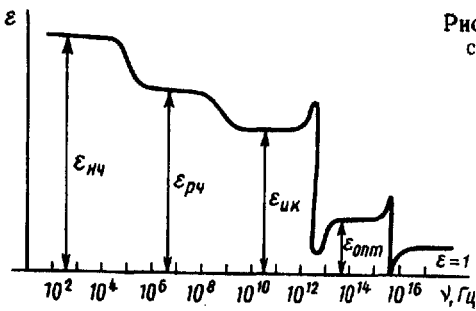


Рис. 9.10. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты



При частотах, соответствующих инфракрасной области спектра ( $10^{11}$ — $10^{15}$  Гц), происходит запаздывание ионной упругой и дипольной упругой поляризации. В области оптических частот ( $10^{15}$ — $10^{17}$  Гц) диэлектрическая проницаемость обусловлена только электронной упругой поляризуемостью. При столь высоких частотах из-за инерционности никакие другие механизмы поляризации не успевают установиться. В полях с частотами выше  $10^{17}$ — $10^{18}$  Гц поляризация уже невозможна и  $\epsilon = 1$ .

Ясно, что, изучая зависимость диэлектрической проницаемости от частоты, можно экспериментально выделить вклады различных видов поляризуемости. Так, например, вклад электронной упругой поляризации может быть найден путем измерения  $\epsilon$  на оптических частотах ( $\epsilon_{\text{опт}}$ ). Из уравнений Максвелла следует, что оптический показатель преломления вещества  $n = \sqrt{\epsilon \mu}$ , где  $\mu$  — относительная магнитная проницаемость. На оптических частотах  $\mu \approx 1$ , поэтому  $\epsilon_{\text{опт}} = n^2$ . Таким образом, в оптическом диапазоне частот имеем

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_e \alpha_e}{3 \epsilon_0} \quad (9.66)$$

Из уравнения (9.66) могут быть найдены электронные поляризуемости атомов и ионов.

Исследование зависимости диэлектрической проницаемости от частоты или, другими словами, диэлектрических спектров дает важную информацию о свойствах диэлектриков. По этой зависимости можно сделать качественные выводы о физической природе и механизмах диэлектрической поляризации, а также получить количественные данные о вкладах этих механизмов.

### 9.11. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

В диэлектриках с нецентросимметричной структурой кроме рассмотренных выше механизмов поляризации, индуцированной внешним полем, возможна *вынужденная поляризация*, при которой дипольный момент возникает под действием механиче-

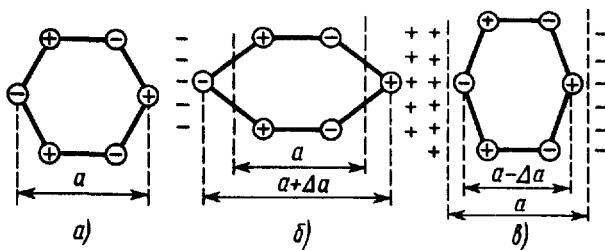


Рис. 9.11. Механизм возникновения пьезополяризации в кварце: *а* — элементарная ячейка при отсутствии внешних воздействий, *б* — ячейка растянута, *в* — ячейка сжата

ских напряжений (*пьезополяризация*), под влиянием изменения температуры (*пирополяризация*) или при воздействии излучений (*фотополяризация*). В некоторых диэлектриках поляризация может существовать и без каких-либо воздействий (*спонтанная поляризация*).

Появление поляризации в диэлектрике под действием механических напряжений называется *прямым пьезоэффектом*. Кроме прямого пьезоэффекта существует и *обратный*. Он заключается в том, что при наложении внешнего электрического поля кристалл несколько сжимается или расширяется. Пьезоэффект наблюдается во всех нецентросимметричных кристаллах. Под действием механических напряжений происходит смещение заряженных частиц и, таким образом, возникает дипольный момент. Смещение частиц в кристаллах с центром симметрии не приводит к появлению поляризованного состояния, т. к. в этом случае в силу наличия центра симметрии происходит электрическая компенсация моментов, образованных за счет смещения положительно и отрицательно заряженных частиц.

Рассмотрим механизм возникновения пьезополяризации на примере кварца. На рис. 9.11 изображена гексагональная элементарная ячейка  $\text{SiO}_2$ , в которой имеет место чередование положительных и отрицательных ионов. Легко видеть, что в отсутствие внешних напряжений дипольный момент ячейки равен нулю. Пусть под действием механических напряжений элементарная ячейка растягивается (рис. 9.11, б). Такая деформация приводит к появлению дипольного момента  $P = q \Delta a$ , где  $q$  — заряд ионов,  $a$  — величина растяжения ячейки. Из рис. 9.11 видно, что при сжатии ячейки знак дипольного момента меняется:  $P = -q \Delta a$ . Если одноосное напряжение, например напряжение растяжения, приложено к кристаллу кварца вдоль одной из осей второго порядка, то величина дипольного момента определяется соотношением

$$P = d \sigma, \quad (9.67)$$

где  $d$  — так называемый пьезоэлектрический модуль.

В общем случае, как мы видели в главе 4, напряженное состояние характеризуется тензором второго ранга с девятью компонентами. В то же время поляризация  $\vec{P}$  — это вектор, описываемый тремя компонентами. Экспериментально установлено, что, когда произвольное напряжение действует на нецентросимметричный кристалл, то каждая компонента поляризации  $P_i$  линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений  $\sigma_{ij}$ :

$$P_1 = d_{111} \sigma_{11} + d_{112} \sigma_{12} + d_{113} \sigma_{13} + d_{121} \sigma_{21} + d_{122} \sigma_{22} + d_{123} \sigma_{23} + d_{131} \sigma_{31} + d_{132} \sigma_{32} + d_{133} \sigma_{33}. \quad (9.68)$$

Аналогичные уравнения можно написать для  $P_2$  и  $P_3$ . Таким образом, в общем виде

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}. \quad (9.69)$$

Здесь  $d_{ijk}$  — тензор пьезоэлектрических модулей (тензор третьего ранга).

Кроме кварца пьезоэлектрическими свойствами обладают также широко используемые в технике кристаллы, как КДР — дигидрофосфат калия ( $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ), АДР — дигидрофосфат аммония ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), а также различные виды пьезокерамики. Пьезоэлектрики находят применение в качестве мощных излучателей и чувствительных приемников ультразвука, стабилизаторов частоты, электрических фильтров высоких и низких частот, трансформаторов напряжений и тока.

Изменение поляризации в кристалле при его нагревании или охлаждении получило название *пироэлектрического эффекта*. Пироэлектрический эффект наблюдается лишь в кристаллах, обладающих особым элементом симметрии — *полярной осью*. При наличии полярной оси отсутствует центр симметрии. Таким образом, любой пироэлектрик одновременно является и пьезоэлектриком (но не наоборот). Примером пироэлектрика может служить турмалин.

В отсутствие внешнего поля изменение поляризации с температурой может иметь место только в таких диэлектриках, в которых эта поляризация существует спонтанно. Наличие спонтанной поляризации означает, что в кристалле все элементарные диполи направлены одинаково (рис. 9.12). Ясно, что это может быть только в некотором идеализированном случае при  $T=0 \text{ K}$ . При  $T>0$  диполи за счет теплового движения частично разупорядочиваются. Это приводит к умень-

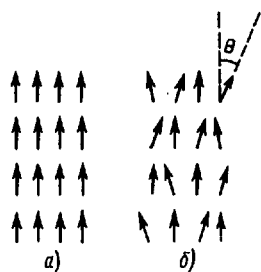


Рис. 9.12. Механизм возникновения пирополяризации: а — при  $T=0 \text{ K}$ , б — при  $T \neq 0 \text{ K}$

шению поляризации с ростом температуры. Это *первичный*, или «истинный», *пироэффект*. Кроме первичного наблюдается также *вторичный*, или «ложный», *пироэффект*. Его происхождение связано с тепловым расширением диэлектрика. С увеличением температуры изменяются линейные размеры кристалла, и это ведет к изменению поляризации.

Как первичный, так и вторичный пироэффекты линейно зависят от температуры. В случае первичного эффекта диполи под действием теплового движения отклоняются от основного направления на некоторый средний угол  $\theta$  (рис. 9.12, б). При этом поляризация изменяется на величину  $\Delta P = P_0(1 - \cos \theta)$ . При малых  $\theta$  угол отклонения прямо пропорционален  $k_B T$ . Отсюда  $\Delta P = P_1 \Delta T$ , где  $P_1$  — величина, получившая название *пирокоэффициента*.

Для вторичного пироэффекта пропорциональность между  $\Delta P$  и  $\Delta T$  вытекает из линейного закона теплового расширения  $\Delta l = \alpha \Delta T$  и рассмотренного выше пьезоэффекта.

Если в изменение поляризации вносят вклад оба пироэлектрических эффекта, то

$$\Delta P = (P_1 + P_2) \Delta T,$$

где  $P_2$  — пирокоэффициент, соответствующий вторичному эффекту. Пироэлектрический эффект широко используется в технике. На основе пироэлектриков изготавливаются высокочувствительные тепловые датчики.

В некоторых нецентросимметричных кристаллах поляризация возникает или изменяется под действием интенсивных световых потоков. Это явление получило название *фотополяризации*. Фотополяризация достаточно хорошо изучена и находит техническое применение (кристаллы типа ниобата лития —  $\text{LiNbO}_3$ ). Ширина запрещенной зоны в  $\text{LiNbO}_3$  примерно 3,6 эВ. При такой широкой запрещенной зоне светом могут генерироваться носители только за счет фотоионизации примесей. При неравномерном освещении носители заряда в освещенных областях освобождаются с примесных уровней и под действием внутреннего электрического поля перемещаются в неосвещенные области, где захватываются ловушками. Таким образом, возникает перераспределение заряда. Если носителями являются электроны, то в освещенных участках создается избыток положительного заряда, в неосвещенных — отрицательного. Следовательно, в кристалле возникает электрическое поле объемного заряда, конфигурация которого определяется распределением интенсивности света. Это может быть использовано при записи голограмм.

У многих диэлектриков поляризованное состояние, созданное каким-либо способом, можно зафиксировать так, что оно сохраняется после выключения внешнего поля без всяких посторонних воздействий в течение длительного времени. Такие

диэлектрики получили название *электретов*. Электретное состояние может быть создано различными методами. В соответствии с этим электреты делятся на *термо-, фото-, электро-, магнито-, трибо-, механо- и радиоэлектреты*.

Термоэлектреты получают следующим образом. При повышенной температуре диэлектрик поляризуется в сильном внешнем поле, а затем в этом же поле охлаждается. В результате такой обработки поляризованное состояние оказывается «замороженным», поскольку время релаксации медленных тепловых механизмов при уменьшении  $T$  снижается в тысячи и миллионы раз

$$\tau \sim \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right).$$

Поляризованное состояние термоэлектрета может сохраняться в течение многих лет. Электрет создает в окружающем пространстве постоянное электрическое поле, подобно магниту, являющемуся источником постоянного магнитного поля. Электретное состояние является метастабильным. Нагрев термоэлектрета при  $E=0$  приводит его к деполяризации.

Фотоэлектреты формируют из диэлектриков, обладающих повышенной фотопроводимостью, при одновременном воздействии электрического поля и света. Фотоэлектретное состояние может быть ликвидировано сильным электрическим полем.

При одновременном воздействии электрического и магнитного поля может быть получен магнитоэлектрет.

Электро-, трибо-, механо- и радиоэлектреты получают при воздействии лишь одного фактора: соответственно, сильного электрического поля, трения, механической деформации и радиационных воздействий.

## 9.12. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Выше отмечалось, что в ряде диэлектрических кристаллов существует спонтанная поляризация, т. е. кристалл поляризован даже в отсутствие внешнего электрического поля. Спонтанная поляризация проявляется в пьезоэлектрическом эффекте, обусловленном тепловым разупорядочиванием диполей. В обычных линейных пьезоэлектриках величина поляризации  $P$  уменьшается с ростом температуры. При этом никакие электрические поля вплоть до полей, при которых наступает пробой, не могут изменить направление вектора спонтанной поляризации. Существует, однако, большая группа диэлектриков, для которых характерно явление самопроизвольной поляризации, обладающих нелинейной зависимостью поляризации от напряженности поля и способностью к переполяризации. Такие