

## Материалы к Главе II

### Граничные условия при наличии диэлектриков

$\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{S} = \frac{q + q'}{\varepsilon_0},$	$\operatorname{div} \mathbf{E} = \frac{\rho + \rho'}{\varepsilon_0},$	$E_{2n} - E_{1n} = \frac{\sigma + \sigma'}{\varepsilon_0};$
$\oint_S \mathbf{P} \cdot d\mathbf{S} = -q',$	$\operatorname{div} \mathbf{P} = -\rho',$	$P_{2n} - P_{1n} = -\sigma';$
$\oint_S \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} = q,$	$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho,$	$D_{2n} - D_{1n} = \sigma;$
$\oint_L \mathbf{E} \cdot d\mathbf{r} = 0,$	$\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0,$	$E_{2\tau} - E_{1\tau} = 0.$

Три первых соотношения для теоремы Гаусса (и соответствующих граничных условий) в обеих формах не являются независимыми, одно из них является линейной комбинацией остальных двух.

Эти соотношения не зависят ни от формы поверхности, ни от величины и характера распределения свободного и связанного зарядов по поверхности.

## Граничные условия для линейных изотропных диэлектриков

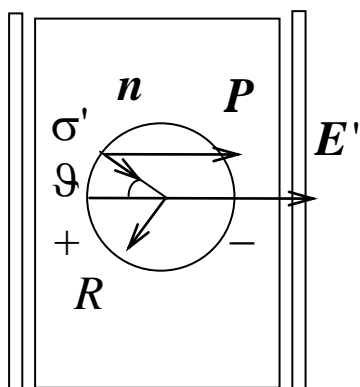
Воспользуемся материальными уравнениями:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \mathbf{E} \quad \text{и} \quad \mathbf{D} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \mathbf{P}.$$

$\mathbf{E}$	$\mathbf{P}$	$\mathbf{D}$
$E_{2n} - E_{1n} = \frac{\sigma + \sigma'}{\varepsilon_0},$	$\frac{P_{2n}}{\varepsilon_2 - 1} - \frac{P_{1n}}{\varepsilon_1 - 1} = \sigma + \sigma',$	$\frac{D_{2n}}{\varepsilon_2} - \frac{D_{1n}}{\varepsilon_1} = \sigma + \sigma';$
$\varepsilon_0 (\varepsilon_2 - 1) E_{2n} - \varepsilon_0 (\varepsilon_2 - 1) E_{1n} = \sigma',$	$P_{2n} - P_{1n} = -\sigma',$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2} D_{2n} - \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1} D_{1n} = \sigma';$
$\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_{2n} - \varepsilon_0 \varepsilon_1 E_{1n} = \sigma,$	$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_2 - 1} P_{2n} - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - 1} P_{1n} = \sigma,$	$D_{2n} - D_{1n} = \sigma;$
$E_{2\tau} - E_{1\tau} = 0,$	$\frac{1}{\varepsilon_2 - 1} P_{2\tau} - \frac{1}{\varepsilon_1 - 1} P_{1\tau} = 0,$	$\frac{1}{\varepsilon_2} D_{2\tau} - \frac{1}{\varepsilon_1} D_{1\tau} = 0.$

## Поле Лоренца

Убираем шаровую часть однородно поляризованного диэлектрика. Пусть шар имеет физически бесконечно малые размеры, так, что поляризация окружающего его диэлектрика будет однородной (см. рис.).



Посчитаем напряженность поля в центре шаровой полости  $E'$  от индукционных зарядов с поверхностной плотностью  $\sigma' = P_n = P \cos \vartheta$ .

Из соображений симметрии поле  $E'$  направлено вдоль  $E$  и поэтому:

$$dE' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\sigma' dS}{R^2} \cos \vartheta = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\cos^2 \vartheta}{R^2} dS.$$

Так как площадь кольца на сферической поверхности  $dS = 2\pi R^2 \sin \vartheta d\vartheta$ , то:

$$dE' = \frac{P}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\cos^2 \vartheta}{R^2} 2\pi R^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{P}{2\epsilon_0} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta,$$

$$E' = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = -\frac{P}{2\epsilon_0} \int_{-1}^1 z^2 dz = \frac{P}{6\epsilon_0} z^3 \Big|_1^{-1} = \frac{P}{3\epsilon_0}.$$

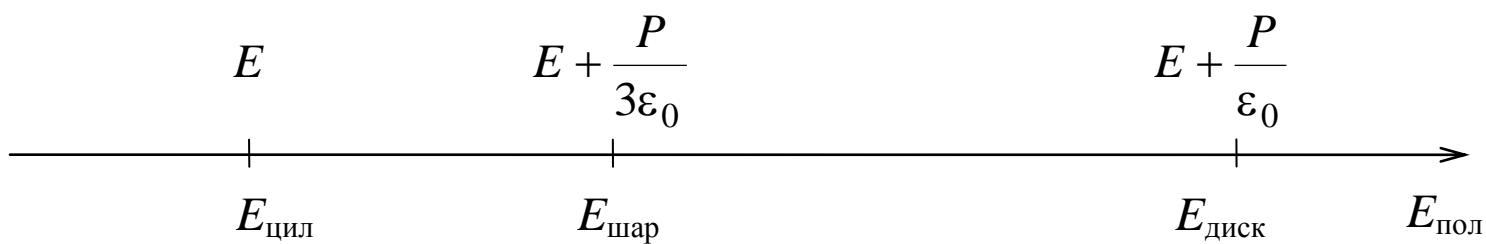
Напряженность поля внутри шаровой полости равна:

$$E_{\text{шар}} = E + \frac{P}{3\epsilon_0},$$

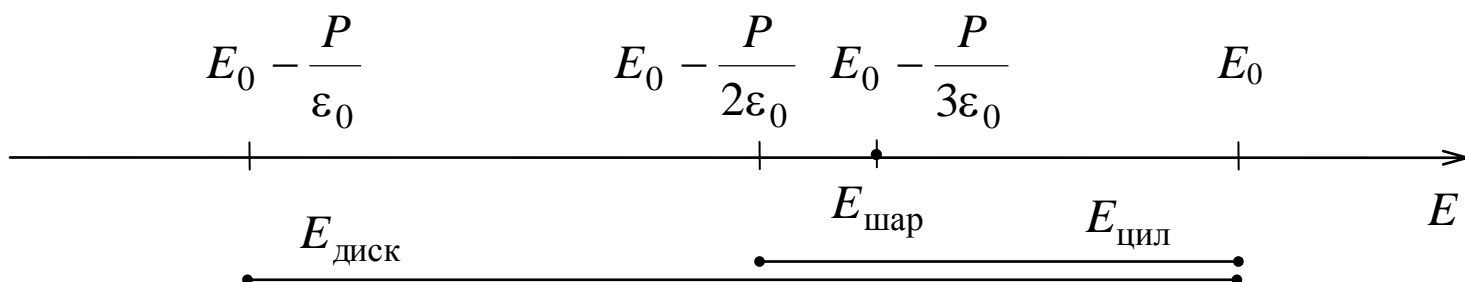
где  $E' = \frac{P}{3\epsilon_0}$  – поле Лоренца.

Достаточно легко можно показать, что поле внутри шаровой полости будет однородным, если индукционные заряды представить в виде совокупности двух равномерно заряженных шара с одинаковой объемной зарядовой плотностью разных знаков, сдвинутых вдоль напряженности электрического поля вследствие поляризации. Этим же способом легко получить и величину напряженности поля  $E'$ .

## Напряженность поля в полости диэлектрика

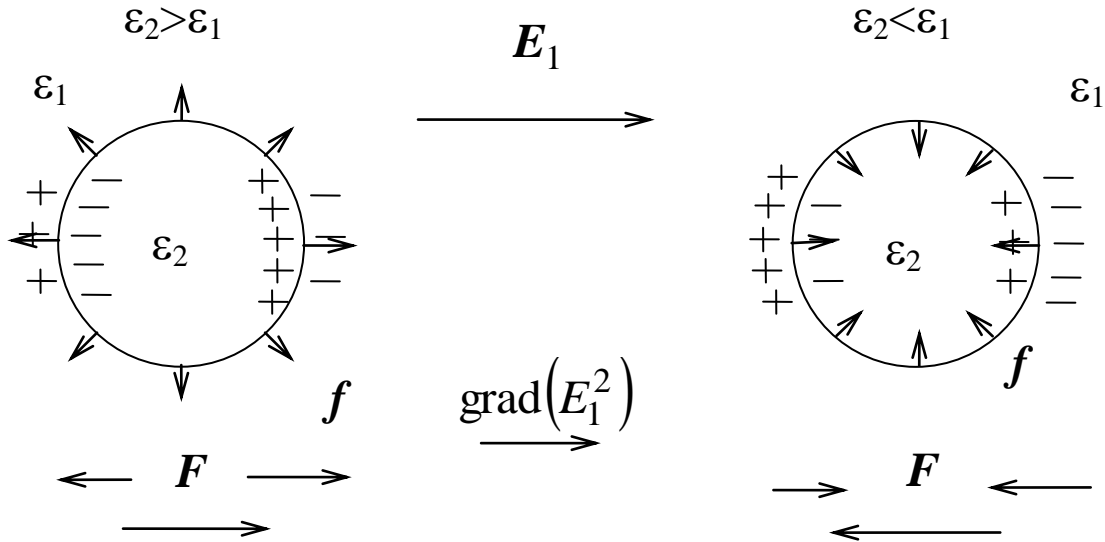


## Напряженность поля в диэлектрике



# Поведение диэлектрика в электрическом поле другого диэлектрика

## 1. Диэлектрический шар



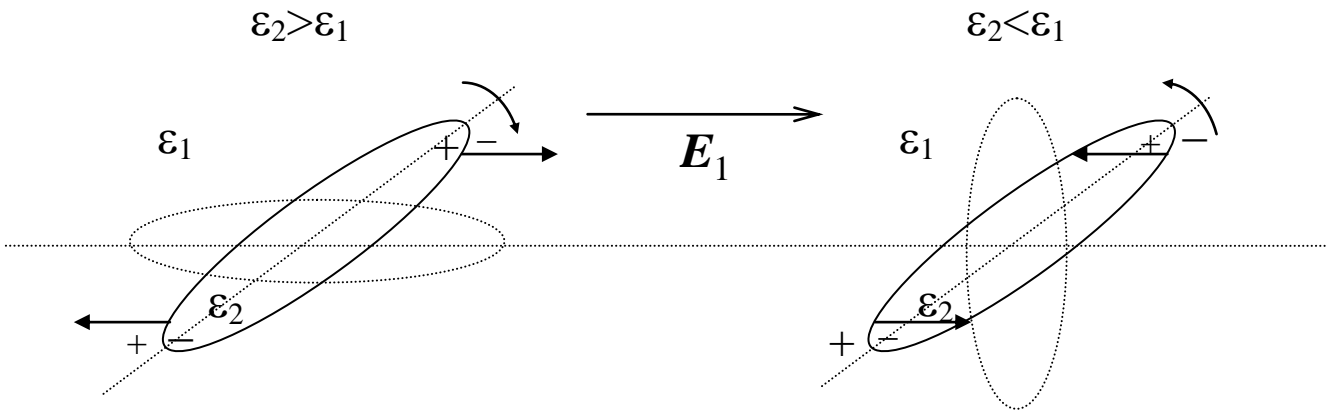
**Максвелловские силы натяжения и давления**, действующие на поверхность раздела двух сред, направлены в сторону среды с меньшей диэлектрической проницаемостью.

Силы больше там, где напряженность (электрическая индукция) поля больше при прочих равных условиях.

Случай  $\epsilon_2 > \epsilon_1$  – шар растягивается, результирующая сила направлена в сторону возрастания величины  $E_1$ .

Случай  $\epsilon_1 > \epsilon_2$  – шар сжимается, результирующая сила направлена в сторону уменьшения величины  $E_1$ .

## 2. Диэлектрический эллипсоид



Сплошной линией указано положение эллипсоида в исходном состоянии. Штриховой линией – положение устойчивого равновесия эллипсоида.

Поляризационные заряды на поверхности раздела двух диэлектриков локализованы в основном там, где больше нормальная составляющая вектора поляризации, поскольку  $p_n = \sigma'$ . При заданной ориентации эллипсоида – ближе к его концам (см. рис.).

В случае  $\epsilon_2 > \epsilon_1$  пондеромоторные силы направлены наружу эллипсоида и он поворачивается по часовой стрелке (см. рис.).

В случае  $\epsilon_2 < \epsilon_1$  силы направлены внутрь эллипсоида и он поворачивается против часовой стрелки (рис.).

# Классификация диэлектриков

## Неполярные диэлектрики

– диэлектрики, состоящие из неполярных молекул (атомов), – молекул, (атомов) которые в отсутствие внешнего поля не имеют электрических дипольных моментов.

Неполярными являются все атомы и симметричные молекулы, построенные из нейтральных атомов.

**Примеры** неполярных диэлектриков:

- одноатомные газы – He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn;
- многоатомные газы – H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>;
- в газообразном и жидком состояниях – метан CH<sub>4</sub>;
- жидкости – толуол, бензол, четыреххлористый углерод CCl<sub>4</sub>;
- полимеры – полистирол, полиэтилен;
- атомные и молекулярные кристаллы – нафталин, сера.

## Полярные диэлектрики

– диэлектрики, состоящие из полярных молекул, – молекул, которые в отсутствие внешнего электрического поля обладают собственными электрическими дипольными моментами.

**Примеры** полярных диэлектриков:

- многоатомные газы – сероводород H<sub>2</sub>S, аммиак NH<sub>3</sub>;
- жидкости – вода H<sub>2</sub>O, спирты, эфиры, органические кислоты;
- твердые тела – дипольные кристаллы.

## Ионные кристаллы

– это кристаллы, кристаллическая решетка которых построена из положительных и отрицательных ионов, кристаллы в основном с ионным (электростатическим) характером связи.

**Примеры** кристаллов из одноатомных ионов – кристаллы галогенидов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов (NaCl, CsCl, CaF<sub>2</sub>),

**Примеры** кристаллов из многоатомных ионов – соли металлов: нитраты, сульфаты, фосфаты и др. (MgCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Механизмы поляризации – электронный, ориентационный и ионный** – могут сочетаться друг с другом. В твердых диэлектриках могут сосуществовать все три механизма поляризации.

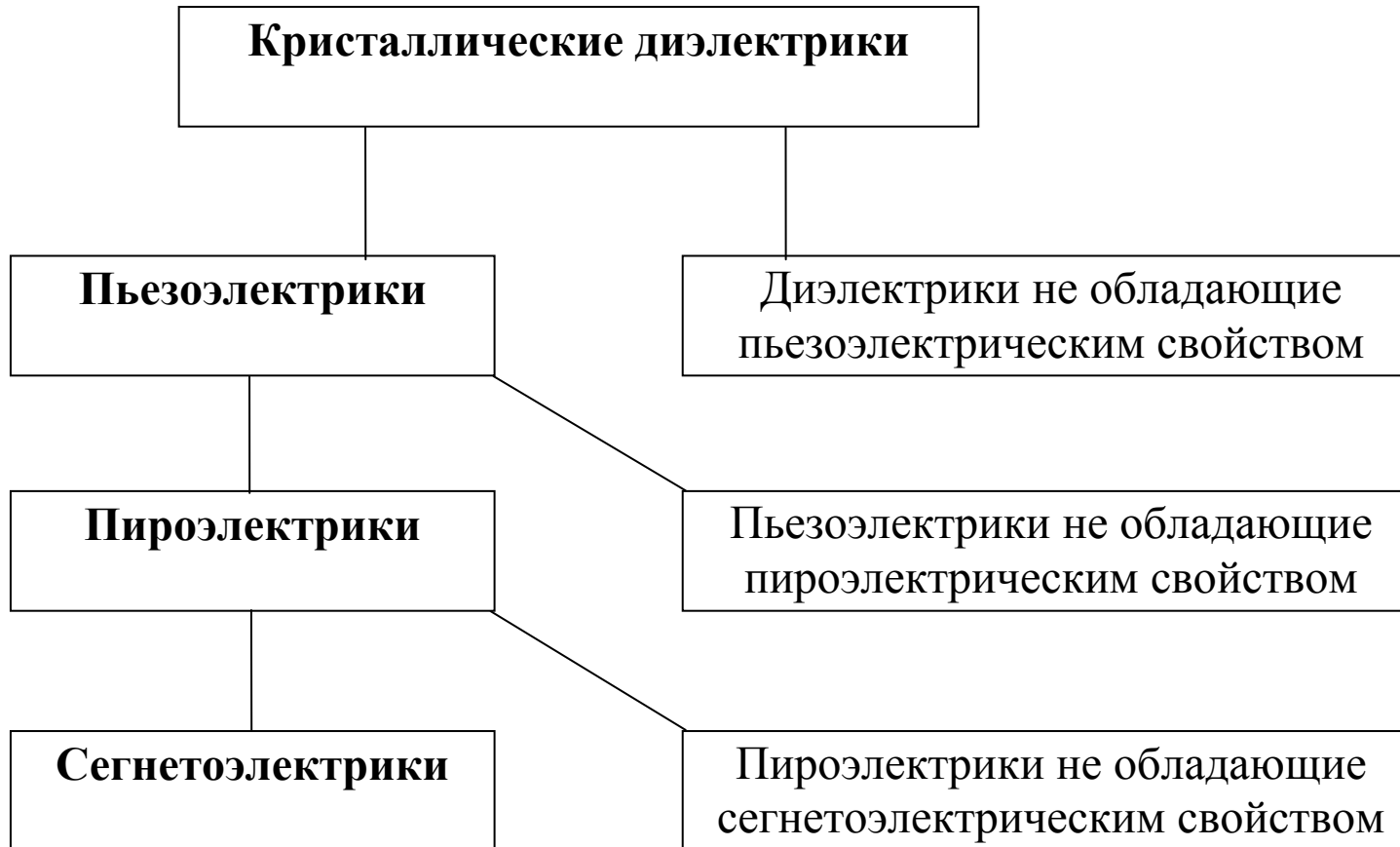
**Результаты оценок электрических характеристик диэлектриков<sup>\*)</sup>**

Диэлектрик	Неполярный	Полярный	Ионный
<b>Механизм</b>	Электронная поляризация	Ориентационная поляризация	Ионная поляризация
$\tau, \text{с}$	$\sim 10^{-15}$	$\sim 10^{-13}$	$10^{-12} \div 10^{-13}$
$\beta, \text{м}^3$	$\beta \sim 4\pi R^3 \sim 10^{-29}$	—	$\beta \sim \frac{q^2}{\varepsilon_0 c a} \sim 10^{-28}$
$p, \Delta p, \text{Кл}\cdot\text{м}$	$p \sim \varepsilon_0 \beta E \sim 10^{-34}$	$p \sim ql \sim 10^{-29}$	$p \sim ql = 10^{-29} \div 10^{-28}$
	$\Delta p = p \sim 10^{-34}$	—	$\Delta p \sim \varepsilon_0 \beta E \sim 10^{-33}$
$l, \text{м}$	$\sim 10^{-15}$	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-9} \div 10^{-10}$
$N, \text{м}^{-3}$	$10^{25} \div 10^{28}$	$10^{25} \div 10^{28}$	$10^{28} \div 10^{29}$
$\alpha \equiv \varepsilon - 1$	$\varepsilon - 1 \sim N\beta,$	$\varepsilon - 1 \sim N \frac{p^2}{3\varepsilon_0 k_B T}$	$\varepsilon - 1 \sim N\beta$
	$10^{-4} \div 10^{-1}$	$10^{-2} \div 10$	$1 \div 10$

<sup>\*)</sup> При:  $R = 10^{10}$  м,  $E = 10^6$  В/м,  $q \cong 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $c \cong 40$  Н/м<sup>2</sup>,  $a \cong 4 \cdot 10^{-10}$  м,  $T = 300$  К.



## Классификация кристаллических диэлектриков



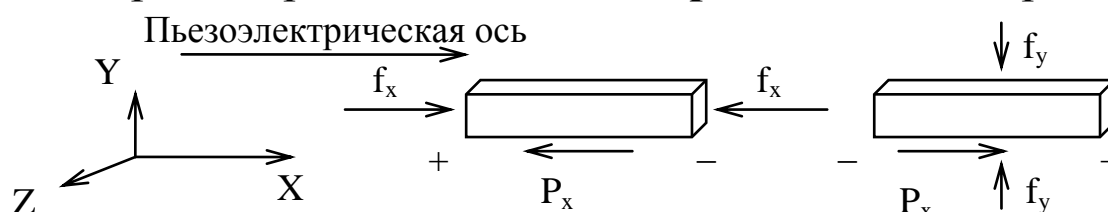
## Пьезоэлектрики

– кристаллические диэлектрики, в которых при механической деформации в определенных направлениях возникает электрическая поляризация (**прямой пьезоэффект**) и под действием электрического поля возникает механическая деформация (**обратный пьезоэффект**); Пьер и Жак Кюри, 1880 г.

Пьезоэлектрическими свойствами обладают в основном ионные кристаллы. **Примеры:** кварц  $\text{SiO}_2$ , сульфиды  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$ , окись  $\text{ZnO}$ , титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  (сегнетоэлектрик).

**Механизм** – разная деформация положительных и отрицательных подрешеток кристалла.

**Пьезоэлектрические оси** – направления в кристалле, вдоль которых возникает поляризация (поляризационные заряды на гранях кристалла), это **полярные оси**. В кварце их 3.



**Продольный пьезоэффект:**  $P_x = \beta_{xx} \frac{\Delta l_x}{l_x} = -\beta_{xx} \frac{1}{c_x} f_x = -d_{xx} f_x,$

**Поперечный пьезоэффект:**  $P_x = -\beta_{xy} \frac{\Delta l_y}{l_y} = \beta_{xy} \frac{1}{c_y} f_y = d_{xy} f_y.$

$\beta_{xx}$  ( $<>0$ ) – пьезоэлектрический коэффициент,

$d_{xx}$  ( $><0$ ) – пьезоэлектрический модуль,  $d_{\text{SiO}_2} = 2.3 \cdot 10^{-12}$  Кл/Н.

$c_x$  – модуль Юнга,  $f_x$  – механическое напряжение вдоль оси X.

**Обратимые линейные эффекты** (изменение знака, на тех же гранях).

При  $l = 1$  см,  $f = 1$  кГ/см<sup>2</sup>:  $U_{\text{SiO}_2} \cong 260$  В,  $U_{\text{сегн. соль}} \cong 19300$  В.

**Необходим определенный тип симметрии.** Наличие центра симметрии запрещает. Пьезоэлектрики могут принадлежать лишь к 20 (из 32) точечным группам симметрии.

**Применение:** пьезоэлектрические манометры, пьезопреобразователи (микрофоны), излучатели ультразвука.

## Пироэлектрики

– кристаллические диэлектрики (пьезоэлектрики), на поверхности которых при изменении температуры возникают связанные электрические заряды (**прямой пироэффект**) и изменение электрического поля в адиабатно изолированном пироэлектрике вызывает изменение его температуры (**обратный пироэффект**); член Петербургской АН Франц Эпинус, 1756 г.

**Механизм** – изменение спонтанной поляризации при изменении температуры:

- в сегнетоэлектриках – из-за **конкуренции тепловой энергии и энергии взаимодействия** электрических дипольных моментов друг с другом;

- в других диэлектриках – из-за **внутреннего ангармонизма** колебаний атомов в кристаллической решетке.

**Спонтанная поляризация** – самопроизвольная поляризация диэлектрика в отсутствие электрического поля, результат несовпадения центров распределения положительных и отрицательных зарядов (особенность кристаллич. структуры).

**Пример:** турмалин  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (турмалин),

Наблюдается не сама спонтанная поляризация, а ее изменение при быстром изменении температуры –  $V_{\Delta T} > V_{\text{компенс.}}$ .

**Пироэлектрический эффект:**

$$\Delta P = \Delta \sigma' = \gamma \Delta T, \quad \gamma_{\text{турм.}} \cong 3,5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}.$$

где  $\gamma$  – пироэлектрический коэффициент.

**Обратимый линейный эффект (изменение знака).**

При  $l = 1 \text{ см}$ ,  $\Delta T = 1 \text{ К}$ :  $U_{\text{турм.}} \cong 400 \text{ В}$ .

$$U = El = \frac{\Delta \sigma'}{\epsilon_0} l = \frac{\Delta P}{\epsilon_0} l = \frac{\gamma \Delta T}{\epsilon_0} l,$$

**Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками**, поэтому необходимо менять температуру при **постоянном объеме и неизменной форме кристалла**.

**Спонтанная поляризация** может существовать только в кристаллах с **одним полярным направлением**, не изменяющимся при всех существующих в кристалле преобразованиях симметрии – полярные диэлектрики.

Пироэлектрики могут принадлежать лишь к 10 (из 32) точечным группам симметрии.

**Применение:** термоэлектрические преобразователи – индикаторы и приемники ИК-излучений.

## Сегнетоэлектрики

– кристаллические диэлектрики (пироэлектрики), обладающие в определенном диапазоне температур **спонтанной поляризацией**, которая **существенно меняется** под влиянием внешних воздействий (температуры, упругих напряжений, электрического поля); Джозеф Валашек, 1921 г.

**Природа – наличие сильного взаимодействия между электрическими дипольными моментами**, которое и обеспечивает спонтанную поляризацию в сегнетоэлектрике.

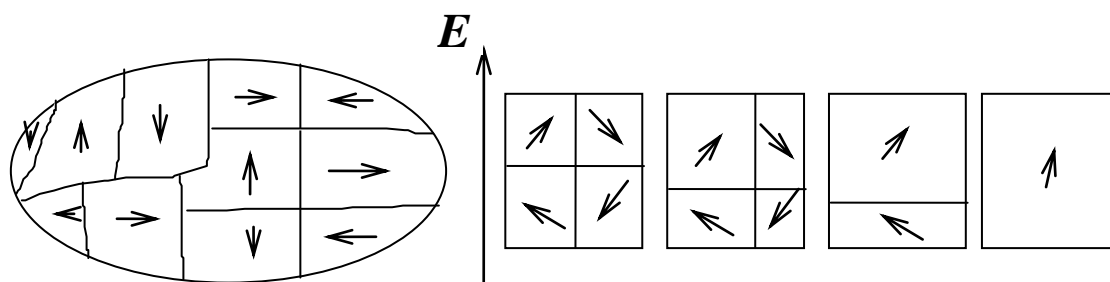
**Примеры:** сегнетова соль  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  (механич. прочность, химич. устойчивость).

Основные отличительные особенности сегнетоэлектриков:

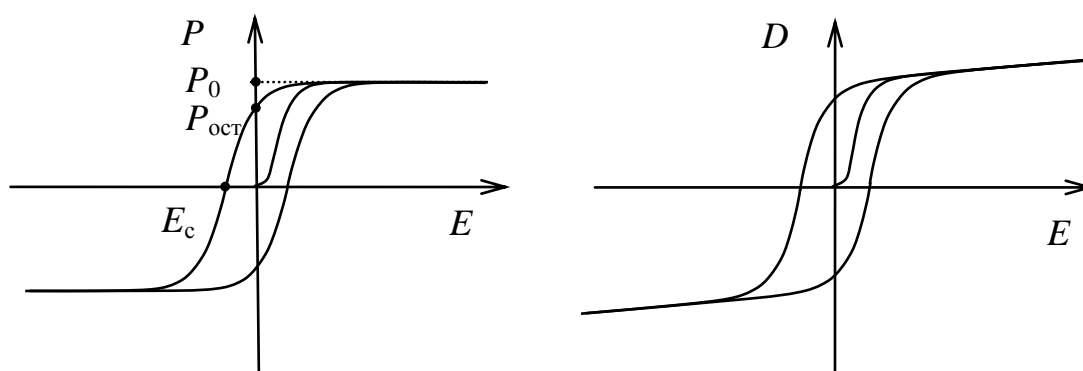
- 1) наличие **сегнетоэлектрической точки Кюри**,
- 2) наличие **диэлектрического гистерезиса** – неоднозначных функций  $D(E)$  и  $P(E)$ , зависящих от предыстории,
- 3) **очень высокая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$**  и ее зависимость от напряженности поля  $E$ ,
- 4) **большие пьезо- и пироэлектрические постоянные** (из-за больших  $\epsilon$  и сильной зависимости  $P(T)$ ).

### Доменная структура и гистерезис

Обычно сегнетоэлектрики состоят из **доменов** – макроскопических областей с различными направлениями спонтанной поляризации, возникающей под действием особенно сильного взаимодействия между электрическими диполями. В результате суммарный электрический дипольный момент образца практически отсутствует. В идеальном кристалле равновесная доменная структура (форма, размеры, конфигурация, направления моментов) соответствует минимуму свободной энергии ( $F \equiv U - TS$ ,  $dF = -SdT - pdV + EdD$ ), определяемая балансом между энергией сильного взаимодействия между молекулами и энергией внешнего по отношению к сегнетоэлектрику электрического поля и зависит от симметрии кристалла.



Под действием электрического поля доменные границы смещаются так, что объемы доменов, поляризованных по полю, увеличиваются за счет других доменов. В реальных кристаллах перемещению доменных границ препятствуют дефекты и неоднородности. В сильном поле образец становится однодоменным и наблюдается дальнейшее слабое увеличение поляризации из-за **доворота векторов поляризации и параэлектрического процесса** – дальнейшего выстраивания электрических диполей молекул вдоль поля в оставшемся домене, которому препятствует тепловое движение молекул.

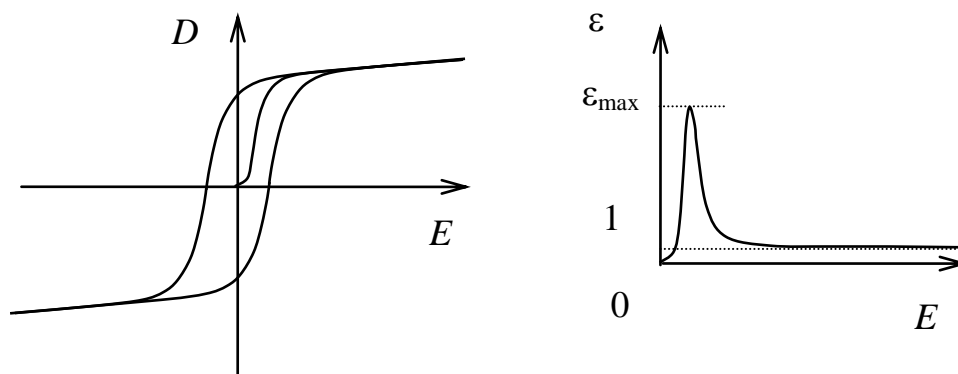


При последующем уменьшении поля до нуля поляризация остается отличной от нуля ( $P_{\text{ост}}$  – **остаточная поляризация** – процесс переориентации доменов задерживается и кристалл остается поляризованным даже в отсутствие внешнего поля), и обращается в ноль только при приложении достаточно большого поля противоположного знака ( $E_c$  – **коэрцитивное поле**). Процесс переориентации доменов в кристалле задерживается при изменении электрического поля. Дальнейшее увеличение поля в противоположном направлении также приведет к насыщению. В результате получится так называемая **сегнетоэлектрическая (диэлектрическая) петля гистерезиса**. **Спонтанная поляризация**  $P_0$  – экстраполяция зависимости  $P(E)$  к значению  $E = 0$ .

Спонтанная поляризация для  $\text{BaTiO}_3$  равна  $25 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>, для сегнетовой соли –  $0.25 \cdot 10^{-2}$  Кл/м<sup>2</sup>.

Перестройка доменной структуры сегнетоэлектрика под действием поля определяет характер зависимости электрической поляризации от напряженности поля. При первоначальном увеличении поля поляризация растет в соответствии с так называемой девственной кривой, в последующих циклах – по петле гистерезиса. Можно уменьшить площадь петли и выйти на девственную кривую путем многократного прохождения петли с постепенно уменьшающейся амплитудой поля. Другой способ – нагреть образец выше сегнетоэлектрической точки Кюри и охладить образец в отсутствии поля. Аналогичная петля гистерезиса будет наблюдаться и для зависимости электрического смещения от напряженности поля, поскольку  $D(E) = \epsilon_0 E + P(E)$  и  $\epsilon_0 E \ll P(E)$ .

В сегнетоэлектриках величина диэлектрической проницаемости (также как и восприимчивости) зависит от напряженности поля, что связано с наличием в них диэлектрических доменов, существующих в отсутствии внешнего поля. Перестройка доменной структуры во внешнем поле и обеспечивает их высокую диэлектрическую проницаемость (или поляризуемость):  $\epsilon(E) = \frac{D(E)}{\epsilon_0 E}$ ,  $\epsilon_{\max} = 10^4$  ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ),  $0.6 \cdot 10^4$  ( $\text{BaTiO}_3$ ).

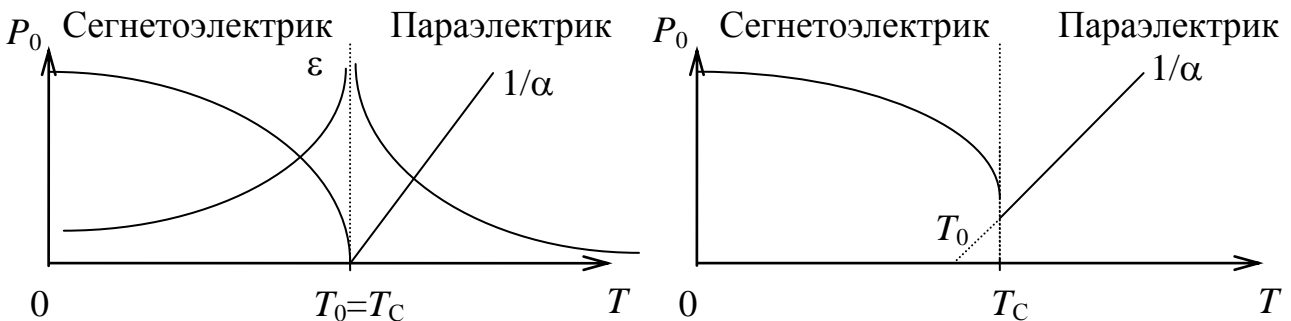


Наличие доменов обуславливает аномалии и ряда других свойств – упругих, пьезоэлектрических, оптических.

## Точка Кюри

При нагревании спонтанная поляризация сегнетоэлектрика исчезает при определенной температуре  $T_C$ , называемой **сегнетоэлектрической точкой Кюри**. В этой точке происходит **фазовый переход из полярной фазы в неполярную – параэлектрическую фазу**. Для  $\text{BaTiO}_3$   $T_C = 133^\circ\text{C}$ , для сегнетовой соли:  $-18^\circ\text{C}$  и  $24^\circ\text{C}$ .

Величина спонтанной поляризации  $P_0$  сильно зависит от температуры в области фазового перехода и в самой точке Кюри исчезает либо скачком (фазовый переход первого рода), либо непрерывно (фазовый переход второго рода).



Фазовый переход второго рода.

Фазовый переход первого рода.

Вблизи точки Кюри, в полярной и неполярной фазах, наблюдаются сильные температурные зависимости электрических свойств сегнетоэлектрика – диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических и пироэлектрических констант.

При приближении к точке Кюри диэлектрическая проницаемость (и восприимчивость) резко возрастает.

Выше  $T_C$ , в неполярной фазе, сегнетоэлектрик ведет себя как обычный линейный диэлектрик, при этом справедлив **закон Кюри-Вейсса**:

$$\alpha = \varepsilon - 1 = \frac{C}{T - T_0},$$

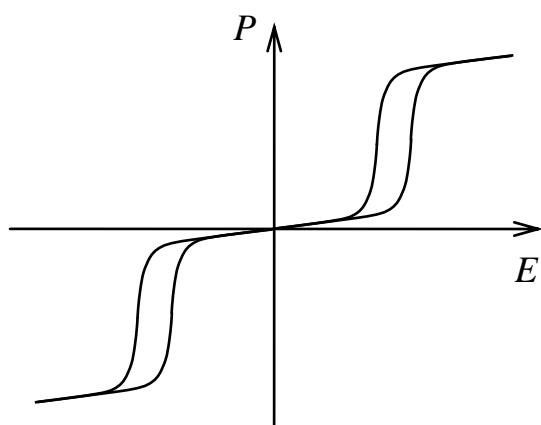
где  $C$  и  $T_0$  – **константа и температура Кюри-Вейсса**. Для фазовых переходов второго рода  $T_0 \cong T_C$  и для фазовых переходов первого рода  $T_0 < T_C$  (см. рис.).



## Антисегнетоэлектрики

В антисегнетоэлектриках в определенной области температур электрические дипольные моменты рядом стоящих ионов из-за сильных взаимодействий ориентируются не параллельно друг другу, а антипараллельно. В результате поляризация одной из подрешеток кристалла ориентирована в одном направлении, другой подрешетки – в обратном направлении. При этом полная поляризация любого макроскопического физически малого объема такого кристалла равна нулю.

В связи с этим в кристалле **не возникают домены**. Переход от упорядоченного состояния к неупорядоченному происходит при температуре, называемой **антисегнетоэлектрической точкой Кюри**.



В достаточно малых полях антисегнетоэлектрики ведут себя как обычные диэлектрики с линейной зависимостью поляризации от напряженности поля.

В достаточно сильных полях возможен переход в сегнетоэлектрическое состояние и на зависимости  $P(E)$  появятся две петли гистерезиса (см. рис.).

## Сегнетиэлектрики

В сегнетиэлектриках в определенной области температур электрические дипольные моменты рядом стоящих ионов из-за сильных взаимодействий также как и в антисегнетоэлектриках ориентируются антипараллельно друг другу. В результате поляризация одной из подрешеток кристалла ориентирована в одном направлении, другой подрешетки – в обратном направлении. Если электрические моменты подрешеток не равны по величине, то они скомпенсированы не полностью, что позволяет наблюдать в этих материалах как сегнетоэлектрические, так и антисегнетоэлектрические свойства.

## **Применение сегнетоэлектриков**

Области применения связаны с аномально большими значениями физических величин, обусловленными наличием фазового перехода:

- 1) диэлектрической проницаемости  
(конденсаторы, вариконды – переменные конденсаторы, емкости которых нелинейно зависят от напряженности поля);
- 2) пьезоэлектрических постоянных  
(электромеханические и механоэлектрические преобразователи в широком диапазоне частот – излучатели звука, гидрофоны, датчики микроперемещений, стабилизаторы частоты, акселерометры и т.д.);
- 3) пироэлектрических постоянных  
(термоэлектрические преобразователи);
- 4) электрострикционных постоянных  
(электромеханические преобразователи);
- 5) электрооптических постоянных  
(электрооптические преобразователи).