0$$

n – число частиц в единице объема

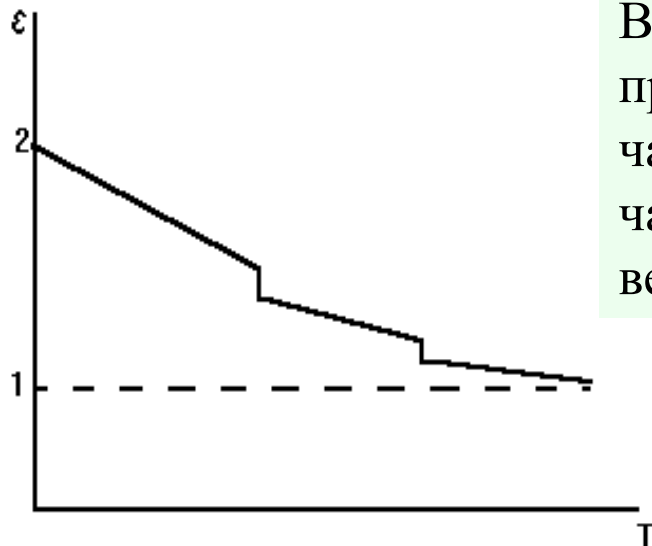
Так как время установления поляризации у неполярных диэлектриков очень мало, их ε не зависит от частоты вплоть до очень высоких частот, порядка 10^{14} – 10^{16} Гц. При таких частотах будет наблюдаться резонансная поляризация.



Зависимость ε от частоты для неполярных диэлектриков

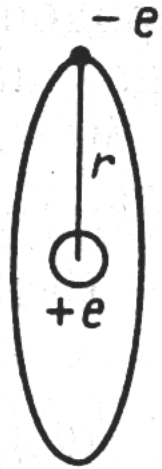
Поскольку общий эффект поляризации при упругой деформации электронных оболочек в электрическом поле невелик, диэлектрическая проницаемость неполярных диэлектриков мала.

Так у парафина $\epsilon=1,8 - 2,2$; у алмаза $\epsilon = 2,4$; у кремния - $12,5$; у германия - $16,0$. Поскольку в качестве диэлектрических материалов алмаз, кремний, германий не используются, а используются различные углеводороды, то типичные значения ϵ для диэлектриков с неполярными молекулами составляют $1,8 - 2,6$.



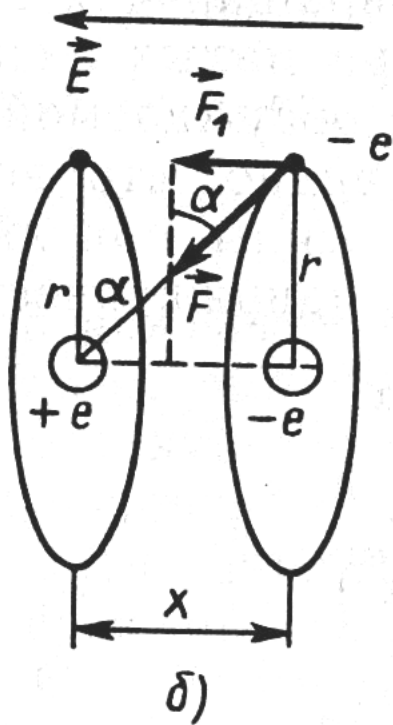
В неполярных диэлектриках диэлектрическая проницаемость практически не зависит от частоты внешнего поля. Это связано с тем, что частота вращения электронов на орбитах велика $\sim 10^{15} - 10^{16}$ Гц.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для неполярных диэлектриков



а)

Водородоподобный атом:
 а – в отсутствие внешнего поля, б – во внешнем электрическом поле
 x – смещение



б)

Под действием электрического поля электронная оболочка сместится на некоторое расстояние, т. е. сместится геометрический центр отрицательного заряда.

Атом находится в равновесии, если

$$eE = kx$$

Смещение центров зарядов приводит к образованию электрического дипольного момента $P = ex$.

С учетом того, что при равновесии $x = \frac{eE}{k}$

$$P = \frac{e^2}{k} E$$

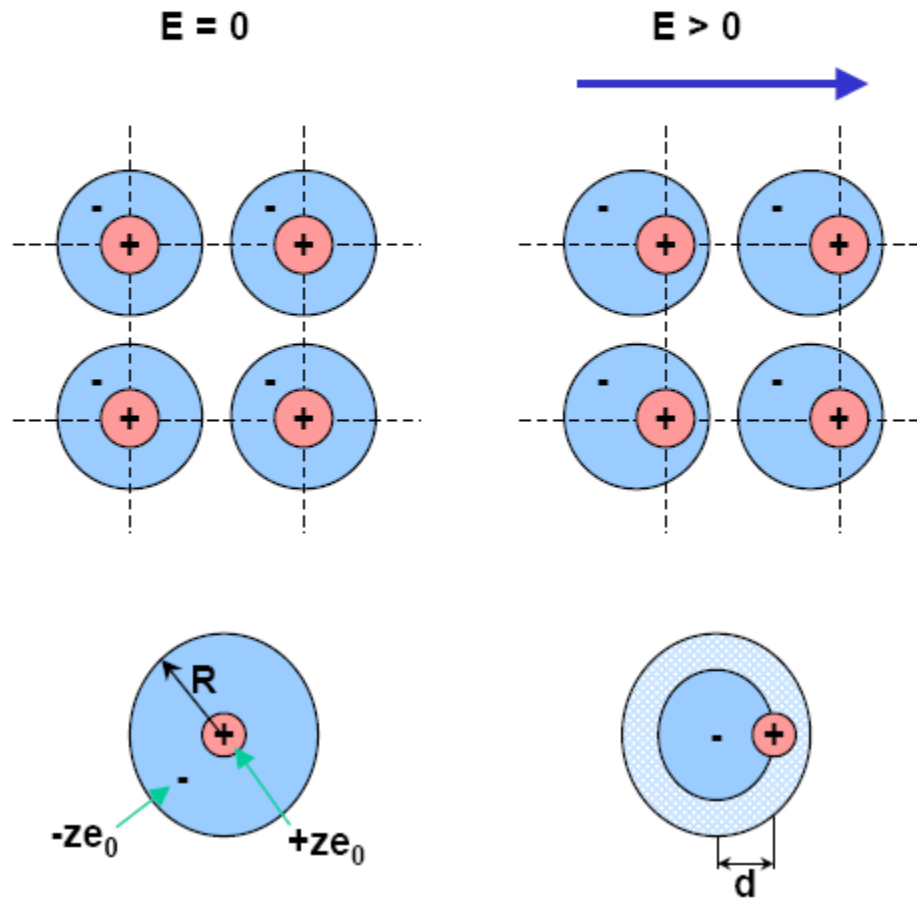
Электронной поляризуемость $\alpha_e = e^2 / k$

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$$

r – радиус атома

Dielectrics

Electronic Polarization



Electronic polarization results from the displacement of the center of the negative charged electron cloud ($-ze_0$) relative to the positive nucleus ($+ze_0$) by an electric field

➔ charge displacement $|d|$

• induced dipole:

$$p = z \cdot e_0 \cdot d = \underbrace{4\pi\epsilon_0 \cdot R^3}_{\text{polarizability}} \cdot E = \alpha_{el} \cdot E$$

• electric susceptibility:

$$\chi_{el} = \frac{n \cdot \alpha_{el}}{\epsilon_0} = 4\pi \cdot n \cdot R^3 \quad \text{i.e.}$$

$$\chi_{el} = \sum_i 4\pi \cdot n_i \cdot R_i^3$$

n : density of atoms / molecules

Dielectrics

Electronic Polarization: Susceptibility of Gases

gas (1 bar, 20 °C)		$\chi \cdot 10^{-5}$
inert gases	helium (He)	6,88
	neon (Ne)	13
	argon (Ar)	55
	krypton (Kr)	77
	xenon (Xe)	124
molecules	hydrogen (H ₂)	26
	oxygen (O ₂)	52
	nitrogen (N ₂)	58
	carbon dioxide (CO ₂)	98
	SF ₆	205

Время установления этой поляризации 10^{-16} – 10^{-17} с. Частота колебаний видимого света 10^{15} Гц. Поэтому под действием на диэлектрик видимого света происходит поляризация электронного упругого смещения.

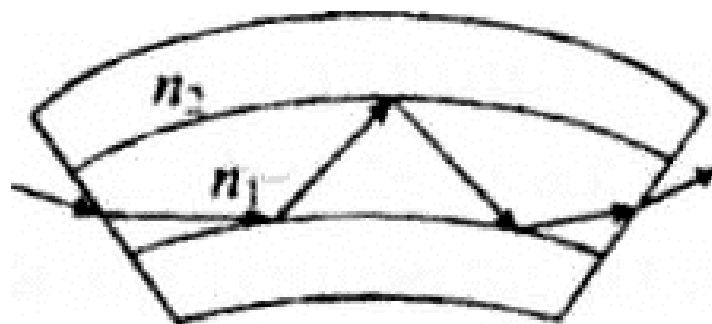
Поляризация электронного упругого смещения определяет оптические свойства диэлектрика.

Свет легче проходит там, где слабее поляризация электронного упругого смещения.

Под действием электрического поля может изменяться расстояние между атомами и молекулами. При этом изменяется коэффициент преломления. Соответствующий эффект называется **электрооптическим**.

В некоторых диэлектриках коэффициенты преломления и поглощения света могут изменяться под действием самого света. Если это изменение происходит по-разному для различных частей спектра, то наблюдается окраска проходящего света – **фотохромный эффект**.

Одним из важнейших применений электронного упругого смещения является создание на его основе **волоконной оптики**.



Распространение света вдоль стекловолокна при полном внутреннем отражении

Если между коэффициентами преломления выполняется соотношение $n_1 < n_2$, то при некотором угле распространения света получается **полное внутреннее отражение**.

Если распространяется несколько лучей, то каждый луч несет определенную информацию, которая распространяется вдоль волокна на большое расстояние.

Ионная поляризация.

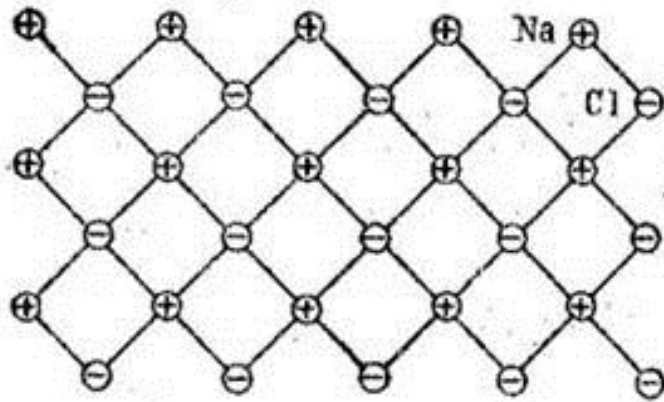
Ионная поляризация наблюдается в веществах с ионной химической связью и проявляется в смещении друг относительно друга упруго связанных разноименно заряженных ионов на расстояния **меньше периода кристаллической решетки**

Время установления ионной поляризации $10^{-12} - 10^{-13}$ с

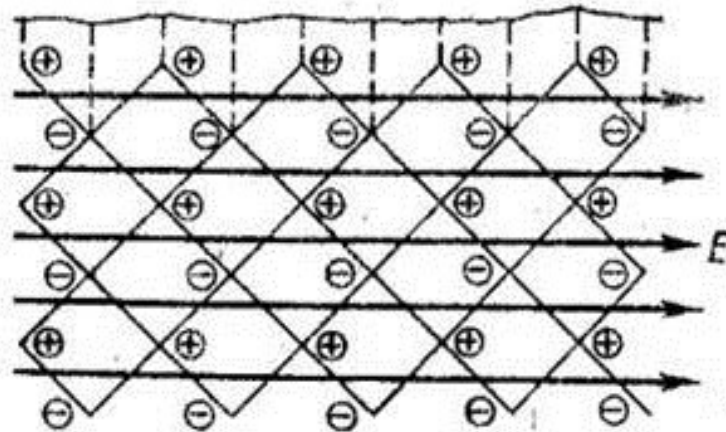
Соотношение $\epsilon \approx n^2$ для веществ с ионной поляризацией не соблюдается. Например, для каменной соли $\nu = 1,54$; $n^2 = 2,22$ и $\epsilon = 4,8$; для рутила TiO_2 : $n = 2,7$, $n^2 = 7,3$, $\epsilon = 114$.

У большинства ионных диэлектриков с ростом температуры ϵ увеличивается, так как при этом уменьшается коэффициент упругой связи между ионами и расстояние между ними увеличивается при тепловом расширении материала.

Если диэлектрик характеризуется не только электронной, но и ионной поляризацией, то общая поляризуемость (деформационная) будет равна сумме электронной и ионной поляризуемости $\alpha = \alpha_e + \alpha_u$.



a



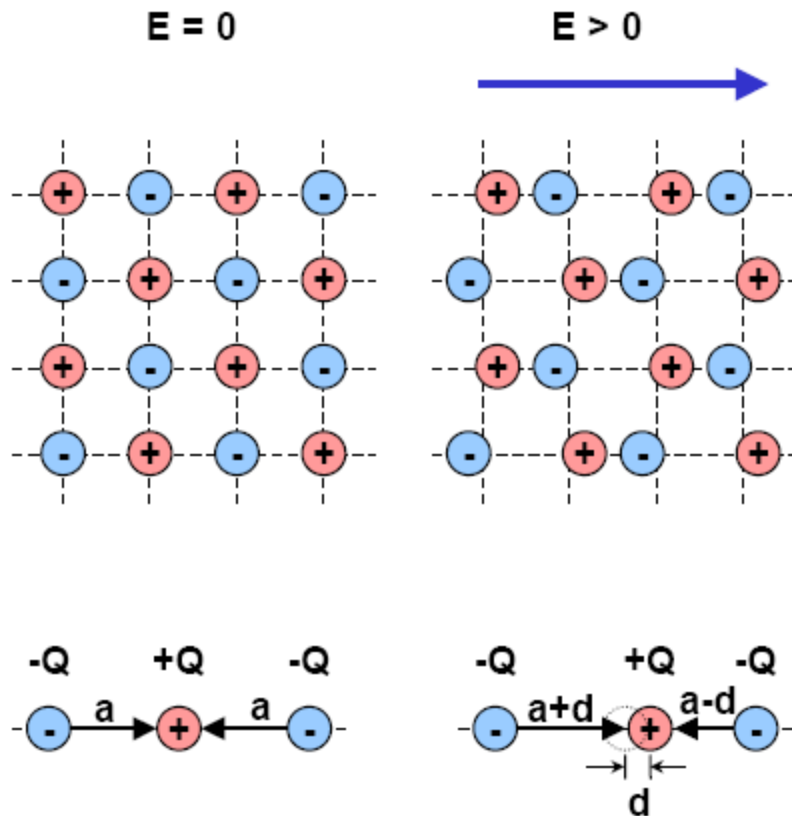
б

Идеализированная схема расположения ионов каменной соли: а — в узлах решетки в отсутствие электрического поля, б — смещенные из узлов на небольшие расстояния при воздействии поля

Идеализированная схема расположения ионов каменной соли: а – в узлах решетки в отсутствие электрического поля, б – смещенные из узлов на небольшие расстояния при воздействии поля.

Dielectrics

Ionic Polarization



Ionic polarization results from the displacement of cations (+Q) and anions (-Q) in an ionic crystal

→ charge displacement |d|

• induced dipole:

$$p = \frac{Q}{2} \cdot (a + d - (a - d)) = Qd$$

$$k \cdot d = Q \cdot E$$

$$p = \frac{Q^2}{k} \cdot E = \alpha_{\text{ion}} \cdot E$$

polarizability

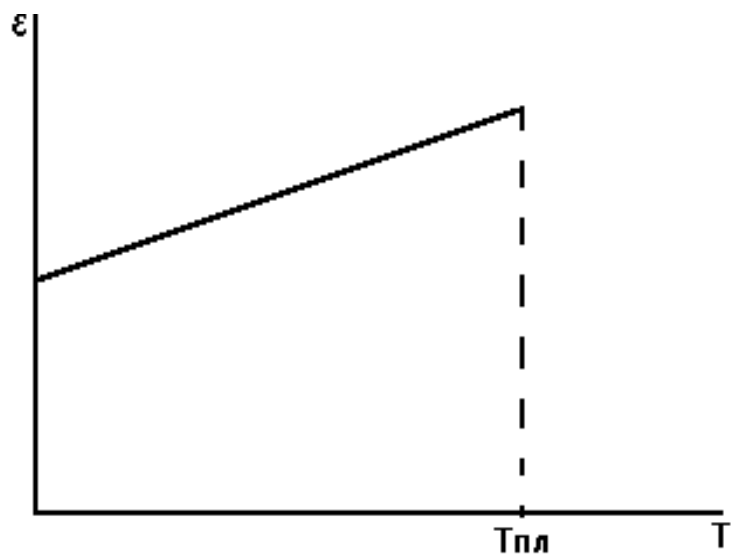
k_i describes the reverse force of crystal lattice
 k_i depends on lattice parameters (distance between ions, crystal structure, binding energy ...)

• electric susceptibility:

$$\chi_{\text{ion}} = \frac{n \cdot Q^2}{\epsilon_0 k} \quad \text{i.e.} \quad \chi_{\text{ion}} = \sum_i \frac{n_i \cdot Q_i^2}{\epsilon_0 k_i}$$

Q: ion charge, N: density of atoms/molecules

Повышение температуры увеличивает межатомные расстояния, вследствие чего связь между отдельными ионами ослабляется, и облегчается взаимное смещение ионов под действием внешнего электрического поля. Поэтому при повышении температуры диэлектрическая проницаемость ионных кристаллов возрастает

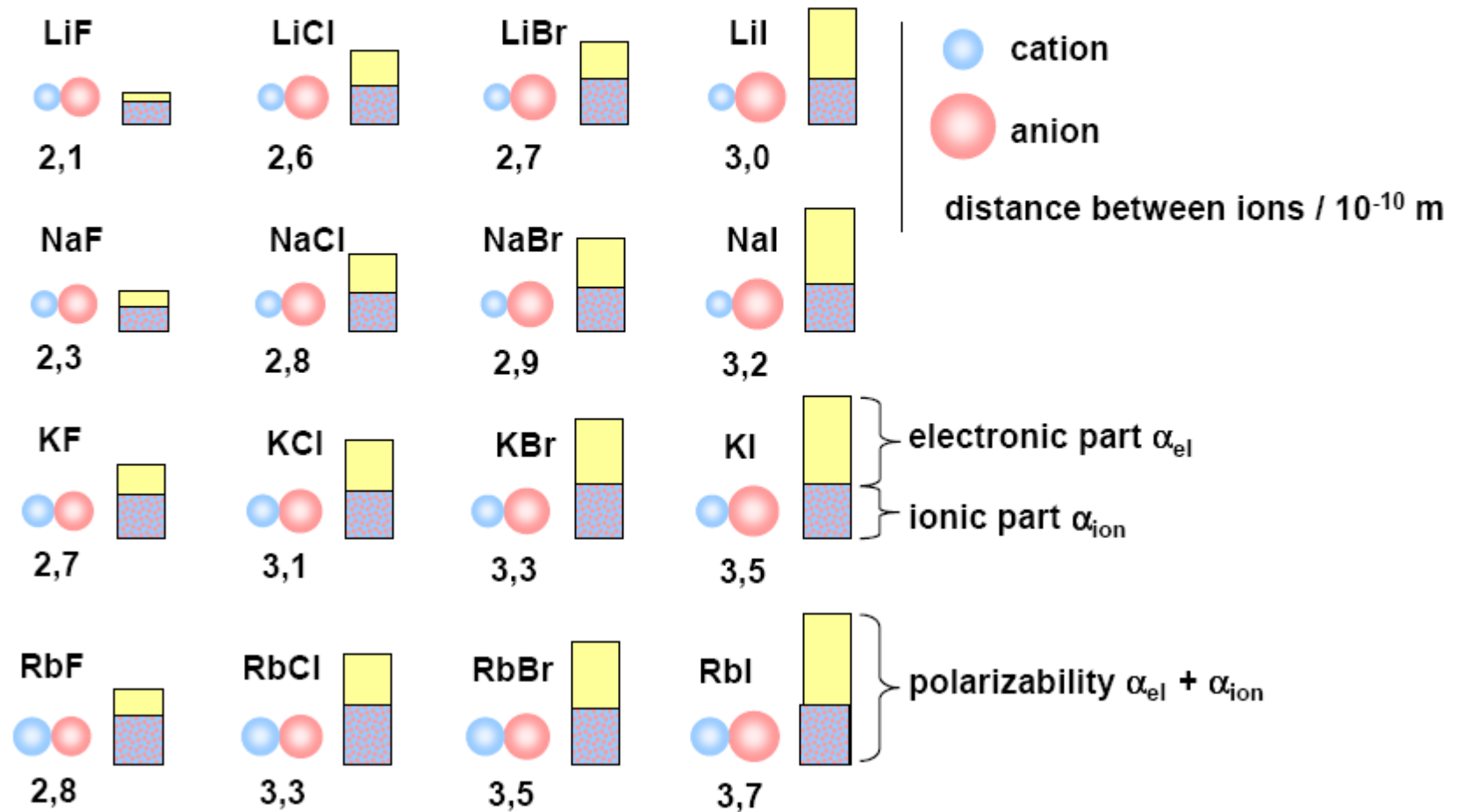


Время установления этого механизма поляризации сравнимо с периодом оптических колебаний ионов в кристаллической решетке и составляет 10^{-12} - 10^{-13} с. Поэтому до частот 10^{12} - 10^{13} Гц диэлектрическая проницаемость веществ с ионной связью не зависит от частоты внешнего поля.

Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для ионных кристаллов.

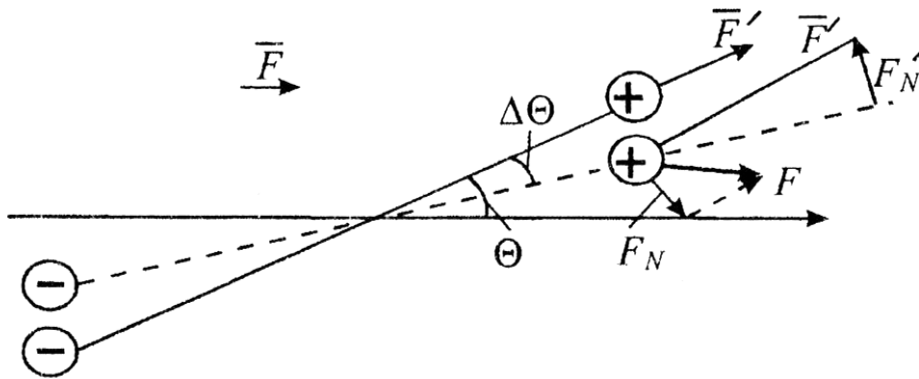
Dielectrics

Ionic and Total Polarizability of Halides



Дипольно-упругая поляризация

Дипольно-упругая поляризация происходит, когда диполи прочно закреплены.



К определению поляризуемости
дипольно-упругого смещения

так как $\Delta\Theta < \Theta$, то $\mu_{\text{возвр}} = qlE' \sin \Delta\Theta$

$$E' = E \frac{\sin \Theta}{\sin \Delta\Theta}$$

Потенциальная энергия диполя в поле E

$$W = -\mu E \cos(\mu, E) = -\mu E.$$

Поворот диполя происходит до тех пор, пока поворачивающий момент $\mu_{\text{вр}}$ не станет равным возвращающему $\mu_{\text{возвр}}$:

$$\mu_{\text{вр}} = qlE \sin(\Theta - \Delta\Theta) \approx ql \sin \Theta = -\mu E \sin \Theta$$

Индукцированный момент

$$\mu_u = -\mu[-\cos\Theta + \cos(\Theta - \Delta\Theta)] \approx \mu \sin\Theta \sin\Delta\Theta = \mu \frac{E}{E'} \sin^2\Theta \frac{\mu}{\mu} = \frac{\mu^2}{|W|} E \sin^2\Theta$$

где W – потенциальная энергия диполя в полярном диэлектрике

Поляризованность $P = \frac{2}{3} n \mu_u \approx \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{|W|} E = n \alpha E$

Отсюда $\alpha = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{|W|}$

В газах и жидкостях, а также в некоторых кристаллических диэлектриках полярные молекулы разориентированы за счет теплового движения, так что результирующая поляризация равна нулю. Под действием внешнего поля устанавливается некоторая преимущественная ориентация диполей в направлении поля. Поскольку ориентация диполей в этом случае зависит от теплового движения, механизм поляризации получил название тепловой дипольной поляризации.

Поляризация ядерного упругого смещения

Имеет место в сложных газовых молекулах

Кроме поляризации электронного упругого смещения происходит смещение ядер в пределах упругих сил. Эта поляризация ядерного упругого смещения дает очень малый вклад в ϵ обычно не учитывается.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ (ЗАМЕДЛЕННЫЕ) ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Релаксационные (замедленные) виды поляризации - проявляются в газах, жидкостях и твердых диэлектриках в том случае, если они состоят из полярных молекул, диполей или молекул, имеющих отдельные радикалы или части (сегменты), обладающие собственными электрическими моментами:

- **дипольная;**
- **дипольно - релаксационная;**
- **дипольно - радикальная.**

В твердых телах возможны также различные разновидности релаксационных поляризаций, связанные, главным образом, с химическим составом, структурой и типом дефектов поляризации:

- **электронно - релаксационная;**
- **ионно - релаксационная;**
- **миграционная;**
- **спонтанная.**

Релаксационные поляризации происходят не мгновенно, а с рассеянием (потерями) энергии приложенного электрического поля, с выделением тепла в материале. Замедленные поляризации обусловлены слабо связанными частицами (зарядами). Слабо связанные частицы имеют несколько положений равновесия, в которых они в отсутствие электрического поля могут находиться равновероятно.

Переход слабо связанных частиц из одного равновесного положения в другое осуществляется под действием флуктуации теплового движения. Слабо связанная частица какое-то время колеблется около положения равновесия, затем под действием флуктуации скачком меняет это положение равновесия на другое. Время нахождения частицы в определенном положении равновесия зависит от высоты потенциального барьера между данными положениями равновесия. Смещение слабо связанных частиц происходит на гораздо большие расстояния, чем смещение упруго связанных частиц (зарядов).

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Важным отличием тепловой поляризации от упругой является сильная зависимость поляризуемости от температуры

При тепловом характере поляризации индуцированный внешним полем дипольный момент определяется не только напряженностью электрического поля, но и интенсивностью теплового движения частиц, участвующих в поляризации.

Приложение внешнего электрического поля к диэлектрику, находящемуся в состоянии термодинамического равновесия, приводит к определенной перестройке системы диэлектрика. В результате этого через некоторое время, называемое **временем релаксации**, устанавливается новое поляризованное равновесное состояние.

Уменьшение поляризации со временем описывается выражением

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

τ — время, в течение которого поляризация уменьшается в e раз по сравнению с начальной величиной.

Ионно-релаксационная поляризация

Слабо связанные ионы вещества под действием приложенного электрического поля среди хаотических тепловых перебросов получают избыточные перебросы в направлении поля, и смещаются на расстояния, существенно превышающие величину смещения ионов при упругой ионной поляризации (превышающие постоянную кристаллической решетки).

После исчезновения внешнего поля ионы постепенно возвращаются к центрам равновесия. При этом наблюдается необратимое рассеяние энергии в виде тепла. Поляризация этого типа наблюдается при низких частотах.

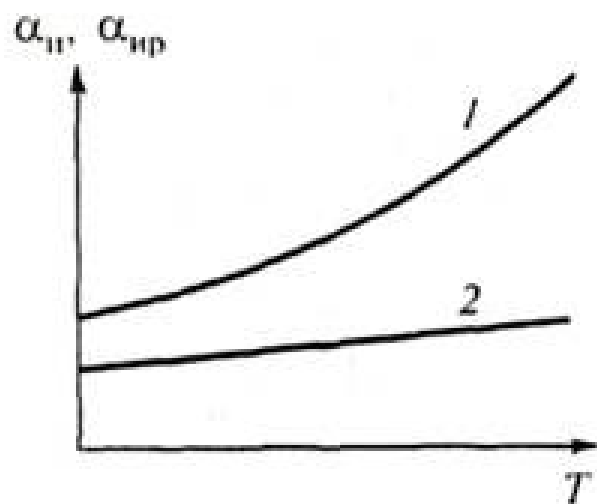
Поляризуемость $\alpha_{ир}$, присущая этому виду поляризации, в первом приближении равна

$$\alpha_{ир} = q^2 \Delta^2 / 12kT$$

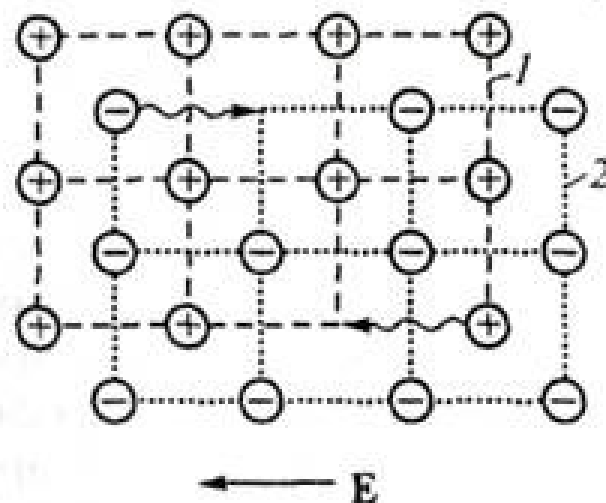
где q — заряд иона; Δ — расстояние, на которое в среднем перемещаются ионы.

Ионно-релаксационная поляризация проявляется в диапазоне частот от постоянного напряжения до 10^6 — 10^{10} Гц.

С увеличением температуры ионно-релаксационная поляризуемость $\alpha_{ир}$ нелинейно возрастает в результате ослабления связи между ионами и, главным образом, увеличения числа ионов, участвующих в этом виде поляризации



а)

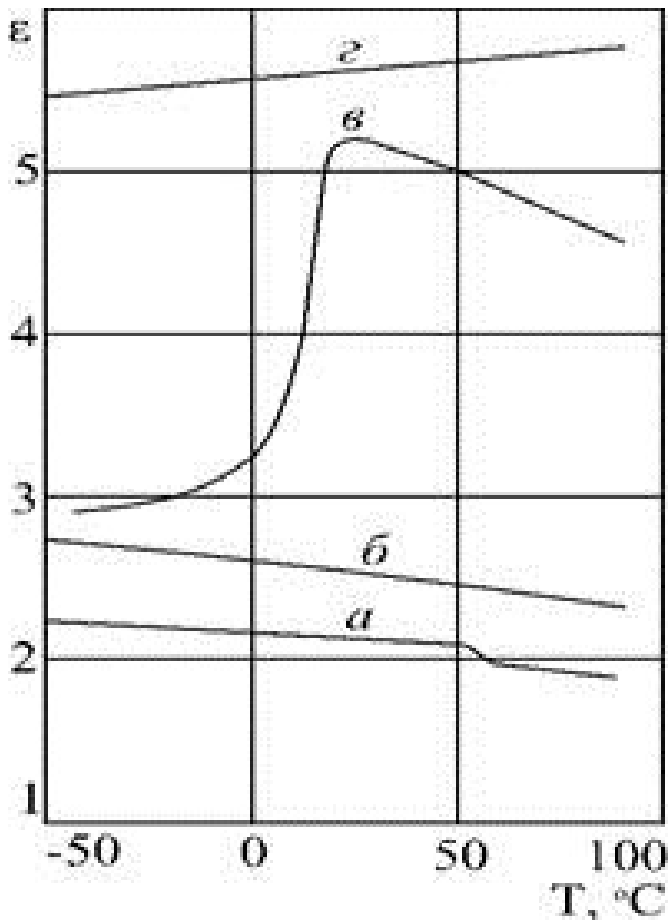


б)

Рис. 2.11. а) зависимость $\alpha_{ир}$ (1) и $\alpha_{и}$ (2) от температуры, б) Схематическое изображение ионно-релаксационной поляризации на примере CsCl:

- 1 — подрешетка ионов цезия Cs⁺,
- 2 — подрешетка ионов хлора Cl⁻

Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от температуры T для различных диэлектриков: а – парафин; б – полистирол (электронная поляризация); в – хлорированный дифенил (дипольно-релаксационная поляризация); г – хлористый натрий (ионная поляризация)



При этом виде поляризации

$$\Delta W = qE\alpha / 2$$

$$\Delta n = \frac{nqE\alpha}{12kT} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Ионно-релаксационная поляризация преобладает в веществах с выраженной нерегулярностью структуры: стеклах (щелочных), ситаллах и диэлектрической керамике.

Время релаксации 10^{-4} - 10^{-6} с.

Дипольно-релаксационная (ориентационная) поляризация

Проявляется в появлении некоторой упорядоченности в расположении полярных молекул, совершающих хаотические тепловые движения под действием электрического поля.

Релаксационная поляризованность при дипольно-релаксационной поляризации после приложения поля к диэлектрику нарастает во времени до установления значения P_0 согласно выражению

$$P(t) = P_0[1 - e^{-t/\tau}]$$

где $P(t)$ - поляризованность в момент времени t , а после снятия внешнего поля уменьшается по закону

$$P(t) = P_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

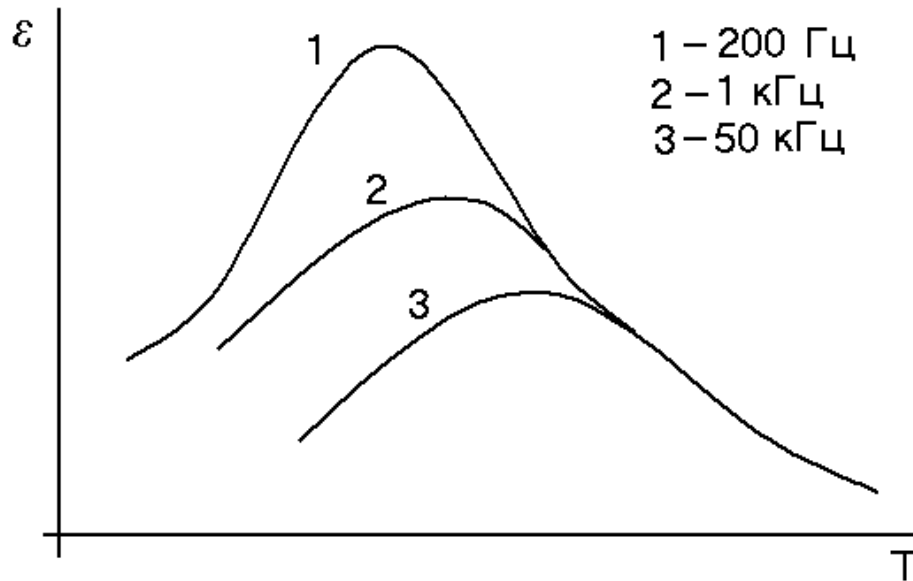
τ – время релаксации - время, за которое поляризация уменьшается в "е" раз, т. е. приблизительно в 2,7 раза (е – основание натуральных логарифмов).

Для полярных диэлектриков величина поляризуемости $\alpha = \alpha_s + \alpha_{dp}$.

Дипольно - релаксационная поляризуемость может быть определена по формуле

$$\alpha_{dp} = \mu^2 / 3kT$$

где μ - электрический дипольный момент, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.



Зависимость ϵ от температуры для полярной жидкости

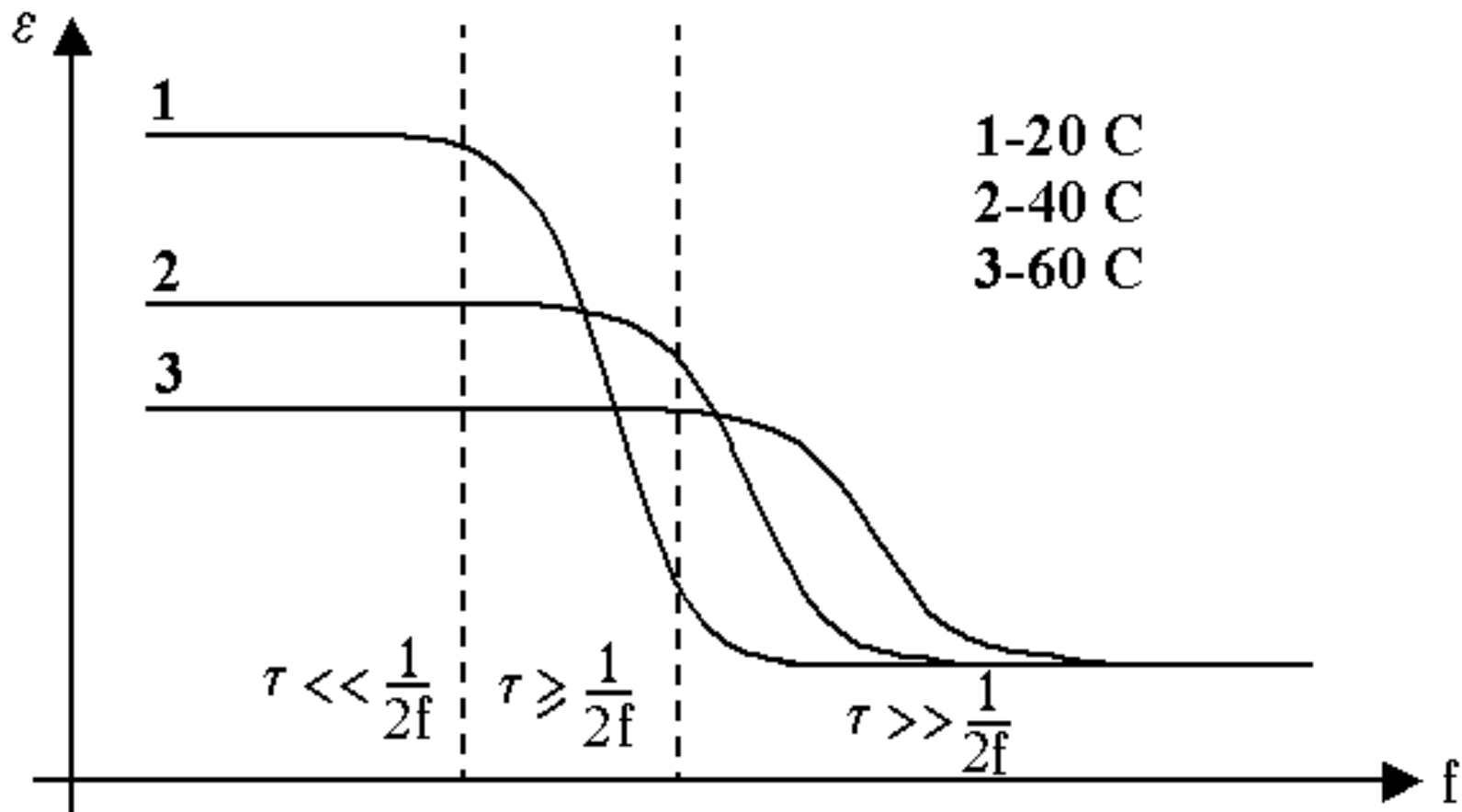
Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для полярных диэлектриков

С увеличением частоты в области низких частот ϵ полярных диэлектриков остается постоянной до тех пор, пока время релаксации дипольных молекул остается меньше полупериода электрического поля ($1/2f$), т. е. за это время диполи успевают полностью упорядочиться в направлении поля.

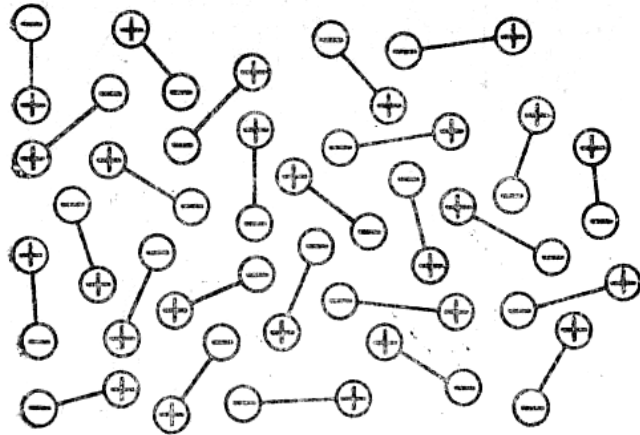
При дальнейшем росте частоты, когда время полупериода становится меньше времени релаксации, которое от частоты не зависит, ϵ начинает уменьшаться вплоть до значений, определяемых электронной поляризацией.

Следовательно, на высоких частотах дипольная поляризация отсутствует ($\tau \ll 1/2f$), так как диполи не успевают следовать за электрическим полем. Область уменьшения ϵ в ее частотной зависимости называется **дисперсией диэлектрической проницаемости**

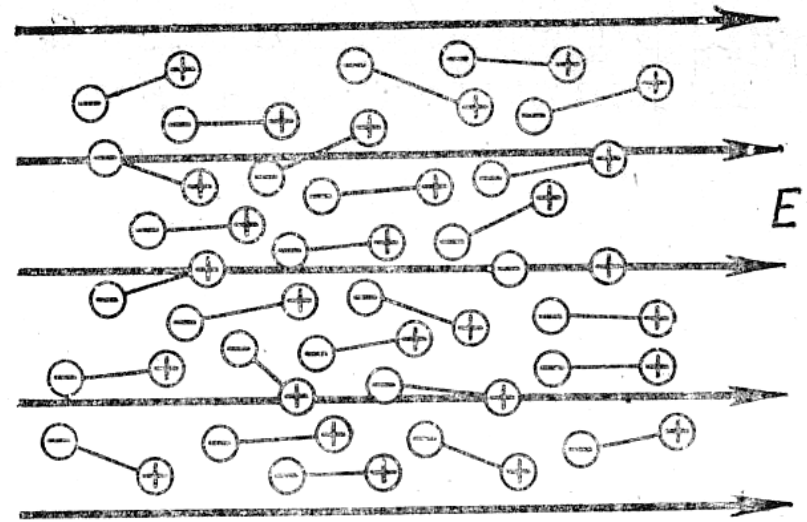
Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для полярных диэлектриков



Примерное расположение дипольных молекул в отсутствие электрического поля (А) и при его воздействии на диэлектрик (б).



а)



б)

Дипольно-релаксационная поляризация возможна, если молекулярные силы не мешают диполям ориентироваться вдоль электрического поля. С увеличением температуры молекулярные силы ослабевают, что должно усиливать дипольно-релаксационную поляризацию. Однако в то же время возрастает энергия теплового движения молекул, что уменьшает ориентирующее влияние поля. Поэтому температурное изменение диэлектрической проницаемости при дипольно-релаксационной поляризации характеризуется наличием максимума

После снятия электрического поля ориентация частиц постепенно ослабевает. Математически такой процесс выражают формулой, отражающей зависимость дипольной составляющей поляризованности диэлектрика от времени:

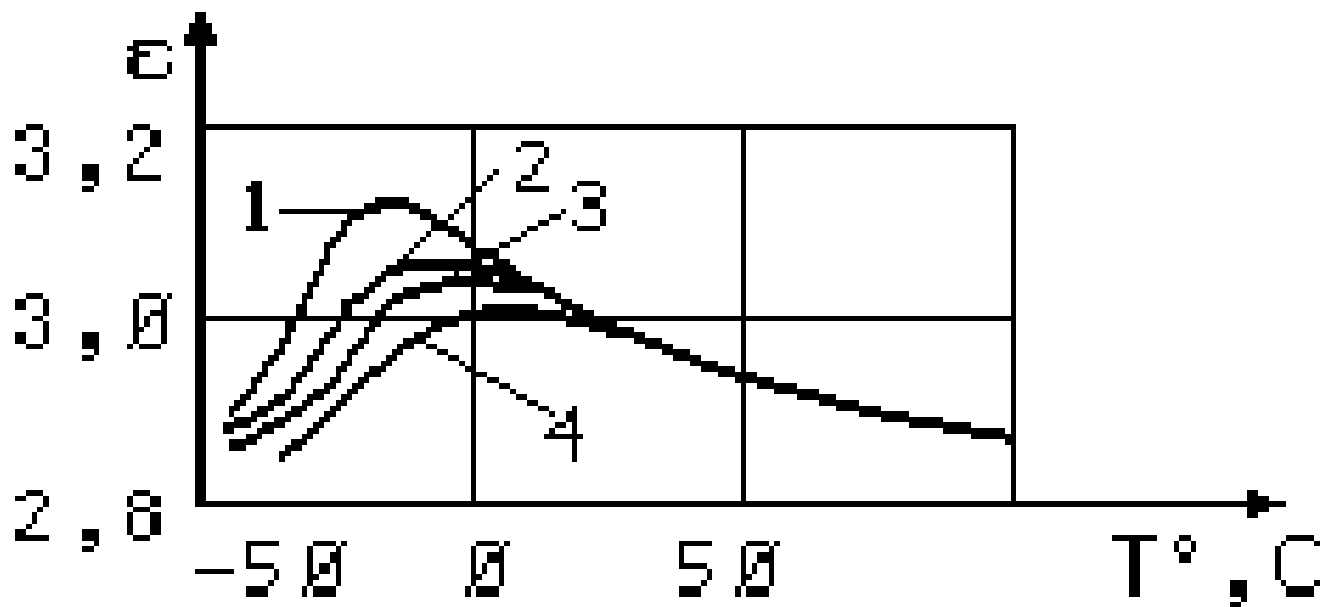
$$P_{др}(t) = P_{др}(0) \exp(-t/\tau_0)$$

где t – время, прошедшее после снятия поля, τ_0 – постоянная времени (время релаксации).

Время релаксации сильно зависит от температуры. Чем выше температура, тем меньше силы молекулярного сопротивления повороту диполей в вязкой среде, тем меньше время релаксации.

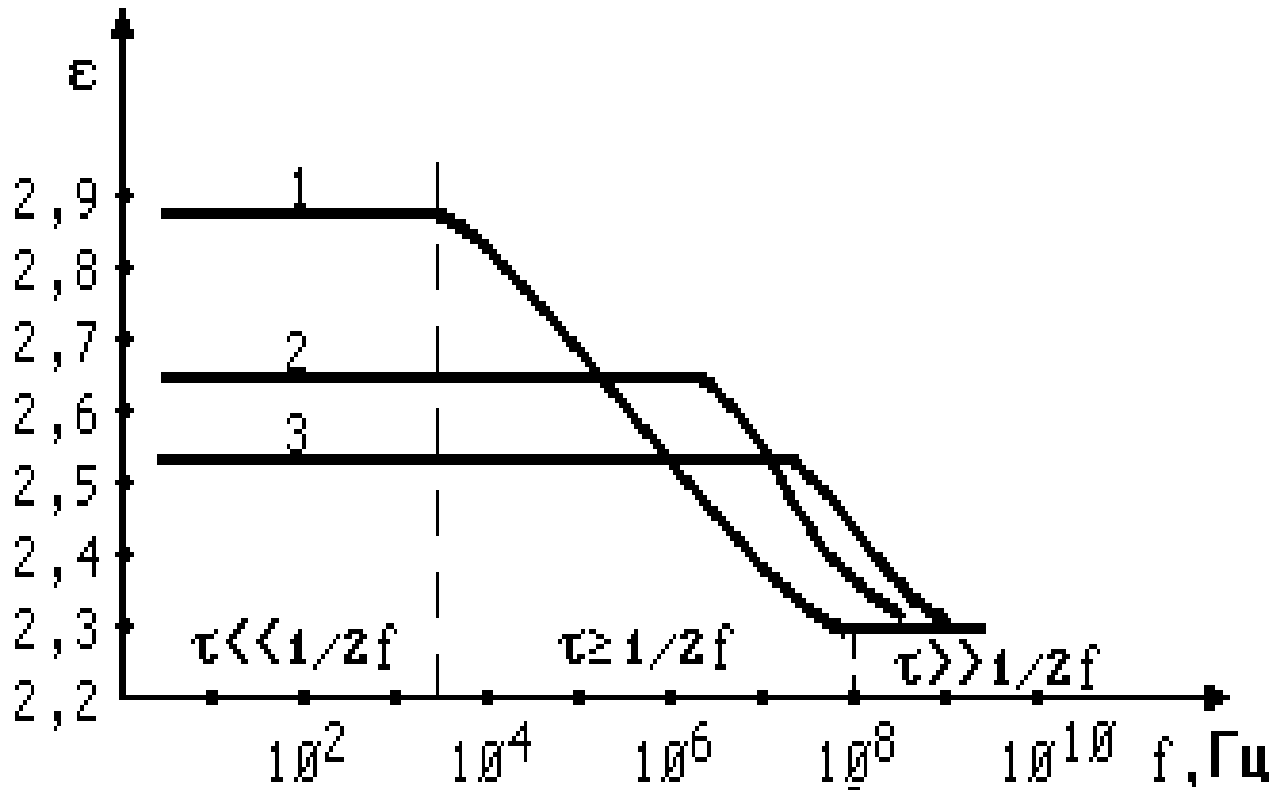
При низких температурах время релаксации дипольных молекул велико из-за высокой вязкости полярного диэлектрика и малой тепловой подвижности молекул. По **Дебаю** для жидкости, состоящей из сферических молекул радиуса " a " с вязкостью η время релаксации определяется по формуле

$$\tau = 4\pi\eta a^3 / kT$$



Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры полифенилсилоксановой жидкости (полярной) при различных частотах: **1 - 200 Гц, 2 - 1 КГц, 3 - 50 КГц, 4 - 1,5 МГц**

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для жидкого полярного диэлектрика при различных температурах



С увеличением частоты в области низких частот диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков остается постоянной до тех пор, пока время релаксации дипольных молекул остается меньше полупериода электрического поля ($f/2$), т.е. за это время диполи успевают полностью упорядочиться в направлении поля.

При дальнейшем росте частоты, когда время полупериода становится меньше времени релаксации, которое от частоты не зависит, диэлектрическая проницаемость начинает уменьшаться вплоть до значений, определяемых электронной поляризацией. Следовательно, на высоких частотах дипольная поляризация отсутствует ($\tau \ll 1/2f$), т.к. диполи не успевают следовать за электрическим полем. Область уменьшения диэлектрической проницаемости в ее частотной зависимости называется дисперсией диэлектрической проницаемости.

В диэлектриках сложной структуры при наличии в них нескольких физических механизмов поляризации, например, за счет различных полярных групп молекул или нескольких компонентов смешанного диэлектрика и т.п. с различными временами релаксации, в зависимости диэлектрической проницаемости от частоты может наблюдаться несколько областей дисперсии.

Ионно-релаксационная поляризация

Релаксационная поляризация также может быть связанной с перебросом из одного равновесного положения в другое слабосвязанных ионов или полярных групп. Типичными примерами являются переброс щелочных ионов (Na^+ , K^+) из одного положения в другое в стеклах и переброс гидроксильных групп (OH^-) в целлюлозе.

Дипольно-сегментальная поляризация

Обусловлена подвижностью сегментов — отрезков молекулярных цепей, состоящих из десятков и даже сотен и тысяч химических звеньев, и заключается в создании электрическим полем некоторой упорядоченности в положении сегментов, непрерывно совершающих хаотическое тепловое движение.

Этот вид поляризации наблюдается при температурах выше температуры стеклования T_c в полимерах как полярных, так и неполярных; у последних — в результате наличия дефектов в молекулярных цепях (карбонильных групп, ответвлений цепей и т.п.).

Дипольно-групповая поляризация

Наблюдается в полярных полимерах и обусловлена ориентацией полярных групп и боковых ответвлений молекулярных цепей под действием приложенного напряжения.

Под полярными группами понимают атомы или группы атомов: — С1, - F, -ОН, >СО, -СОН, -СООН, -NH₂ , -NO₂, -О-О- и т.п., имеющие неуравновешенную ковалентную полярную связь и вызывающие возникновение дипольного момента в макромолекулах полимеров.

Время релаксации t полярных групп и боковых ответвлений меньше t сегментов, поэтому они сохраняют подвижность при температурах, ниже температуры стеклования T_g , когда сегментальное движение отсутствует.

В результате меньшего значения t дипольно-групповая поляризация проявляется при более высоких частотах, чем дипольно-сегментальная, поэтому эти виды поляризации иногда называют соответственно высокочастотной и низкочастотной.

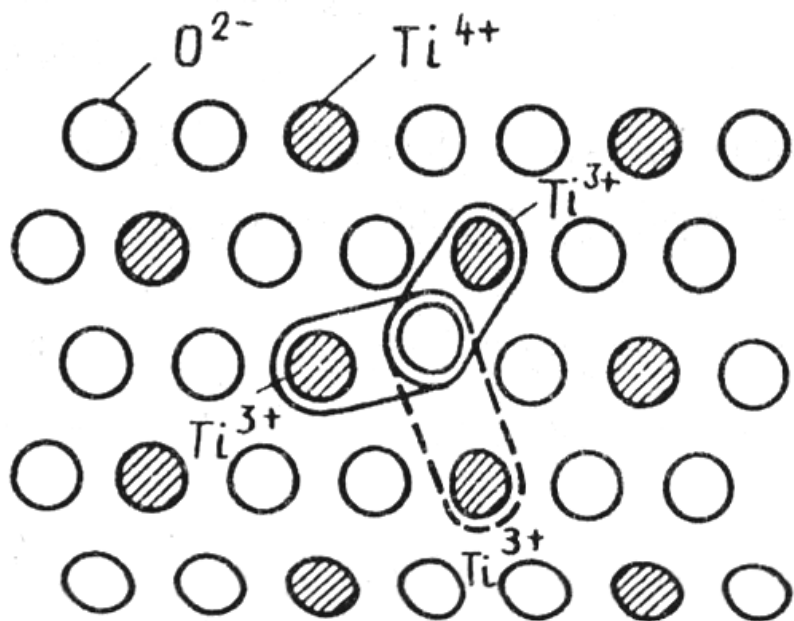
Электронно-релаксационная поляризация

Возникает за счет возбужденных тепловой энергией избыточных «дефектных» электронов или дырок.

В окрестности дефектов твердой структуры могут находиться слабосвязанные электроны (дырки), которые могут находиться в нескольких устойчивых состояниях. В отсутствие поля эти состояния, занятые электронами, уравниваются друг друга, и поляризация отсутствует. При наличии поля создается преимущественное заполнение ловушек.

Большое время релаксации (10^{-2} – 10^{-7} с при 300 К) указывает на поляронный характер перемещения электронов.

Избыточное число анионных вакансий создается в поликристаллах при высокотемпературном обжиге, а также при рентгенизации диэлектрика, когда анионные вакансии захватывают электроны и образуются так называемые F-центры.



Двухмерная модель структуры TiO_2 с анионной вакансией

В одном из узлов отсутствует ион кислорода O^{2-} . Компенсация заряда отсутствующего иона осуществляется за счет 3-х ближайших ионов титана (в трехмерном случае таких ионов шесть).

Они становятся трехвалентными, т. е. содержат на внешней оболочке по одному слабосвязанному электрону. Предполагается, что под действием тепловых флуктуации два электрона перескакивают между ближайшими к вакансии ионами титана

Приложение электрического поля приводит к тому, что перескоки становятся в значительной степени согласованными. При этом появляется преимущественная направленность перескоков и, таким образом, появляется результирующий дипольный момент.

Время релаксации электронной тепловой поляризации достаточно велико - $10^7 - 10^{-2}$ с.

Миграционная поляризация

Наблюдается в неоднородных диэлектриках, имеющих проводящие и полупроводящие включения, слои с различной проводимостью и т.п.

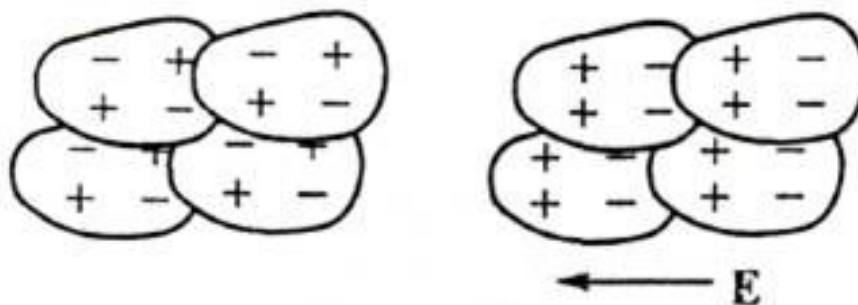
При внесении неоднородных диэлектриков в электрическое поле свободные заряды смещаются и концентрируются на граничных слоях включений, в приэлектродных слоях и т.д., образуя пространственные заряды, поле которых внешне проявляет себя как "дополнительный" механизм поляризации.

При наличии миграционной поляризации диэлектрическая проницаемость диэлектриков на низких частотах, имеющая повышенные значения, с увеличением частоты резко уменьшается по закону, близкому к гиперболическому.

У миграционной поляризуемости α_m время релаксации t довольно большое, поэтому соответствующая ей поляризация проявляется на весьма низких частотах (до 0,5 кГц) и вызывает у материала увеличение диэлектрической проницаемости.

С уменьшением частоты напряжения, а также с увеличением температуры α_M возрастает.

Увлажнение диэлектрика приводит к существенному возрастанию его емкости на низких частотах (например, 2 Гц) в результате возникновения и роста миграционной поляризации.

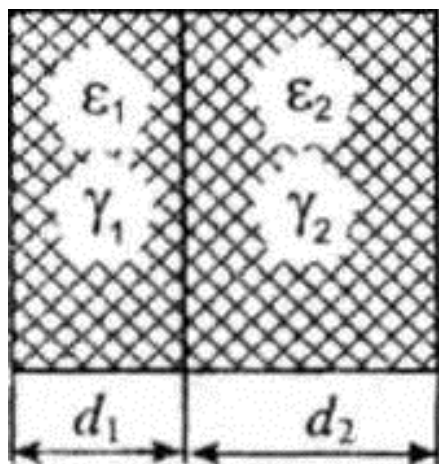


Модель миграционной поляризации

Эта поляризация отключается при наиболее низких частотах и связана со значительным рассеянием электрической энергии.

В зависимости от структуры твердого диэлектрика могут быть различные виды миграционной поляризации: **межслоевая** и **высоковольтная** поляризации.

Межслоевая поляризация



Двухслойный
диэлектрик

Импульсный режим (включение).

При этом индукции $D_1 = D_2$, $D_1 = \varepsilon_1 E_1$ и $D_2 = \varepsilon_2 E_2$, то есть

$$\frac{E_{1и}}{E_{2и}} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}.$$

Общее напряжение, приложенное к обоим слоям

$$U_0 = E_1 d_1 + E_2 d_2$$

При этом
$$U_0 = E_1 \left(d_1 + \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} d_2 \right)$$

Отсюда
$$E_{1и} = \frac{U_0 \varepsilon_2}{\varepsilon_2 d_1 + \varepsilon_1 d_2}.$$

Межслоевая поляризация

Статический режим

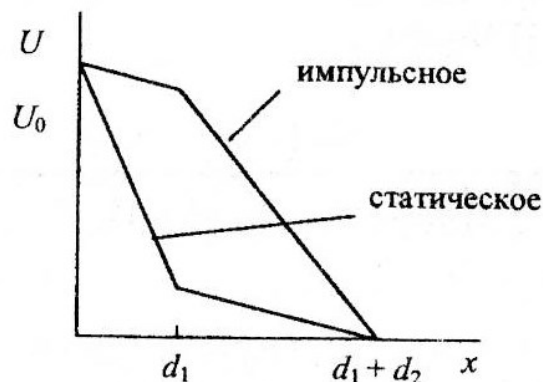
При этом режиме плотности тока $j_1=j_2$. $j_1=\gamma_1 E_1$ и $j_2=\gamma_2 E_2$; $\frac{E_{1c}}{E_{2c}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$.

Учитывая выражение для полного напряжения, получаем

$$E_{1c} = \frac{U_0 \gamma_2}{\gamma_2 d_1 + \gamma_1 d_2}$$

Обычно $\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \neq \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$.

При это распределение напряжения в постоянном (статическом) и импульсном режимах различно. Из-за этого происходит переходный процесс.



Распределение напряжения в двухслойном диэлектрике

Переходный процесс.

При этом выполняется условие: полные плотности тока (активный и импульсный) в слоях равны, то есть

$$j_{1п} = j_{2п}, j_{п} = j_a + j_c.$$

Емкостной ток $i_c = C \frac{dU}{dt} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \frac{dU}{dt}$; $j_c = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} \frac{dU}{dt}$;

$$j_{1n} = \gamma_1 E_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = j_{2n} = \gamma_2 E_2 + \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{dE_2}{dt}$$

Так как $E_2 = \frac{U - E_1 d_1}{d_2}$ то

$$\gamma_1 E_1 + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1}{d} \frac{dE_1}{dt} = j_{2n} = \gamma_2 \frac{U - E_1 d_1}{d_2} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2}{d} \frac{d_1}{d_2} \left(- \frac{dE_1}{dt} \right)$$

Отсюда
$$\frac{dE_1}{dt} + E_1 \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} = \frac{U \gamma_2}{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}$$

$$E_1 = A + B e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{где} \quad \tau = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

$$\text{При } t = \infty \quad E_1 = A = E_{1c} = \frac{U\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

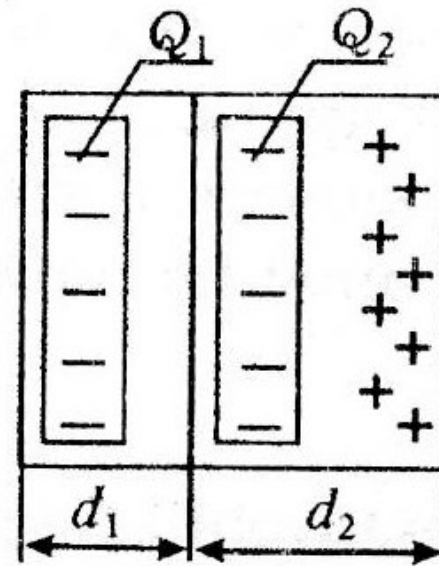
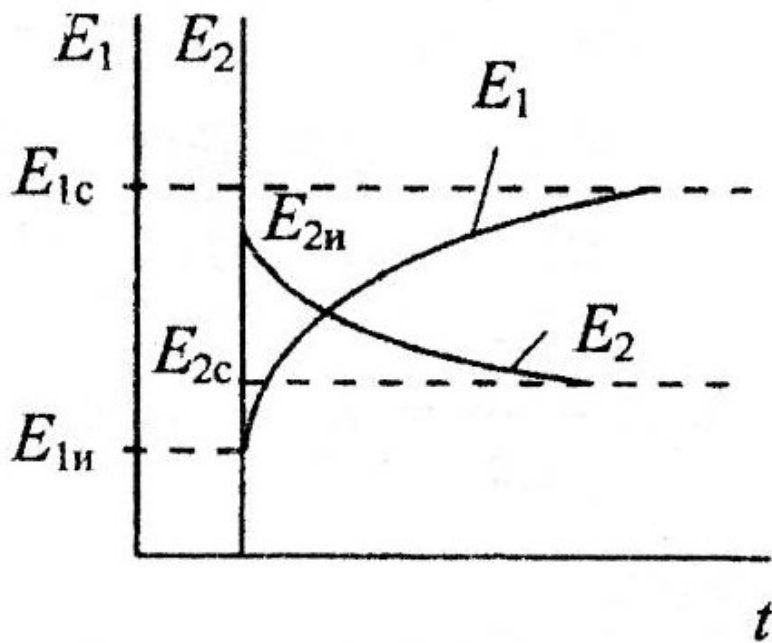
$$\text{При } t = 0 \quad E_1 = E_{1н} = \frac{U\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} + B = \frac{U\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}$$

$$\text{Тогда } B = U \frac{d_2(\varepsilon_2\gamma_1 - \varepsilon_1\gamma_2)}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)}$$

Окончательно получаем:

$$E_1 = U \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} + \frac{d_2(\varepsilon_2\gamma_1 - \varepsilon_1\gamma_2)}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)} e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

$$E_2 = U \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1} + \frac{d_1(\varepsilon_2\gamma_1 - \varepsilon_1\gamma_2)}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)} e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$



Изменение во времени поля в первом и втором слоях двухслойного диэлектрика

Заряды в двухслойном диэлектрике: Q_1 – заряд высоковольтной поляризации, Q_2 – заряд межслойной поляризации

Полная плотность тока

$$j = \gamma E_1 + \varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{dE_1}{dt}$$

Время релаксации данной поляризации в зависимости от температуры составляет 10^4 – 10^{-4} с.

Высоковольтная поляризация

Высоковольтная поляризация имеет место в однородном диэлектрике за счет движения зарядов (чаще всего ионов) от одного электрода к другому электроду.

При накоплении заряда в непосредственной близости от электрода создается сильное электрическое поле. При этом из катода эмитируются электроны, а из отрицательного заряда в анод эмитируются тоже электроны или, иначе говоря, из анода эмитируются дырки.

Средняя напряженность поля в диэлектрике

$$E_{cp} = \frac{U - U_p}{d}$$

Спонтанная поляризация

В некоторых классах полярных ионных кристаллов и веществах, относящихся к группе жидкокристаллических, в определенном температурном интервале наблюдаются фазовые переходы без изменения агрегатного состояния, в процессе которых происходит существенная перестройка их структуры.

Фазовые переходы, при которых неполярные вещества самопроизвольно (спонтанно) переходят в полярное состояние называют сегнетоэлектрическими, а сам процесс перехода в новое состояние **спонтанной поляризацией**.

Для сегнетоэлектриков характерны зависимости диэлектрической проницаемости от температуры с резко выраженным максимумом, который наблюдается вблизи **точки** перехода (точки **Кюри T_K**).

Сегнетоэлектрики характеризуются необычайно высокими значениями диэлектрической проницаемости (до **10^3-10^5**), хотя некоторые водорастворимые сегнетоэлектрики имеют 5-6.

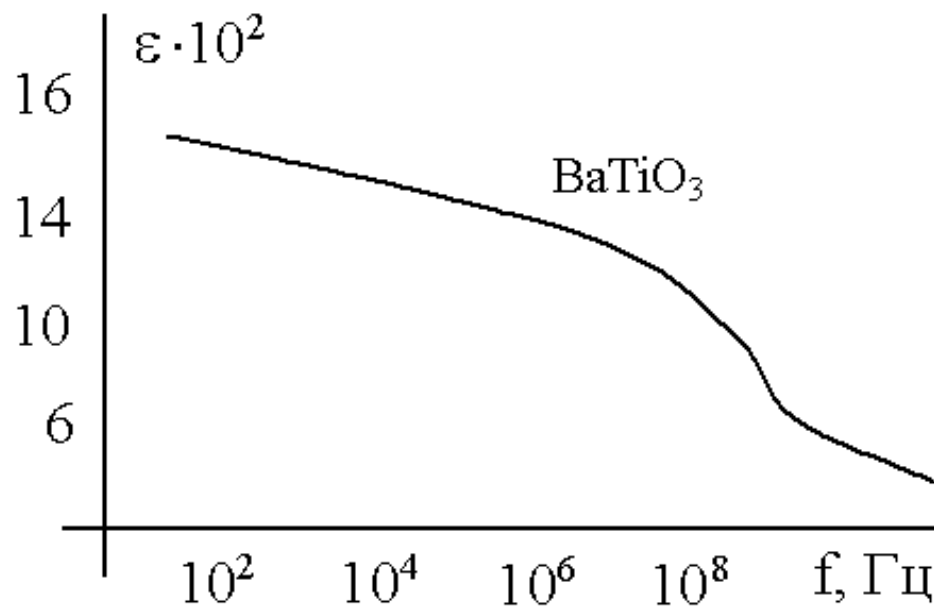
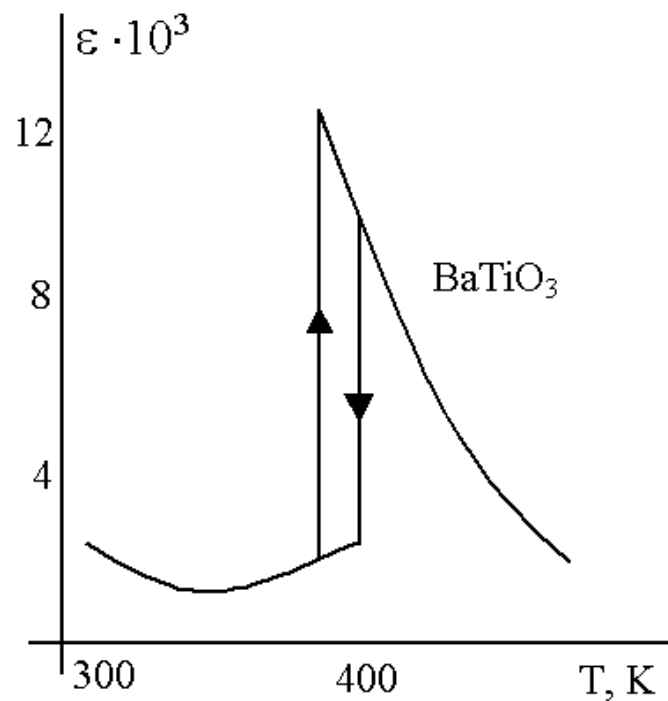
Резонансная поляризация

При совпадении собственной частоты колебания структурной единицы вещества (электрона, иона, радикала, входящего в состав молекулы, или полярной молекулы) с частотой внешнего поля наблюдается резонансная поляризация.

В этом случае в узком интервале частот резко возрастает диэлектрическая проницаемость.

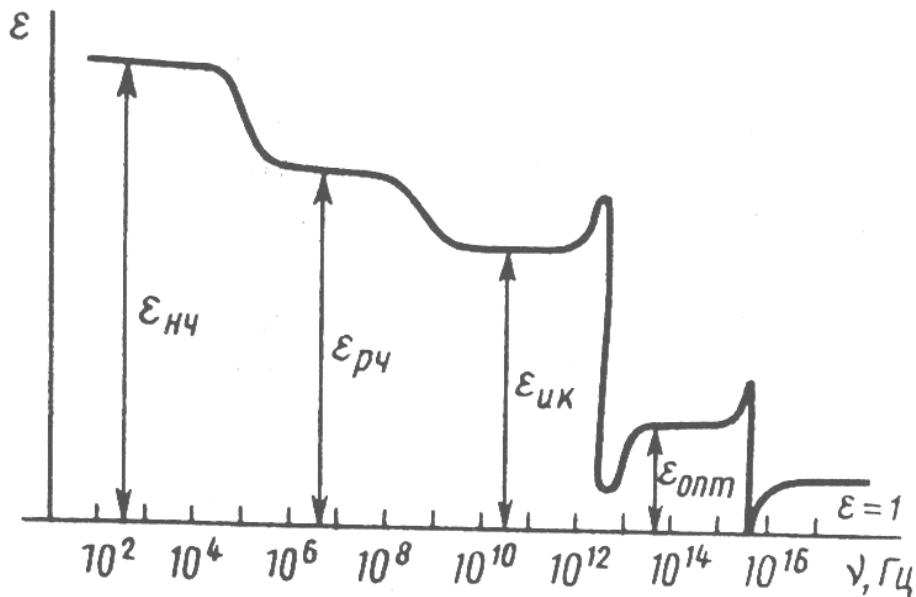
Она зависит от физико-химических особенностей вещества, может относиться к собственной частоте электронов или ионов (при очень высоких частотах) или к характеристической частоте дефектных электронов (при более низких частотах).

Температурная и частотная зависимости ϵ для сегнетоэлектрика титаната бария BaTiO_3



Для сегнетоэлектрических материалов характерно нелинейное изменение ϵ от напряженности электрического поля, поэтому они относятся к нелинейным диэлектрикам.

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты поля



При частотах, соответствующих инфракрасной области спектра (10^{11} – 10^{15} Гц), происходит запаздывание ионной упругой и дипольной упругой поляризации.

В полях с частотами выше 10^{17} – 10^{18} Гц поляризация уже невозможна и $\epsilon=1$.

В области низких частот вклад в ϵ вносят все виды поляризации, однако при $\nu=10^4$ – 10^5 Гц начинают «выключаться» различные виды объемно-зарядной поляризации, связанной с движением и накоплением на границах раздела неоднородного диэлектрика заряженных частиц (электронов, ионов)

В диапазоне радиочастот (10^4 – 10^{11} Гц) перестают вносить вклад в ϵ тепловые механизмы поляризации (электронная, ионная и дипольная).

В области оптических частот (10^{15} – 10^{17} Гц) диэлектрическая проницаемость обусловлена только электронной упругой поляризуемостью.