

Лекция 14. Полярные диэлектрические материалы

Основные понятия

Как уже ранее рассматривалось в главе 1, электрическая поляризация диэлектриков, индуцированная внешним воздействием, спадает после окончания воздействия. Поэтому диэлектрик в равновесном состоянии деполаризован. Однако существует класс диэлектриков, у которых поляризация не связана с внешними воздействиями, т.е. они обладают спонтанной поляризацией. Поляризация также может сохраняться и после окончания внешних воздействий - она получила название остаточная поляризация. Вещества, обладающие спонтанной и остаточной поляризацией относятся к классу полярных диэлектриков. Такая поляризация может существовать только в кристаллах с достаточно низкой симметрией.

Спонтанная поляризация возникает в результате фазового перехода в кристаллах, сопровождающегося искажением кристаллической структуры (понижением симметрии), из неполярной фазы в полярную фазу. Неполярная фаза называется параэлектрической в отличие от полярной сегнетоэлектрической фазы. В большинстве случаев это искажение структуры такое же, как при воздействии электрического поля на кристалл, находящийся в параэлектрической фазе.

Спонтанная поляризация P в принципе должна создавать внутри и снаружи поляризованного диэлектрика электрическое поле E . В бесконечной пластине, вырезанной перпендикулярно P

$$E = -4\pi P \quad (3.1)$$

Однако в реальных кристаллах, кроме электретов, поле E внутри и вне его равно нулю, поскольку свободные заряды, существующие в кристалле, перемещаясь к поверхностям нейтрализуют связанный заряд.

Диэлектрики характеризуются нелинейностью диэлектрических свойств, поэтому их можно отнести к классу несимметричных материалов. Нелинейными средами (материалами) называются среды, отклик которых на действие внешних возмущений нелинейно зависит от амплитуды возмущения (акустические и электромагнитные поля). В диэлектриках нелинейным параметром является диэлектрическая проницаемость. Поэтому нелинейным называется диэлектрик, в котором диэлектрическая проницаемость или восприимчивость зависят от напряженности электрического поля $\varepsilon = \varepsilon(E)$, $\chi = \chi(E)$.

Нелинейную зависимость (ε) обычно формализовано представляют в виде ряда по степеням E :

$$\varepsilon_c(E) = \varepsilon(0) + \varepsilon_1 E + \varepsilon_2 E^2 + \varepsilon_3 E^3 + \dots, \quad (3.2)$$

причем для centrosимметричных диэлектриков функция $\varepsilon(E)$ является четной:

$$\varepsilon_c(E) = \varepsilon(0) + \varepsilon_2 E^2, \quad (3.3)$$

а для неcentrosимметричных диэлектриков нечетной функцией:

$$\varepsilon_n(E) = \varepsilon(0) + \varepsilon_1 E. \quad (3.4)$$

Коэффициентом нелинейности является нелинейный дифференциальный параметр:

$$N = \left(\frac{1}{\varepsilon} \right) \frac{d\varepsilon}{dE}, \quad (3.5)$$

$$\text{отсюда } \varepsilon_c = \varepsilon N \cdot \varepsilon_n = \frac{\varepsilon N}{2E}.$$

Для рассмотрения физических процессов нелинейного изменения диэлектрической проницаемости целесообразно представить ε через изменение поляризации. На основании выражения (3.8) и представим ε как отношение поляризации к электрическому полю

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}. \quad (3.6)$$

Как правило, для всех механизмов поляризации, кроме оптической и переполяризации доменов коэффициенты ε_1 и ε_2 отрицательны. Следовательно, в сильных электрических полях диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Пироэлектрики

К классу полярных диэлектриков, обладающих спонтанной поляризацией, относятся пироэлектрики. Это кристаллические диэлектрики, на поверхности которых при изменении температуры возникают электрические заряды. При постоянной температуре поле спонтанной поляризации скомпенсировано свободными электрическими зарядами, накапливающимися вблизи поверхности полярного диэлектрика. При изменении температуры вследствие изменения интенсивности теплового движения частиц возникают изменения в расстоянии между атомами или ориентации молекул в полярных кристаллах. Это приводит к изменению величины спонтанной поляризации, в результате на поверхностях кристалла возникают нескомпенсированные электрические заряды. Поэтому пироэлектрические свойства наблюдаются только при достаточно быстром изменении температуры кристалла, когда свободные заряды не успевают компенсировать индуцированные заряды. Вследствие образования

термоиндуцированных зарядов, при подключении электродов, напыленных на поверхности, к нагрузке в цепи возникает пироэлектрический ток, а при разомкнутой цепи между электродами появляется пироэлектрическая разность потенциалов. Например, при изменении температуры на 10 К на торцах пластинки турмалина ($\text{Li}_2\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$) возникает напряжение около 10 кВ.

Физический механизм образования пироэффекта рассмотрим на примере одномерного полярного кристалла, состоящего из цепочки диполей, образованных полярными молекулами (рис. 3.1). При отсутствии теплового движения ($T_K=0$) все диполи одинаково ориентированы и создают максимальную спонтанную поляризованность (а). По мере повышения температуры возрастающее хаотическое тепловое движение молекул вызывает частичное разупорядочение диполей, а следовательно, и уменьшение спонтанной поляризованности (б, в).

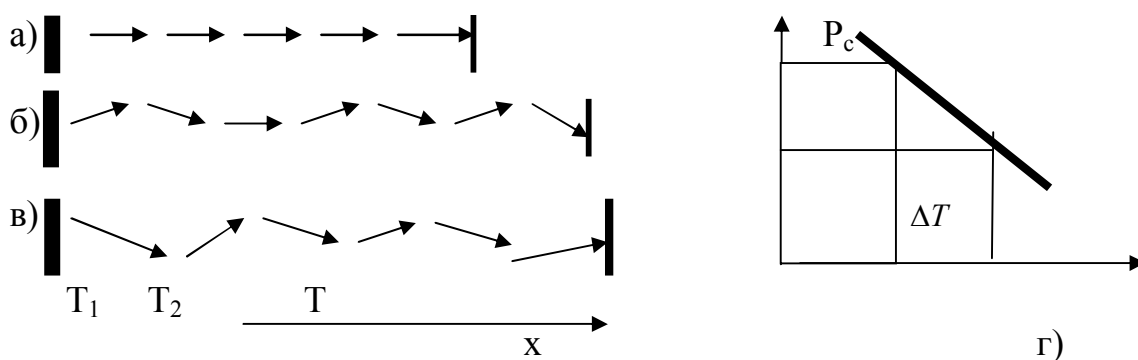


Рис. 3.1. Модельный механизм пироэлектрического эффекта

Количественно изменение поляризации как функции изменения температуры, можно представить с помощью пироэлектрических коэффициентов q_i , которые можно рассматривать как компоненты вектора (q_1, q_2, q_3):

$$\Delta P_i = -q_i \Delta T \quad (3.7)$$

Значения q_i определяются степенью разупорядочения электрических дипольных моментов с ростом температуры. Это так называемый первичный пироэлектрический эффект. Дополнительное уменьшение поляризации связано с тепловым расширением материала. Все пироэлектрики являются пьезоэлектриками, поэтому тепловое расширение посредством прямого пьезоэффекта вызывает изменение поляризации. Это вторичный пироэлектрический эффект.

Поэтому полный пироэлектрический коэффициент имеет вид

$$q = q_0 + d \cdot u \quad (3.8)$$

где d - пьезоэлектрический коэффициент, u - тепловая деформация, q_0 - пирокоэффициент, определяемый первичным пироэффектом. Наряду с

пироэффектом существует обратный ему эффект, называемый электротепловым эффектом и заключающийся в изменении температуры пироэлектрика под действием приложенного электрического поля:

$$\Delta Q = \xi_m E_m, \quad (3.9)$$

где ξ_m - компоненты вектора электротеплового эффекта.

Пироэлектрические свойства у кристаллов турмалина были обнаружены еще в восемнадцатом веке, однако их практическое использование началось два века спустя. Для практических применений важно использовать материалы, у которых значения пирокоэффициента достаточно велики и стабильны в широком интервале температур. Этим условиям удовлетворяют три группы веществ:

1. Сегнетоэлектрики, большое количество которых удовлетворяет выдвинутым выше условиям. Основное препятствие для их применения заключается в деполяризации из-за разбиения кристалла на домены. Поэтому сегнетоэлектрики монодоменизируют перед практическим использованием в качестве пироэлектрических материалов. Наиболее важными пироэлектриками – сегнетоэлектриками являются монокристаллические триглицинсульфат, ниобат и танталат лития; керамические титанат-цирконат свинца, титанат бария.

2. Линейные пироэлектрики, в которых спонтанная поляризация направлена одинаково по всему объему кристалла и ее направление не может быть изменено внешним электрическим полем. К таким кристаллам относятся сульфид кадмия, тетраборат лития и другие.

3. Полярные пленочные полимеры типа поливинилфторида. После специальной технологической обработки полимерная пленка приобретает пироэлектрические свойства.

Характеристика ряда параметров некоторых пироэлектриков приведена в табл. 3.1

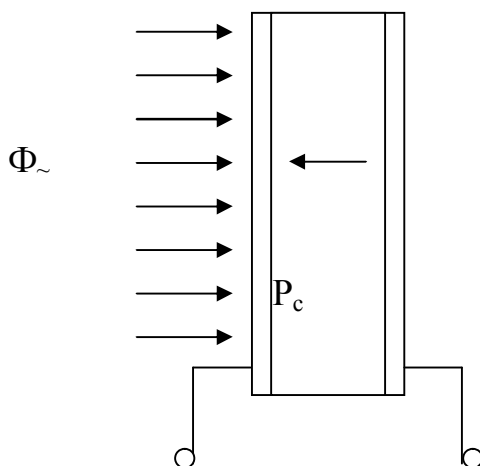


Рис. 3.2. Схема пироэлектрического приемника излучений (тепловой переменный поток Φ_{\sim} изменяет P_c , индуцируя переменное напряжение)

Таблица 3.1 Пироэлектрические параметры некоторых важнейших материалов

Монокристаллы	q , мкКл/м ² К	ϵ	$\text{tg } \delta \cdot 10^3$
Триглицинсульфат (ТГС)	330	30	5
Сульфат лития (Li_2SO_4)	100	10	1
Танталат лития (LiTaO_3)	180	45	1
Тетраборат лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	130	10	1
Керамические материалы			
Титанат-цирконат свинца $\text{Pb}(\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$	150	60	1
Титанат бария (BaTiO_3)	140	40	0,8
Пьезокерамика типа ЦТСЛ $\text{Pb}(\text{NiZr})\text{O}_3$ 0.5% La	400	400	5
Поливинилфторид	100	6,5	1

Пироэлектрический эффект в первую очередь используется в термоэлектрических преобразователях для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Пироэлектрические приемники теплового и электромагнитного излучения отличаются низким коэффициентом шумов, что позволяет детектировать мощность излучения до 10^{-9} Вт/см². Высокое быстродействие дает возможность детектировать импульсы с длительностью до 10^{-11} с в частотном диапазоне 10^{10} - 10^{20} Гц, то есть перекрывать весь диапазон от радиочастот до гамма лучей.

Пироэлектрические приемники нашли широкое применение для дистанционного измерения температур до 3000 К с точностью до 10^{-7} К, измерения интенсивности мощных лазеров, исследования пучков элементарных частиц и т. д.

Основой пироэлектрических приемников служит пироэлектрическая пластинка с металлическими электродами, нанесенными на срез, перпендикулярный полярной оси. При облучении пластины потоком лучистой энергии, изменяющим температуру, на электродах возникает электрический ток или напряжение (рис. 3.2).

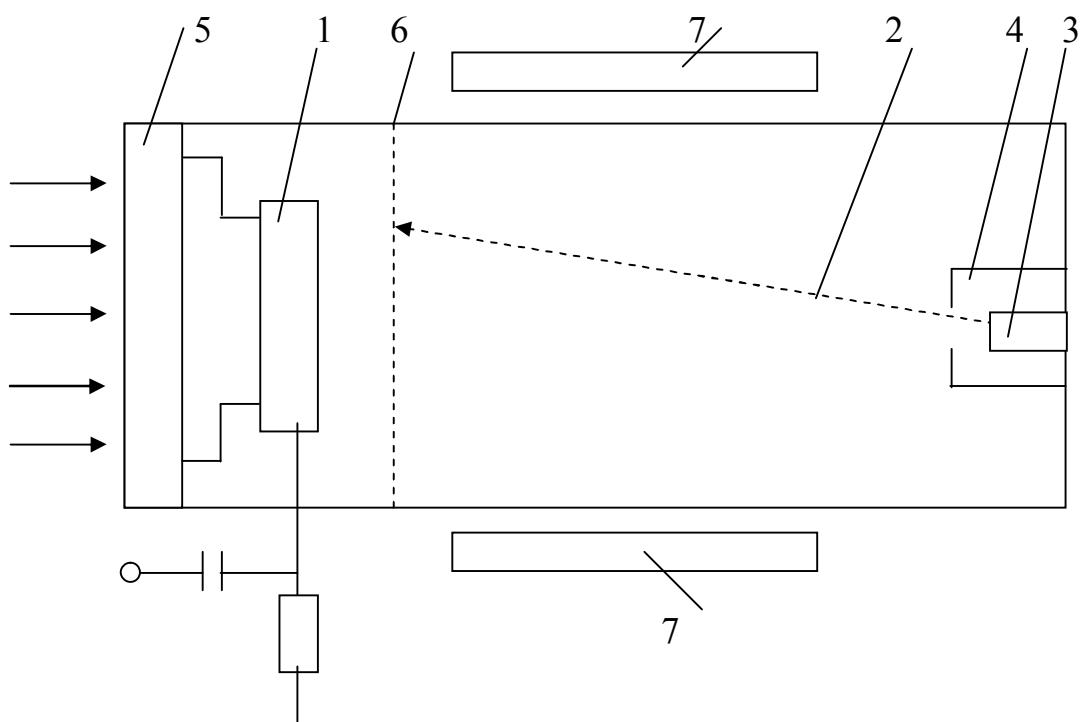


Рис. 3.3. Видикон: 1 – пироэлектрическая мишень, 2 – считывающий электронный луч, 3 – катод, 4 – ускоряющий анод, 5 – окно, 6 – сетка-коллектор, 7 – фиксирующие и отклоняющие катушки

Применение пироэлектрического эффекта особенно перспективно для индикации пространственного распределения излучений и, в частности, в системах визуализации инфракрасных изображений. Созданы пироэлектрические видиконы - тепловые передающие телевизионные трубки с пироэлектрической мишенью (рис. 3.3). С внешней стороны через окно на мишень проецируется изображение объекта. Тепловое изображение создает на мишени температурное поле и соответствующее ему распределение электрических зарядов. В соответствии с рельефом электрических зарядов модулируется ток, протекающий в цепи нагрузочного сопротивления, при сканировании мишени электронным лучом. Контраст теплового изображения при этом составляет десятые доли градуса.

Областями применения пироэлектрических видиконов являются приборы ночного видения, оценка состояния высоковольтных линий передач по данным вертолетной съемки, контроль изоляции мощных электрических машин и разнообразных технологических процессов. В медицинской практике - диагностика воспалительных процессов во внутренних органах, связанных с повышением температуры.

Электротепловой эффект находит применение для электрически управляемого понижения температуры, например, для достижения более глубокого охлаждения.