

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

М. Э. БОРИСОВА, С. Н. КОЙКОВ

ФИЗИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Учебное пособие



Издательство Ленинградского университета
Ленинград 1979

*Рекомендовано к изданию
Ленинградским политехническим институтом
им. М. И. Калинина*

УДК 537.226(075.8)

Борисова М. Э., Койков С. П. Физика диэлектриков. Учеб. пособие. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. 240 с. Ил. — 154, табл. — 12, библиогр. — 17 назв.

В пособии рассматриваются электрофизические свойства диэлектриков различного фазового состояния и структуры: газообразных, жидких, твердых — кристаллов, стекол, керамики. Приводятся экспериментальные данные и основные теоретические представления об электропроводности диэлектриков, поляризации, диэлектрических потерях.

Расчитано на студентов электротехнических и радиофизических факультетов вузов и университетов.

Б $\frac{20407-118}{076(02)-79}$ 92—79. 1704040000

© Издательство
Ленинградского
университета,
1979 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физика диэлектриков как наука сформировалась в начале XX века. Ее рождение обусловлено потребностями развивающейся электротехники — диэлектрические материалы нашли применение в качестве электрической изоляции и в конденсаторостроении.

Основатель советской школы физиков академик А. Ф. Иоффе еще до Великой Октябрьской революции выполнил серию важнейших исследований, посвященных изучению электропроводности диэлектрических кристаллов. Декреты Советской власти, план ГОЭЛРО дали толчок бурному развитию физики диэлектриков в Советской России.

Академик А. Ф. Иоффе подбирает талантливых учеников, среди которых были А. П. Александров, А. Ф. Вальтер, Б. М. Вул, И. В. Курчатов, П. П. Кобеко, К. Д. Синельников и др. Благодаря усилиям этих ученых советская физика диэлектриков вышла на передовые рубежи и на глубокой научной основе успешно решала насущные задачи, вставшие перед электротехнической промышленностью молодой республики. Монография А. П. Александрова, А. Ф. Вальтера и др. «Физика диэлектриков», вышедшая в 1932 году, обобщила результаты исследований. Эта книга до сих пор пользуется популярностью среди исследователей в области физики диэлектриков.

Следующий этап развития физики диэлектриков (40—50-е годы) в значительной степени связан с нуждами радиотехнической и электронной промышленности. Повышение требований к диэлектрическим материалам, расширение их функций вызвали необходимость более углубленного изучения природы диэлектрических явлений, и в частности сегнетоэлектричества. Работы акад. Б. М. Вула, Н. П. Богородицкого, А. А. Воробьева, Г. И. Сканава, Б. М. Тареева и их учеников, организация этими учеными всесоюзных конференций и совещаний по физике диэлектриков позволили создать разветвленную сеть научных школ, занимающихся изучением различных вопросов физики диэлектриков. Результаты исследований этих лет нашли отражение в двухтомной монографии Г. И. Сканава «Физика диэлектриков».

Развитие научно-технической революции в 60—70-е годы привело к коренным преобразованиям в электротехнике и радиоэлектронике. С одной стороны, создаются мощные энергетические установки, электрическая изоляция которых рассчитана на высокие уровни напряжения (до 1 млн В и более), высокие (до 2000 К) или, наоборот, криогенные (до 4 К) температуры. С другой стороны, бурно развивается микроэлектроника, где

диэлектрики, обладающие строго заданными свойствами, применяются в очень тонких слоях (до 1 мкм). Наконец, широким фронтом развиваются работы, связанные с использованием диэлектриков в качестве активных элементов — различных устройств на сегнетоэлектриках (включая СВЧ-технику), нелинейно-оптических преобразователей, диэлектрических приборов для электронной техники и т. д. Результаты работ в области физики диэлектриков, связанных с этими направлениями техники, освещаются частично в монографиях по отдельным направлениям, регулярно обсуждаются на международных конференциях, а с 1973 г. после 15-летнего перерыва в СССР возрождена традиция проведения всесоюзных конференций по физике диэлектриков (1973 г. — Ленинград, 1978 г. — Караганда). В связи с важностью координации работ в этом направлении в рамках Научного совета АН СССР по физике диэлектриков и сегнетоэлектриков создана специальная секция физики диэлектриков.

Физика диэлектриков как учебная дисциплина входит в учебные планы ряда электротехнических и радиофизических специальностей. Однако учебное пособие по всему курсу до сих пор не создано. Имеются пособия лишь по отдельным разделам курса, авторами которых являются Г. А. Воробьев, С. Н. Койков, П. Н. Орешкин, Ю. М. Поплавко и др. Тираж этих изданий ограничен, и поэтому ими могут пользоваться, как правило, только студенты того вуза, где работает автор пособия.

Предлагаемое вниманию читателя пособие является первой попыткой сжатого изложения тех разделов физики диэлектриков, которые входят в программу соответствующего курса для специальностей «Электронизационная и кабельная техника» и «Диэлектрики и полупроводники». Учитывая малый объем книги и ее направленность, авторы не претендуют на полное освещение успехов современной физики диэлектриков. Это задача специальной монографии, создание которой — дело будущего. Тем не менее авторы старались осветить традиционные вопросы физики диэлектриков таким образом, чтобы изложение соответствовало современному уровню науки. Поэтому в необходимых случаях в пособие включены результаты теоретических разработок, основанных на применении квантовой механики и статистической физики, а также краткое изложение результатов научных работ советских физиков, включая результаты работ самих авторов книги.

Авторы благодарны за замечания, высказанные рецензентами книги — заслуженным деятелем науки и техники РСФСР, проф. Б. М. Тареевым, лауреатом Государственной премии, проф. Е. А. Гайлишем и канд. физ.-мат. наук Е. В. Харитоновым.

Авторы заранее признательны всем читателям за любые пожелания и замечания, которые просят присылать по адресу: 195251, Ленинград, Политехническая, 29, ЛПИ им. М. И. Калинина, ЭлМФ.

ГЛАВА I

СТРУКТУРА ДИЭЛЕКТРИКОВ И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ ИХ ЧАСТИЦ

Все вещества по электрическим свойствам условно делятся на три группы — проводники, диэлектрики и полупроводники. К проводникам относятся все металлы в жидком и твердом состоянии, растворы и расплавы электролитов. Металлы характеризуются электронной проводимостью, которая возрастает с понижением температуры. Этот рост у некоторых металлов при температуре, близкой к абсолютному нулю ($T = 4\text{—}20\text{ К}$), завершается резким скачком, и металл переходит в сверхпроводящее состояние. Растворы и расплавы электролитов обладают ионной проводимостью и называются иногда проводниками II рода.

К диэлектрикам относятся все газы (включая пары металлов), многие жидкости, кристаллические, стеклообразные, керамические, полимерные вещества. В отличие от проводников диэлектрики обладают малой удельной проводимостью, которая резко растет с увеличением температуры. Малая проводимость не препятствует поляризации, обеспечивает возможность существования достаточно сильного электрического поля и объемных зарядов в диэлектрике, а именно эти явления обуславливают практическое применение диэлектриков в качестве электрической изоляции и конденсаторных материалов.

Полупроводники по удельной проводимости занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками, а по характеру температурной зависимости проводимости близки к диэлектрикам. Возможность одновременного существования значительной проводимости и объемных зарядов (электрических полей) в ограниченной области полупроводника обеспечивает работу многочисленных полупроводниковых приборов. К полупроводникам относятся ряд кристаллических веществ, некоторые стеклообразные и полимерные материалы.

Обычно считают, что металлы имеют проводимость $\gamma > > 10^6\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, полупроводники — $10^{-8}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1} < \gamma < <$

$< 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а диэлектрики — $\gamma < 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Однако эти границы условны.

Электрофизические свойства диэлектриков определяются молекулярным строением, взаимодействием и характером теплового движения составляющих их частиц — электронов, ионов, атомов, молекул. Интенсивность хаотического теплового движения этих частиц возрастает с повышением температуры, вследствие чего вещество при температуре плавления переходит из твердого в жидкое, а затем при температуре кипения — в газообразное состояние.*

Все вещества в газообразном состоянии являются диэлектриками. Расстояние между молекулами (атомами) газа достаточно велико по сравнению с их размерами, и взаимодействие молекул происходит лишь в моменты столкновений. Тепловое движение в этом случае проявляется в виде хаотического поступательного движения молекул (атомов) газа, а также в виде вращательно-колебательного движения многоатомных молекул. Движение электронов в пределах каждого атома или молекулы определяется законами квантовой механики.

Среди жидкостей имеются и диэлектрики (электроизоляционные масла, простые органические жидкости), и полупроводники (расплавленные германий, кремний), и металлы (железо, алюминий, медь в расплавленном состоянии). Законы теплового движения атомов и молекул в жидкостях особенно сложны. С одной стороны, расстояние между молекулами (атомами) жидкости почти такое же, как в твердом теле, поэтому поступательные перемещения ограничены и тепловое движение носит главным образом колебательный характер. С другой — в отличие от твердого тела при определенных условиях в жидкостях появляется возможность кооперативного перемещения одних групп молекул относительно других, что обуславливает ее текучесть.

Твердые вещества могут иметь кристаллическую либо аморфную структуру. Кристаллическим строением обладают все металлы, большинство полупроводников и многие диэлектрики (алмаз, сера, щелочно-галогидные кристаллы, различные неорганические кислородосодержащие соединения, органические кристаллы, сульфиды, селениды и др.). При таком строении в пределах каждого кристаллика наблюдается строгий порядок в расположении молекул или атомов, ионов, образующих кристаллическую решетку (трансляционная симметрия). Тепловое движение в твердых телах проявляется в виде согласованных колебаний атомов — колебаний решетки и в виде диффузион-

* В некоторых случаях наблюдается переход из твердого непосредственно в газообразное состояние (сублимация), а многие химические соединения с повышением температуры разлагаются еще до достижения температуры кипения или даже температуры плавления.

ного движения по кристаллу точечных нарушений кристаллической решетки (междоузельных ионов, или ионных вакансий). Многие вещества имеют поликристаллическую структуру, т. е. состоят из мелких кристалликов или зерен, разделенных междоузельными прослойками с нарушенной структурой, в сильной степени влияющими на электрические свойства.

Аморфное строение имеют стекла с диэлектрическими (силикатные, боратные) или полупроводниковыми (халькогенидные) свойствами. Для них характерен только ближний порядок — определенное расположение соседних атомов, однако трансляционная симметрия при этом отсутствует. Вместо строго упорядоченной кристаллической решетки связанные между собой атомы входят в состав стеклообразующей сетки. Тепловое движение при аморфном строении вещества проявляется в виде согласованных колебаний атомов (колебаний стеклообразующей сетки) и диффузионного движения слабо закрепленных ионов примесей.

Особое место среди веществ занимают полимеры, молекулы которых имеют длинноцепочечное строение. Большинство полимерных веществ обладает диэлектрическими свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется поискам и изучению полимеров с полупроводниковыми свойствами. Полимеры могут иметь аморфное либо частично кристаллическое строение. При температуре ниже температуры стеклования они находятся в стеклообразном состоянии, когда тепловое движение проявляется только в виде колебаний отдельных атомов или небольших групп атомов (боковых привесков к цепи). При температуре выше температуры стеклования аморфные полимеры пребывают в высокоэластическом состоянии. Большие обратимые деформации их в этом случае объясняются сегментальным тепловым движением — вращением целых сегментов молекул вокруг осей, проходящих через связи между атомами. Полимерные цепочки имеют вид клубков, обратимо растягиваемых под действием внешних сил.

§ 1. СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Применение квантовой механики к описанию строения атомов. Свойства атомов и молекул были поняты и объяснены количественно на основе квантовой механики, т. е. путем решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = W\Psi, \quad (1.1)$$

где $\hat{H} = \sum_{ij} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i + \frac{e^2}{r_{ij}} \right\}$ — гамильтониан системы;
 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ — оператор кинетической энергии i -го электрона; U_i — потенциальная энергия электрона

в поле ядер: e^2/r_{ij} — потенциальная энергия взаимодействия i -го и j -го электронов; Ψ — волновая функция; W — собственные значения энергии системы (атома, молекулы). Суммирование здесь производится по всем электронам.

Волновая функция Ψ отражает вероятность нахождения электрона в данной точке пространства, а квадрат волновой функции определяет плотность электронного облака. Решая уравнение (1.1), устанавливаем структуру электронных облаков и уровни энергии электронов W_n для стационарных состояний, каждое из которых характеризуется своим главным квантовым числом n . Движение электронов в атомах и молекулах по стационарным орбитам происходит без выделения или поглощения энергии.

Изменение энергии системы в результате взаимодействия с излучением или с другими атомами, молекулами возможно только в результате перехода из одного квантового состояния в другое. Например, переход из состояния с энергией W_n в состояние с энергией $W_k > W_n$ происходит в результате поглощения кванта электромагнитной энергии (света):

$$\hbar\omega = h\nu = W_k - W_n. \quad (1.2)$$

Обратный переход возможен при испускании такого же кванта света. Следовательно, квантовая механика объясняет количественно линейчатые оптические спектры атомов. Оптическая атомно-абсорбционная спектроскопия в свою очередь позволяет экспериментально определять уровни энергии, которые получают при решении уравнения Шредингера. В частности, для водорода хорошо известны спектральные серии линий Бальмера, Лаймана, Пашена.

Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Уравнение Шредингера имеет точное решение для водородоподобных атомов (и ионов), состоящих из ядра с зарядом Ze и одного электрона. В этом случае гамильтониан приобретает вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.3)$$

а форма электронных облаков или атомных орбиталей зависит от квантовых чисел, набор которых определяется решением уравнения (1.1). Главные квантовые числа $n = 1, 2, 3, \dots$ характеризуют уровни энергии электрона в атоме:

$$W_n = -\frac{Ze^2}{2a_0 n^2}, \quad (1.4)$$

где $a_0 = 0,529 \text{ \AA} = \frac{\hbar^2}{me^2}$ — радиус орбиты Бора. Орбитальные квантовые числа $l = n - 1, n - 2, n - 3, \dots \geq 0$ определяют форму электронной оболочки (атомной орбитали). Наконец, электрон имеет механический момент — спин, с которым связан магнитный момент электрона (магнетон Бора). В атоме спин

электронов может обладать только двумя взаимно противоположными направлениями, поэтому вводится спиновое квантовое число с двумя значениями: $s_i = \pm 1/2$.

Структура электронных оболочек многоэлектронных атомов. Все атомы, кроме водородоподобных, содержат два или более электронов и представляют собой систему многих тел. Для них невозможно точное решение уравнения Шредингера, и приходится использовать приближенные методы, обеспечивающие, однако, вполне достаточную для практики точность. Результат решения в принципе оказывается таким же, как и для водородоподобных атомов, т. е. энергия электронов и форма атомных орбиталей определяются главным и орбитальным квантовыми числами n, l .

Атомные орбитали, соответствующие различным орбитальным квантовым числам, обычно обозначают через s — если $l = 0$, p — если $l = 1$, d — если $l = 2$, f — если $l = 3$, и т. д. Если s -оболочке соответствует только одна орбиталь сферической формы, то p -оболочку определяют три орбитали, различающиеся направлением (трехкратное вырождение), d -оболочку — пять орбиталей (пятикратное вырождение), а f -оболочка семикратно вырождена. Согласно принципу Паули на каждой орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами, следовательно, s -оболочка может содержать не более двух электронов, p -оболочка — не более шести, d -оболочка — не более десяти, f -оболочка — не более четырнадцати.

С увеличением атомного номера последовательно заполняются оболочки со все возрастающей энергией: K -оболочка $(1s)^2$ ($n = 1, l = 0$), L -оболочка $(2s)^2(2p)^6$ ($n = 2, l = 0, 1$), M -оболочка $(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$ ($n = 3, l = 0, 1, 2$) и т. д. Верхний индекс в данном случае означает число электронов, находящихся на заполненных орбиталях. Если состояния вырождены (обладают одинаковой энергией), то электроны согласно правилу Гунда располагаются таким образом, чтобы суммарный спин электронной системы был максимальным.

Пользуясь приведенными обозначениями орбиталей, нетрудно записать электронную структуру любого атома. Например, углерод C — $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, ион титана Ti^+ — $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2 \cdot (3p)^6(3d)^2(4s)^2$.

Квантовая механика, объяснив последовательность заполнения электронных оболочек в атомах, раскрыла содержание Периодической системы элементов Менделеева.

§ 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Любая молекула (кроме иона H_2^+) представляет собой систему многих тел, поэтому решение квантовомеханического уравнения Шредингера для молекулы возможно только

приближенными методами. Эта задача успешно решается современной квантовой химией.

Точное решение уравнения Шредингера для иона H_2^+ , содержащего два протона и один электрон, служит моделью для анализа электронной структуры молекул. Волновая функция электрона в этом случае может быть записана в виде

$$\Psi = L(\lambda) M(\mu) \exp(im\varphi),$$

где φ — угол поворота относительно оси, соединяющей ядра; m — квантовое число (целое, положительное или отрицательное); $\lambda = (r_a + r_b)/R$, $\mu = (r_a - r_b)/R$ — сферондальные координаты; r_a , r_b — расстояния от электрона до ядер a и b ; R — расстояние между ядрами; $L(\lambda)$, $M(\mu)$ — функции, которые находят при решении уравнения Шредингера. Состояния со значениями $m = 0, \pm 1, \pm 2$ обозначают обычно индексами σ , π , δ (по аналогии с обозначениями атомных орбиталей s , p , d). Функция называется четной (σ_c , π_c , δ_c), если при переходе через среднюю точку между ядрами (при операции инверсии относительно этой точки) знак ее не меняется, и нечетной (σ_n , π_n , δ_n) в противном случае. Таким образом, в случае молекул вместо атомных орбиталей $1s$, $2s$, $2p$, ... необходимо знать молекулярные орбитали, которые описывают состояние электрона, движущегося в поле ядерного остова молекулы. Для многоэлектронных молекул задача решается приближенно, с учетом самосогласованного поля, действующего на данный электрон со стороны всех других электронов. Приближенное вычисление волновых функций, уровней энергии, межъядерных расстояний и энергии связей в молекулах составляет задачу квантовой химии. Например, значение энергии связи для молекулы H_2 , полученное расчетным путем, $D = 4,7467$ эВ, а определенное экспериментально $D = 4,7466 \pm \pm 0,0007$ эВ. Совпали также расчетные и экспериментальные значения расстояния между протонами $R = 0,741$ Å. Подобное сопоставление значений подтверждает достоверность современных приближенных методов квантовомеханического расчета структуры молекул.

Различают две крайние формы химической связи: ковалентную и ионную. При ковалентной связи двум атомам принадлежат одновременно одна, две, три и т. д. (в соответствии с валентностью) пары электронов. Электронные пары движутся по общим для двух атомов орбитам, так что плотность электронов между ядрами максимальна (что и обеспечивает химическую связь). В случае ионной связи электрон полностью переходит от одного атома к другому, в результате образуются положительный и отрицательный ионы, взаимодействие которых осуществляется за счет электростатических сил. Наиболее часты промежуточные случаи, когда химическая связь является частично ионной, частично ковалентной.

Зависимость энергии связи от расстояния между центрами атомов для ковалентных соединений может быть охарактеризована кривой Морзе

$$W = D \{1 - \exp[-a(R - R_0)]\}^2,$$

где D — энергия диссоциации, соответствующая равносному расстоянию между атомами R_0 . В органических соединениях встречаются ковалентные связи двух типов: σ -связи, обладающие цилиндрической симметрией и допускающие вращение вдоль оси (\rightarrow C — C \leftarrow), и π -связи, не обладающие цилиндрической симметрией (\diagup C = C \diagdown и — C \equiv C —).

В молекулах с ковалентными связями перманентный дипольный момент μ , как правило, отсутствует, тогда как в молекулах с ионными связями значение его вполне определено и выражается в дебаях ($1 \text{ Д} = 10^{-18} \text{ СГС} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$). Значение μ , однако, меньше значения произведения eR , и отношение $\mu/(eR)$ считается мерой степени ионности связи (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Молекула	μ , Д	$\mu/(eR)$
HF	1,91	0,43
HCl	1,03	0,17
HBr	0,78	0,11
HJ	0,38	0,05

Значение дипольного момента молекулы может быть приближенно оценено с помощью шкалы электроотрицательности атомов X_i . Например, $X_{\text{H}} = 2,1 \text{ Д}$, $X_{\text{Cl}} = 3,0 \text{ Д}$, $\mu_{\text{HCl}} = X_{\text{Cl}} - X_{\text{H}} = 0,9 \text{ Д}$, что мало отличается от экспериментального значения $\mu_{\text{HCl}} = 1,03 \text{ Д}$.

Электроны в молекулах, как и в атомах, движутся по законам квантовой механики. Энергия не претерпевает изменений, если электрон движется по стационарной орбите. Переходы электрона на другие орбиты обуславливают поглощение или выделение квантов энергии $\hbar\omega = h\nu = W_k - W_n$, что сказывается на электронных спектрах молекулы. В отличие от линейчатых атомных спектров молекулярные электронные спектры вследствие колебательного движения ядер имеют более сложную, полосатую структуру. Тепловое движение в газе, состоящем из молекул, может проявляться в форме:

1) поступательного, характеризуемого газовым законом ($pV = RT$ для идеального газа);

2) колебательного, обусловленного колебаниями связанных между собой атомов, ионов, образующих молекулу;

3) вращательного, вызванного вращением молекулы как целого.

Вращательное и колебательное движение молекул описывается методами квантовой механики, соответствующие уровни энергии дискретны.

При излучении или поглощении света меняется квантовое состояние молекулы, т. е. она переходит с одного уровня энергии на другой. Энергии колебательных $W_{\text{кол}}$, а тем более вращательных $W_{\text{вр}}$ уровней гораздо меньше электронных $W_{\text{эл}}$: $W_{\text{вр}} \ll W_{\text{кол}} \ll W_{\text{эл}}$. В соответствии с этим колебательные спектры молекул наблюдаются в инфракрасной области, а вращательные — в длинноволновой ИК-области или в субмиллиметровом диапазоне.

Теоретический анализ колебательных спектров двухатомной молекулы производится на основе решения уравнения Шредингера при условии, что потенциальная энергия взаимодействия колеблющихся атомов выражается формулой Морзе. Для такого ангармонического осциллятора квантовые уровни энергии имеют вид

$$W_v = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 v^2}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2,$$

где v — квантовое число. Следовательно, на основе анализа спектров можно определить энергию диссоциации D .

Анализ вращательных спектров осуществляется на основе решения уравнения Шредингера для гантельной модели молекулы — ротатора с моментом инерции $I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2$. Соответствующие уровни энергии приобретают вид

$$W_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1),$$

где j — квантовое число. Таким образом, на основе анализа спектров можно определить момент инерции молекулы I , т. е. межъядерное расстояние R .

Молекулярная спектроскопия дает информацию о структуре и строении молекул. Если молекулы полярные или имеют дипольные группы, то колебательное, вращательное (или более сложное колебательно-вращательное) движение обуславливает появление определенных полос в ИК-спектрах. Если молекулы неполярны, то соответствующие линии обнаруживаются в спектрах комбинационного рассеяния. В этом случае свет с частотой ν (в видимой или ультрафиолетовой области), проходя через кювету с веществом, приобретает частоты $\nu - \nu_{\text{кол}}$, $\nu - 2\nu_{\text{кол}}$, ... (стоксовы линии) и $\nu + \nu_{\text{кол}}$, $\nu + 2\nu_{\text{кол}}$, ... (антистоксовы линии). Квантовый характер взаимодействия света с веществом под-

тверждается экспериментально: отношение интенсивностей стоксовых и антистоксовых линий соответствует выражению

$$\frac{I_{\text{ст}}}{I_{\text{антист}}} \sim \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right),$$

согласно которому по экспериментальным данным может быть определена постоянная Планка h .

§ 3. СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В НИХ

В жидкости молекулы располагаются на небольшом расстоянии друг от друга и связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия. В случае полярных молекул существенную роль играет ориентационное взаимодействие, энергия которого при благоприятной ориентации двух соседних диполей составляет $U_0 = -2\mu^4/(3kTr^6)$, где r — расстояние между диполями. Взаимодействие полярной и неполярной молекулы носит индукционный характер: полярная молекула индуцирует дипольный момент в неполярной. Энергия взаимодействия составляет $U_{\text{и}} = -2\alpha\mu^2/r^6$, где α — поляризуемость молекулы. Наконец, взаимодействие двух неполярных молекул обусловлено индуцированием дипольного момента в одной молекуле под действием флуктуационного дипольного момента другой. Соответствующая энергия на пару молекул составляет $U_{\text{д}} = -3W_{\text{и}}\alpha^2/(4r^6)$. Силы взаимодействия при этом называются дисперсионными ($W_{\text{и}}$ — энергия ионизации).

Помимо ориентационных, индукционных, дисперсионных сил, определяющих ван-дер-ваальсово и дипольное взаимодействие, в ряде жидкостей, молекулы которых содержат группы ОН, NH, существует водородная связь, по прочности приближающаяся к химической. Водородная связь осуществляется протоном H^+ , находящимся между двумя электроотрицательными атомами (О, N). Благодаря водородной связи образуются димеры (муравьиная кислота НСООН), тримеры (синильная кислота НСN), а также происходит определенное структурное упорядочение молекул жидкости (вода, спирты).

Жидкости обладают ближним порядком. Это подтверждается рентгено- и нейтронографическими исследованиями: на рентгенограммах наблюдаются размытые кольца, по расположению которых относительно центра можно судить о средних расстояниях $r_{\text{ср}}$ между соседними молекулами, а по интенсивности — о координационном числе (число ближайших соседей N). Значения $r_{\text{ср}}$ и N для жидкости и кристалла близки.

В отличие от твердых тел жидкости текучи. Сила сопротивления движению различных тел в жидкости F характеризуется вязкостью

$$\eta = \frac{F(z_2 - z_1)}{S(v_2 - v_1)},$$

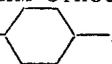
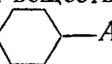
где v_2 и v_1 — скорость движения жидкости на расстояниях z_2 и z_1 от площадки S , на которую действует сила F . Вязкость жидкости уменьшается с повышением температуры, так как тепловое движение усиливается и связи между молекулами ослабляются:

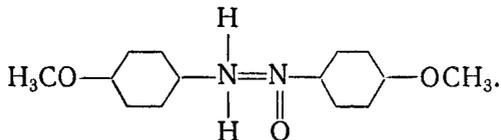
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right).$$

Вместе с тем с повышением температуры вязкость газа возрастает, поскольку торможение движущихся в нем объектов осуществляется за счет кинетической энергии поступательного движения молекул.

Силы взаимодействия молекул жидкости обеспечивают поверхностное натяжение σ , которое характеризуется работой A , необходимой для разделения на две равные части столба жидкости сечением 1 см^2 . Поверхностное натяжение σ может быть определено экспериментально по высоте h подъема жидкости в капилляре со смачиваемыми стенками: $\sigma = rhgd/2$ или по объему отрывающейся капли: $\sigma = Vgd/K$, где r — радиус капилляра; K — коэффициент, характеризующий конструкцию капельницы; g — ускорение силы тяжести; d — плотность жидкости.

Теоретические представления о природе жидкого состояния достаточно сложны и до конца не разработаны. Согласно ячеечной модели каждая молекула движется независимо внутри ячейки, созданной другими молекулами. Согласно туннельной модели жидкости могут перемещаться вдоль одномерного туннеля, возникающего в направлении движения молекулы в результате тепловых колебаний окружающих молекул. Наконец, в жидкостях с водородными связями (ассоциированных) возникают и разрушаются упорядоченные области — сиботаксические группы.

Особое место среди жидкостей занимают жидкие кристаллы. К ним относятся вещества, состоящие из длинных молекул типа A —— B —— A , где связанная с бензольными кольцами средняя часть представляет собой относительно прочную атомную группу вытянутой формы. Примером такой молекулы является молекула параазоксианизола



Жидкие кристаллы могут находиться в двух состояниях: нематическом, когда образуются области с параллельно расположенными молекулами, и в смектическом, когда кроме параллельного расположения молекулы встречается расположение молекулы в виде слоев (концы молекул находятся на одном уровне).

В технике жидкие кристаллы применяются для определения температуры (по изменению окраски) и в световых индикаторах (свечение под действием электрического поля).

§ 4. СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Структура кристаллической решетки. Кристаллы характеризуются упорядоченным расположением атомов (ионов), находящихся на большом расстоянии друг от друга, — дальним порядком. Атомы, составляющие кристалл, образуют кристаллическую решетку, что определяет трансляционную симметрию кристалла: бесконечная решетка совмещается сама с собой при параллельном сдвиге кристалла в направлении вектора $\mathbf{r} = a\mathbf{l}_1 + b\mathbf{l}_2 + c\mathbf{l}_3$, где \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — базисные векторы; l_1 , l_2 , l_3 — целые числа.

Структура кристаллов исследуется рентгено-, электро- и нейтронографическими методами. В результате дифракции и интерференции волн от узлов кристаллической решетки на экране (фотопленке) появляются рефлексы (пятна). Углы, характеризующие направление первичного (α_0 , β_0 , γ_0) и дифракционного (α_h , β_k , γ_l) лучей, связаны между собой условиями Лауэ:

$$a (\cos \alpha_h - \cos \alpha_0) = h\lambda,$$

$$b (\cos \beta_k - \cos \beta_0) = k\lambda,$$

$$c (\cos \gamma_l - \cos \gamma_0) = l\lambda,$$

где λ — длина волны; h , k , l — индексы, характеризующие дифракционный луч; a , b , c — параметры решетки. Эти условия соответствуют формуле Брэгга

$$n\lambda = 2d \sin \alpha,$$

определяющей дифракцию рентгеновского излучения на плоскостях кристаллической решетки (α — угол падения, d — межплоскостное расстояние, n — порядок отражения).

Различают три основных метода рентгеноструктурного анализа: 1) метод Лауэ, когда кристалл неподвижен и применяется «белое» рентгеновское излучение, содержащее непрерывный набор длин волн; 2) метод вращающегося кристалла, когда длина волны λ фиксирована; 3) метод Дебая — Шерера, когда исследуемое вещество представляет собой спрессованный мелкокристаллический порошок.

Электро- и нейтронография основаны на использовании волновых свойств материальных частиц — с частицей массой m связана волна де Бройля длиной $\lambda = h/(mv)$. Эти методы наиболее пригодны для обнаружения легких элементов (например, водород), атомы которых не регистрируются путем рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские лучи регистрируют, фактически, распределение электронной плотности в кристалле.

Существует 14 типов трансляционных кристаллических решеток (решеток Бравэ), которые объединены в семь систем (сингоний). Каждая система содержит несколько кристаллографических классов (всего их 32), различающихся свойствами симметрии. Для кристаллов они следующие:

1, 2, 3, 4, 6 — поворотные оси 1-го — 6-го порядка (поворот на $\frac{2\pi}{n}$, где n — порядок оси, приводит к самосовмещению решетки кристалла);

$\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ — инверсионные оси (центр симметрии вместе с соответствующей поворотной осью);

m — плоскость симметрии (зеркальное отражение).

Форма решеток Бравэ характеризуется относительными размерами базисных векторов a , b , c и углами между ними α , β , γ (каждый угол лежит против соответствующего вектора). В табл. 2 приведены характеристики семи систем и свойства симметрии 32 классов кристаллов.

Таблица 2

Система	Характеристики систем	Свойства симметричных классов
Триклинная	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1, $\bar{1}$
Моноклинные	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ$	2, m , $2/m$
Ромбическая	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	222, $mm2$, $m\bar{3}m$
Гексагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6, $\bar{6}$, 622 , $6mm$ $6/m$, $\bar{6}2$, $6/m\bar{3}m$
Ромбоэдрическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3, $\bar{3}$, 32 , $3m$, $\bar{3}m$
Тетрагональная	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4, $\bar{4}$, 422 , $4mm$ $4/m$, $42m$, $4/m\bar{3}m$
Кубическая	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23, 432 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$, $m\bar{3}m$

Кристаллы анизотропны, их свойства характеризуются тензорными величинами. Свойства симметрии налагают определенные ограничения на компоненты тензоров, сокращая их число для симметричных структур.

По характеру сил связи между частицами, образующими кристаллическую решетку, различают четыре типа кристаллов: 1) ионные, состоящие из положительных и отрицательных ионов (ионная связь); 2) атомные, состоящие из атомов (ковалентная связь); 3) молекулярные, состоящие из молекул (силы Ван-дер-Ваальса, или водородная связь); 4) металлические (в узлах находятся ионы металла, заряд которых компенсируется делокализованными электронами).

В реальном кристалле кристаллическая решетка может обладать дефектами различных типов:

1) точечные — вакансии (отсутствие ионов в узле) и междоузельные ионы, парные дефекты по Шоттки (вакансии двух противоположно заряженных ионов) и по Френкелю (вакансия и междоузельный ион), центры окраски и ловушки, захватывающие электроны;

2) линейные — дислокации различных типов;

3) пространственные — поры, границы раздела кристаллитов в поликристаллическом материале.

Свойства кристаллитов в значительной степени определяются характером дефектов кристаллической решетки, а некоторые явления (ионная проводимость) вообще невозможны без них.

Тепловое движение в кристаллах. Различают два типа теплового движения в кристаллах: колебания кристаллической решетки и диффузионное движение дефектов. В ионных кристаллах колебания решетки могут быть продольными ($k \parallel r$) и поперечными ($k \perp r$), акустическими ($\varphi_+ \approx \varphi_-$) и оптическими ($\varphi_+ = \pi + \varphi_-$). Здесь k — волновой вектор, характеризующий направление распространения волны в решетке, а r — смещение ионов в ходе колебаний, φ_+ и φ_- — фазы колебания соседних положительных и отрицательных ионов.

Интенсивность колебаний возрастает с повышением температуры. Энергия может поглощаться и испускаться решеткой квантами — фононами $\hbar\omega$, где ω — круговая частота колебаний. Оптические колебания обуславливают появление в кристалле поляризационных волн, поэтому они зависят от диэлектрических свойств (гл. III). Акустические колебания характеризуют упругие свойства кристалла, распространение звука и т. д.

Диффузионное движение дефектов кристаллической решетки оказывает влияние на диффузию и ионную проводимость. Это термически активированный процесс, который может быть рассмотрен на основе модели периодических потенциальных барьеров. Вероятность перехода дефекта (междоузельного иона или вакансии) из одного положения равновесия в другое ω_{12} определяется частотой колебаний дефекта $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ и вероятностью $\exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$ приобретения энергии за счет тепловых флуктуаций, достаточной для преодоления потенциального барьера:

$$\omega_{12} = \nu_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right).$$

С учетом этого выражения можно получить соотношения, характеризующие диффузию, ионную проводимость, релаксационные диэлектрические потери.

§ 5. СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ, СТЕКЛООБРАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В НИХ

Полимерные молекулы — это длинноцепочечные образования, которые состоят из десятков, сотен мономерных звеньев, соединенных между собой химически. К основной цепи (хребту молекулы) подсоединяются боковые группы. По строению основных цепей полимеры могут быть линейными, разветвленными и пространственно сшитыми (в этом случае полимерные цепи — соседние молекулы соединены друг с другом поперечными шшивками). По химической природе атомов, образующих основную цепь, различают карбоцепные (только углерод), гетероцепные (с включением других атомов, фенильных колец и т. д.) и кремнийорганические (цепь состоит из чередующихся атомов кремния и кислорода). По расположению боковых групп полимеры делятся на изотактические (все группы расположены с одной стороны цепи), синдиотактические (группы чередуются в строгом порядке — с одной и другой стороны цепи) и атактические (с хаотическим, нерегулярным расположением групп).

Боковые группы могут иметь дипольный момент. Такие полимеры называются полярными. Это полиметилметакрилат (ПММА), поливинилацетат (ПВА), поливинилхлорид (ПВХ), поливиниловый спирт (ПВС), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), хлоропеновый каучук. К неполярным полимерам относятся полиэтилен (ПЭ), полистирол (ПС), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полипропилен (ПП), натуральный каучук.

Углы между мономерными звеньями могут меняться в результате поворота в пределах связей С—С. В результате полимерные цепи в растворе образуют обычно клубки, конфигурация которых зависит от степени заторможенности внутримолекулярного движения: слабой — у гибкоцепных полимеров, сильной — у жесткоцепных полимеров, сохраняющих даже в растворе палочкообразную форму.

Внутримолекулярное вращение определяет также механические свойства полимеров в блоке, молекулы которых при $T > T_c$ (T_c — температура стеклования) представляют собой подвижные образования из отдельных сегментов, включающих несколько мономерных звеньев. В этом случае полимер находится в высокоэластическом состоянии, обратимые деформации при растяжении (сжатии) могут достигать сотен процентов, а природа упругости проявляется в особой, кинетической форме, что накладывает отпечаток на механику и термодинамику полимеров.

При $T < T_c$ полимер находится в стеклообразном состоянии, сегментальное движение основных цепей заторможено; сохраняется лишь движение боковых групп.

Упаковка полимерных цепей в блоке полимера может быть достаточно упорядоченной (кристаллизующиеся полимеры) и

сравнительно хаотичной (аморфные полимеры). Кристаллизующимся полимерам свойственна кристаллическая фаза, которая при температуре плавления $T_{пл}$ переходит в аморфную. Соотношение между кристаллической и аморфной фазами определяет процент кристалличности. Аморфные полимеры (или аморфная фаза в кристаллизующихся полимерах), как уже указывалось, с повышением температуры при $T = T_c$ переходят из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для данного кристаллизующегося полимера $T_c < T_{пл}$: для политетрафторэтилена $T_c = -113^\circ\text{C}$, $T_{пл} > 327^\circ\text{C}$, для полиэтилена $T_c = -68^\circ\text{C}$, $T_{пл} = 105^\circ\text{C}$.

Структура и тепловое движение в полимерах широко изучаются разными физическими методами. Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния по положению, интенсивности, поляризации различных полос в спектре позволяют определять состав полимера (наличие различных функциональных групп), степень кристалличности, механизм теплового движения составных частей молекулы. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает представление о подвижности молекулы. Дифференциальный термический анализ (ДТА) характеризует тонкие тепловые эффекты при различных термодинамических переходах. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей служит средством исследования упаковки цепей в кристаллической фазе. Наблюдения в поляризованном свете и электронно-микроскопические исследования позволяют изучать надмолекулярную структуру кристаллизующихся и аморфных полимеров (глобулярную, фибриллярную, сферолитную).

Неорганические стекла получают в результате переохлаждения расплавов без кристаллизации. Рентгенограммы стекол практически неотличимы от рентгенограмм жидкостей и характеризуются наличием только размытых колец. Следовательно, в стеклах отсутствует дальний порядок расположения атомов. Структурные элементы (ближний порядок) в кристаллах и стеклах почти одинаковы, однако в стеклах в отличие от кристаллов эти элементы образуют беспорядочную сетку типа сильно сшитого пространственного полимера.

Типичными стеклообразующими окислами M_xO_y являются SiO_2 , B_2O_3 , а также GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 . Стекла, образованные этими окислами, состоят из тетраэдров SiO_4 , GeO_4 , PO_4 , AsO_4 или треугольников BO_3 , соединенных вершинами в трехмерные сетки, где каждый атом кислорода связан с двумя атомами металла.

Окислы щелочных и щелочноземельных металлов, добавленные к стеклообразующему окислу в процессе изготовления стекла, играют роль плавней, снижающих температуру плавления. Наличие этих окислов в составе стекла сильно влияет на диэлектрические его свойства и видоизменяет структуру. Напри-

мер, при введении Na_2O в силикатное стекло вместо мостового атома кислорода, связывавшего два атома кремния, появляются два немостовых атома кислорода, с которыми связаны ионы Na^+ , размещающиеся в междоузлиях структурной сетки.

По химическому составу различают: 1) чистые плавные окислы SiO_2 , B_2O_3 ; 2) силикатные стекла с добавкой окислов щелочных металлов; 3) силикатные стекла с добавкой окислов щелочноземельных металлов; 4) свинцово-силикатные стекла, отличающиеся малой электропроводностью; 5) боросиликатные стекла, характеризующиеся малым коэффициентом температурного расширения; 6) алюмосиликатные стекла, обладающие высокой температурой плавления, и др.

Тепловое движение в стеклах сводится к колебаниям стеклообразующей сетки (как и кристаллической решетки) и диффузионному перемещению (миграции) слабо закрепленных щелочных и щелочноземельных ионов.

Г Л А В А II

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

§ 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОХОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Диэлектрики с идеальной структурой не должны проводить электрический ток. В таких диэлектриках все заряженные частицы взаимосвязаны, они не могут приобретать ускорения под действием электрического поля, составляющую скорости в направлении поля и перемещаться на значительные по сравнению с молекулярными расстояния. Однако в действительности в любом диэлектрике имеются нарушения структуры, обуславливающие наличие подвижных носителей зарядов — заряженных частиц, способных перемещаться на значительные расстояния под действием внешнего поля. Носители заряда находятся в непрерывном тепловом движении. Внешнее электрическое поле действует на них с силой $F = eE$, сообщая ускорение $a = F/m^* = eE/m^*$, где m^* — эффективная масса носителя заряда (она может отличаться от массы свободной заряженной частицы при электронном механизме проводимости твердых диэлектриков). Однако в процессе хаотического теплового движения носители заряда периодически сталкиваются с атомами диэлектрика и теряют приращение скорости $\Delta u = \tau a$, приобретенное под действием поля за время τ свободного пробега между двумя следующими друг за другом столкновениями. В результате такого действия электрического поля и дезориентирующего влияния хаотического теплового движения носители заряда в среднем приобретают составляющую скорости $u = a\tau/2 = eE\tau/(2m^*)$ в направлении поля. Эта составляющая скорости называется скоростью дрейфа, а отношение $u/E = \mu$ — подвижностью носителей заряда.

В зависимости от структуры диэлектрика носители заряда могут иметь разную природу и происхождение. В газообразных диэлектриках — это положительные и отрицательные ионы, электроны, возникающие в результате ионизации молекул газа частицами высокой энергии. В жидких диэлектриках — это ионы,

возникающие в результате диссоциации молекул примесей, коллоидные заряженные частицы, а в некоторых случаях и электроны, эмиттируемые из катода. В ионных кристаллах — это точечные дефекты кристаллической решетки — вакансии (пустые узлы) и междоузельные ионы. В твердых диэлектриках с электронным механизмом проводимости — это электроны в зоне проводимости и дырки в заполненной зоне (появляются при освобождении части энергетических уровней заполненной зоны). Если концентрация носителей заряда i -го типа в точке \mathbf{r} равна $n_i(\mathbf{r})$, подвижность этих носителей μ_i , заряд e_i , то плотность кондуктивного тока (тока проводимости) в этой точке выражается известным соотношением

$$j_{\text{уп}}(\mathbf{r}) = \sum_i n_i(\mathbf{r}) e_i \mu_i E(\mathbf{r}),$$

где суммирование проводится по всем i -м типам носителей, существующих в данном диэлектрике. Величина

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{j_{\text{уп}}(\mathbf{r})}{E(\mathbf{r})} = \sum_i n_i(\mathbf{r}) e_i \mu_i$$

называется удельной проводимостью диэлектрика в точке \mathbf{r} .

В исходном состоянии (при отсутствии электрического поля) соблюдается правило электронейтральности, т. е. суммарный заряд всех заряженных дефектов диэлектрика в каждой точке \mathbf{r} равен нулю. Кроме носителей заряда — подвижных заряженных дефектов — в диэлектрике могут существовать и неподвижные заряженные дефекты (в частности, захваченные ловушками носители заряда). Обозначая концентрацию захваченных носителей i -го типа (или неподвижных дефектов) через n_{it} , для исходного, электронейтрального, состояния диэлектрика имеем

$$\sum_i n_i^0(\mathbf{r}) e_i + \sum_i n_{it}^0(\mathbf{r}) e_{it} = 0.$$

В результате инжекции зарядов в диэлектрик, а также перемещения их на макроскопические расстояния и закрепления на ловушках изменяется концентрация свободных и захваченных носителей: $n_i(\mathbf{r}) \neq n_i^0(\mathbf{r})$, $n_{it}(\mathbf{r}) \neq n_{it}^0(\mathbf{r})$. В результате электронейтральность нарушается, и в диэлектрике появляется объемный заряд

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i [n_i(\mathbf{r}) - n_i^0(\mathbf{r})] e_i + \sum_i [n_{it}(\mathbf{r}) - n_{it}^0(\mathbf{r})] e_{it} \neq 0,$$

который определяет распределение электрического поля в диэлектрике в соответствии с уравнением Пуассона. Ограничиваясь для простоты рассмотрением одномерного случая (все величины зависят только от координаты x , но неизменны в плоскости yOz при данном x), получаем

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad \text{или} \quad \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}.$$

В процессе прохождения электрического тока объемный заряд $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$ с течением времени меняется, т. е. изменяется во времени и напряженность электрического поля $E(\mathbf{r}, t)$. В связи с этим кроме кондуктивного тока $j_{\text{пр}} = \gamma(\mathbf{r}, t)E(\mathbf{r}, t)$ необходимо учитывать и ток смещения $j_{\text{см}} = \frac{\partial D}{\partial t} = \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}$, что в сумме составляет полный ток:

$$j = j_{\text{пр}} + j_{\text{см}} = \gamma E + \epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}. \quad (2.1)$$

В одномерном случае плотность полного тока зависит от времени, но не зависит от координаты, что определяется условием сохранения заряда. Это условие (уравнение непрерывности заряда) может быть записано в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial j_{\text{пр}}}{\partial x}.$$

Дифференцируя (2.1) по координате x с учетом уравнений Пуассона и непрерывности заряда, получаем

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial j_{\text{пр}}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} \right) = \frac{\partial j_{\text{пр}}}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

т. е. полный ток j действительно не зависит от координаты.

Итак, прохождение тока через диэлектрик характеризуется совокупностью взаимосвязанных уравнений: уравнением полного тока, включающего сумму тока проводимости и тока смещения; уравнением непрерывности зарядов, определяющим изменение объемного заряда ρ со временем за счет кондуктивного тока; уравнением Пуассона, выражающим распределение поля в диэлектрике при наличии объемного заряда ρ . Прохождение тока проводимости через диэлектрик определяется удельной проводимостью $\gamma(\mathbf{r}, t) = \sum_i n_i(\mathbf{r}, t) e_i \mu_i$, которая может зависеть от координаты и времени вследствие зависимости от этих параметров концентрации носителей зарядов $n_i(\mathbf{r}, t)$.

Для полного анализа явлений, связанных с прохождением тока через диэлектрик, к перечисленным уравнениям необходимо добавить уравнения баланса заряженных частиц, учитывающие возникновение носителей вследствие ионизации и их исчезновение вследствие рекомбинации. Кроме того, значительные трудности возникают в связи с необходимостью учитывать условия на границе контакта диэлектрик — электроды, ибо на границах существуют специфические закономерности рождения и исчезновения носителей заряда.

Контактные явления. Явления на контактах электрод — диэлектрик могут играть весьма существенную роль в прохождении электрического тока через диэлектрик. В частности, прохождение стационарного электрического тока возможно только в случае, если соответствующие носители заряда поставляются со стороны одного из электродов. Например, в случае тлеющего

газового разряда достаточное число электронов из катода поступает в результате вторичной ион-электронной эмиссии при бомбардировке его положительными ионами из газового разряда. Далее, в случае ионных кристаллов беспрепятственное прохождение ионного тока возможно, если один из электродов изготовлен из материала, поставляющего в кристалл необходимые ионы (анод из серебра в случае кристаллов AgBr , где основными носителями являются междоузельные ионы Ag^+). Такой контакт электрод — диэлектрик, который обеспечивает условия стационарного протекания тока за счет носителей, имеющихся в объеме, может быть назван нейтральным. Из нейтрального контакта дополнительные носители, не характерные для данного диэлектрика, не внедряются, а вместе с тем не создаются обедненные носителями слои, препятствующие прохождению тока.

Другим типом контакта является инжектирующий, снабжающий диэлектрик избыточными носителями, не присущими самому диэлектрику. Инжектирующим контактом является раствор электролита (соли или кислоты), находящийся в контакте с полимерным диэлектриком. С помощью таких контактов целенаправленно изучают ионную проводимость в полимерах, обусловленную ионами, которые инжектируются (внедряются) из раствора электролита под действием приложенного к электродам напряжения. Инжектирующий (или омический) контакт можно наблюдать также в системе металл — диэлектрик при условии, что для электронов работа выхода из металла в вакуум φ_m меньше, чем из диэлектрика в вакуум φ_d . При этом условии ($\varphi_m < \varphi_d$) в приконтактной области диэлектрика за счет перехода электронов из металла создается резервуар электронов, которые при воздействии внешнего электрического поля могут перемещаться по диэлектрику. Электронные инжекционные токи в диэлектриках, обусловленные инжектирующим контактом, могут возникать даже в тех случаях, когда сам диэлектрик практически идеален и концентрация собственных носителей заряда близка к нулю.

Наконец, еще одним типом контакта является блокирующий контакт, препятствующий прохождению носителей заряда через границу электрод — диэлектрик или разрядке носителей, подходящих из объема, на границе с электродом. Если со стороны электрода носители заряда, обеспечивающие прохождение электрического тока через диэлектрик, не поступают, то в прилегающей к нему области диэлектрика образуются обедненные носителями слои с повышенным удельным сопротивлением и ток, проходящий через диэлектрик, уменьшается с течением времени. Такой процесс иногда называется формовкой (образование запорных слоев). Он наблюдался, например, при изучении электропроводности кальцита. Если носители заряда, подходя к электродам, не разряжаются, то образуются объемные заряды (положительный — у катода, отрицательный — у анода), препят-

ствующие прохождению электрического тока и вызывающие со временем его спад. Такой процесс в щелочно-галогидных кристаллах был экспериментально исследован А. Ф. Иоффе и назван им приэлектродной поляризацией. Теоретический анализ этого процесса содержится в работах Б. Яффе, Д. Макдональда.

При электронном механизме проводимости запорные свойства контакта проявляются при $\varphi_m > \varphi_d$. В этом случае в диэлектрике близ катода создается обедненный электронами слой, и эмиссия электронов из катода в диэлектрик возможна только в сильных электрических полях (автоэлектронная эмиссия). В промежуточном случае ($\varphi_m = \varphi_d$) контакт металл — диэлектрик является нейтральным, и электронные токи могут проходить беспрепятственно, если диэлектрик обладает электронным механизмом проводимости. При формулировке полной системы феноменологических уравнений с граничными условиями, характеризующей прохождение электрического тока через диэлектрик, следует учитывать блокирующие, запорные и нейтральные свойства контактов.

Зависимость тока через диэлектрик от времени воздействия электрического поля. Во многих случаях после подключения источника постоянного напряжения к электродам значение тока, проходящего через диэлектрик, с течением времени уменьшается. В зависимости от свойств диэлектрика и электродов, механизма электропроводности такой спад может быть вызван разными причинами:

а) приэлектродной поляризацией — в случае ионной проводимости и блокирующих контактов с электродами;

б) накоплением зарядов на границах раздела и связанным с ним перераспределением электрического поля — в случае неоднородных диэлектриков;

в) электроочисткой — необратимым удалением носителей заряда (ионов, коллоидных частиц) и разрядкой их на электродах;

г) захватом электронов (или дырок), инжектированных в диэлектрик, на ловушки — носители заряда закрепляются, локализуются и перестают участвовать в переносе тока;

д) установлением релаксационной поляризации с течением времени, что определяет убывание со временем поляризационного тока.

В случае приэлектродной поляризации вблизи электродов накапливаются объемные заряды, что ведет к перераспределению потенциала по толщине диэлектрика (рис. 1). В результате напряженность поля в средней части образца диэлектрика уменьшается, с чем и связан спад тока с течением времени. Объемные заряды создают э. д. с., направленную обратно приложенному полю и достигающую нескольких киловольт (в связи с этим приэлектродная поляризация ранее называлась высоковольтной). Если источник напряжения отключить и замкнуть электроды на

измерительный прибор, то появится ток разрядки, протекающий в направлении, обратном зарядному току, также убывающий с течением времени (рис. 2). В этом случае соблюдается приближенное равенство

$$I_{\text{зар}}(t) - I_{\text{ост}} = -I_{\text{разр}}(t - t_0), \quad (2.2)$$

где t_0 — момент отключения источника напряжения и замыкания электродов на измерительный прибор; $I_{\text{ост}}$ — остаточный ток, устанавливающийся при $t \rightarrow \infty$.

Если напряжение на электродах уменьшить до некоторого значения U_t , то величину U_t можно подобрать так, чтобы в пер-

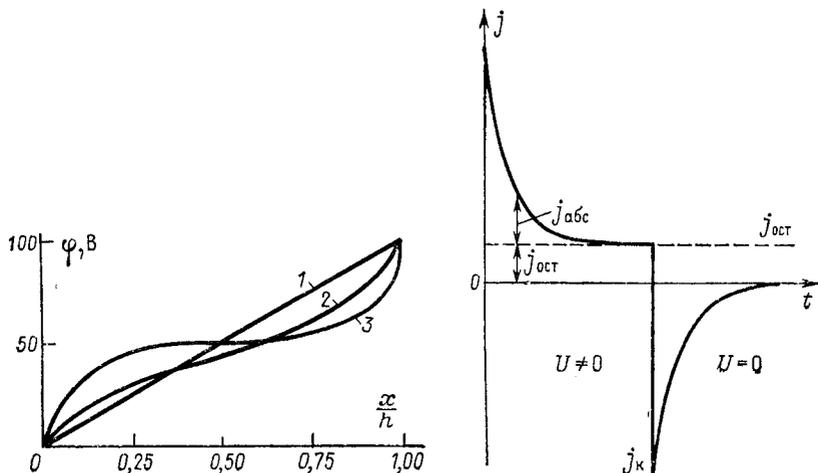


Рис. 1. Распределение потенциала по толщине кристалла кварца в момент подключения источника напряжения (1), через некоторое время (2) и после установления стационарного состояния (3).

Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени при зарядке и разрядке конденсатора с двухслойным диэлектриком.

вый момент значение тока равнялось нулю. А. Ф. Иоффе предположил, что это значение U_t соответствует э. д. с. поляризации P_t в момент времени t , и на основе этого рекомендовал определять «истинное» сопротивление диэлектрика по формуле

$$R_{\text{ист}} = \frac{U - P_t}{I_t},$$

где $P_t = U_t$ — э. д. с. «высоковольтной» поляризации. Однако такой метод определения $R_{\text{ист}}$ требует дополнительного подтверждения и применим только к диэлектрикам с удельной проводимостью $\gamma \approx 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

В случае неоднородных диэлектриков спад тока с течением времени можно проанализировать на основе решения уравнения

полного тока, если известны значения удельной проводимости γ_i и диэлектрической проницаемости ϵ_i каждого слоя (компоненты) композиционного неоднородного диэлектрика. Простейшим неоднородным диэлектриком является плоский конденсатор с двухслойным диэлектриком, удельная проводимость слоев которого γ_1, γ_2 , диэлектрическая проницаемость ϵ_1, ϵ_2 и толщина слоев h_1, h_2 . Уравнение плотности полного тока для этого случая

$$j = \gamma_1 E_1 + \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = \gamma_2 E_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt},$$

а напряжение $U = -(E_1 h_1 + E_2 h_2)$. В начальный момент времени $t = 0$ напряженности поля в слоях распределяются в соответствии с равенством $\epsilon_1 E_1^0 = \epsilon_2 E_2^0$, поскольку при $t = 0$ заряд на границе раздела слоев равен нулю. С этого момента за счет разности кондуктивных токов $\gamma_1 E_1 \neq \gamma_2 E_2$ на границе раздела слоев накапливается заряд, что вызывает перераспределение напряженности электрического поля, которое продолжается до тех пор, пока в слоях не устанавливается равенство кондуктивных токов:

$$\gamma_1 E_1^\infty = \gamma_2 E_2^\infty \text{ при } t \rightarrow \infty.$$

На основании решения уравнения полного тока при указанных начальных условиях находят зависимость плотности тока от времени при зарядке конденсатора с двухслойным диэлектриком

$$j_{\text{зар}} = \frac{(\epsilon_2 \gamma_1 - \epsilon_1 \gamma_2)^2 h_1 h_2 U}{(\epsilon_1 h_2 + \epsilon_2 h_1)^2 (\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1)} e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\gamma_1 \gamma_2 U}{\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1}$$

и при разрядке его

$$j_{\text{разр}} = -\frac{(\epsilon_2 \gamma_1 - \epsilon_1 \gamma_2)^2 h_1 h_2 U}{(\epsilon_1 h_2 + \epsilon_2 h_1)^2 (\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1)} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где $\tau = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_1 h_2 + \epsilon_2 h_1)}{\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1}$ — максвеллово время релаксации. Очевидно, что и в этом случае соблюдается равенство (2.2), причем $j_{\text{ост}} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 U}{\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1}$; зависящее от времени слагаемое называется абсорбционным током.

По площади, ограниченной кривой абсорбционного тока, можно вычислить добавочную емкость двухслойного конденсатора:

$$\Delta C = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)^2 h_2 h_1 S}{(\gamma_1 h_2 + \gamma_2 h_1)^2 (\epsilon_1 h_2 + \epsilon_2 h_1)},$$

где S — площадь электрода.

Необратимое уменьшение тока со временем, вызванное электрооисткой, было обнаружено у некоторых жидких и твердых диэлектриков, содержащих примеси (у монокристаллов кальция с примесями, полимерных диэлектриков). В стеклах в результате прохождения тока при повышенной температуре из

прианодного слоя уходят положительные ионы щелочных металлов, в результате чего образуется тонкий ($2 \div 3$ мкм) слой SiO_2 с высоким удельным сопротивлением, которое не меняется при прохождении тока в обратном направлении (происходит формовка). Необходимо отметить, что электроочистка жидкостей используется на практике для получения жидких диэлектриков с высокой степенью чистоты.

Сложная временная зависимость тока может наблюдаться при инжекции электронов или дырок из электрода в диэлектрик. Сначала ток возрастает по мере того, как от катода к аноду распространяется облако инжектированных электронов, пока оно не достигнет анода (в момент $t = 0,8h^2/(\mu U)$). После этого значение тока несколько уменьшается вследствие перераспределения электрического поля и устанавливается на стационарном уровне $j = 8 \epsilon \epsilon_0 \mu U^2 / (9 h^3)$, если диэлектрик идеальный, т. е. не содержит ловушек для электронов. На практике обычно диэлектрики содержат локальные энергетические уровни — электронные ловушки. Инжектированные электроны, захватываемые ловушками, перестают участвовать в переносе зарядов, и ток со временем уменьшается, начиная с момента $t \approx 0,8 h^2/(\mu U)$. Следует отметить, что временная зависимость в случае токов инжекции наблюдается обычно в короткие интервалы времени (доли секунды).

В полимерных диэлектриках, обладающих релаксационным механизмом поляризации и высоким удельным сопротивлением, спад тока с течением времени может быть обусловлен медленным установлением поляризации. В этом случае плотность полного тока зарядки

$$j_{\text{зар}} = j_{\text{пр}} + j_{\text{см}} = j_{\text{пр}} + \frac{dD}{dt} = j_{\text{пр}} + \frac{dP}{dt},$$

поскольку $D = \epsilon_0 E + P$ и $E = \text{const}(t)$. Если отключить источник напряжения и замкнуть электроды на измерительный прибор, то в результате медленного уменьшения поляризованности со временем появляется ток разрядки, обратный по направлению току зарядки:

$$j_{\text{разр}} = - \frac{dP}{dt}.$$

Итак, спад тока с течением времени вызывается различными процессами, обусловленными природой диэлектрика и механизмом прохождения тока. Интересно отметить, что симметричный характер абсорбционных токов при зарядке и разрядке, выражаемый соотношением (2.2), имеет место в случае приэлектродной поляризации, неоднородных диэлектриков, медленного установления релаксационной поляризации. В случае электроочистки и инжекционных токов такая симметрия отсутствует, т. е.

$$j_{\text{разр}} \neq - (j_{\text{зар}} - j_{\text{ост}}).$$

§ 2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Основные процессы, определяющие прохождение электрического тока в газе. В естественных условиях носители заряда в газе (свободные электроны и ионы) появляются в результате ионизации молекул под действием космического, радиоактивного, ультрафиолетового излучения (действительно, защита от внешнего излучения резко снижает силу тока, протекающего через газ в относительно слабых электрических полях: $E \leq 10^6$ В/м). Этот процесс связан с передачей энергии ионизации $W_{и}$ от быстрых частиц или квантов света к нейтральной молекуле, которая распадается на положительный ион и электрон. В большинстве газов (исключая инертные газы и азот) электроны в свою очередь захватываются другими нейтральными молекулами, в результате чего образуются отрицательные ионы. Носители заряда (электроны, ионы) участвуют в хаотическом тепловом движении вместе с нейтральными молекулами. При столкновении противоположно заряженных частиц может происходить их рекомбинация — воссоединение с образованием нейтральных молекул. В этом случае энергия $W_{и}$ испускается в виде квантов света (рекомбинационное излучение) либо передается другим молекулам, стенкам сосуда.

Получая ускорение под действием внешнего электрического поля, носители заряда приобретают добавочную скорость на протяжении длины свободного пробега λ между двумя столкновениями с нейтральными молекулами. В слабых и средних полях (примерно до 10^6 В/м) эта составляющая мала по сравнению со скоростью теплового движения и после каждого столкновения практически исчезает. В результате статистического усреднения получаем, что под действием поля носители заряда приобретают некоторую среднюю скорость дрейфа u_{\pm} в направлении поля, а отношение $u_{\pm}/E = \mu_{\pm}$ характеризует подвижность носителей.

В слабых и средних электрических полях (до 10^6 В/м) прохождение тока через газообразный диэлектрик обусловлено только носителями заряда, появляющимися в результате воздействия на него перечисленных внешних источников ионизации.

В сильных электрических полях ($E > 10^6$ В/м) с увеличением E происходит резкое возрастание тока, что вызвано процессами ударной ионизации электронами, которые получают от поля энергию, превышающую $W_{и}$. Однако вплоть до значения $E_{пр}$ плотность тока зависит от концентрации исходных электронов, т. е. от интенсивности внешнего излучения, при этом наблюдается несамостоятельный ток, значение которого резко падает при устранении источника внешней ионизации.

При напряженности $E_{пр}$ происходит пробой газа, ток становится самостоятельным, и существование его возможно без внешнего излучения. В условиях самостоятельного разряда

(тлеющего, дугового, коронного, искрового) большое значение приобретают процессы возбуждения молекул при их столкновении с электронами, сопровождающиеся переходом электронов в молекулах на уровни с более высокой энергией. Возвращаясь в нормальное состояние, молекулы испускают кванты света (свечение возбуждения). Сильно ионизованный газ носит название газоразрядной плазмы. В плазме развивается вся совокупность перечисленных процессов.

В газовом разряде большое значение имеют также процессы, происходящие на электродах и стенках сосуда. Прежде всего следует отметить испускание электронов под действием света (фотоэмиссия), поля (автоэмиссия), при бомбардировке электронами или ионами (вторичная эмиссия). На стенках сосуда происходит рекомбинация заряженных частиц.

Таким образом, электрический ток в газе определяется совокупностью различных элементарных процессов, обусловленных столкновениями частиц и обменом энергией в процессе хаотического теплового движения при наличии электрического поля.

Вольт-амперная характеристика несамостоятельного разряда в газообразном диэлектрике. Если в единице объема газа в результате ионизации внешним источником создается N пар ионов за секунду, а за это время вследствие рекомбинации исчезает $\alpha_p n_+ n_- = \alpha_p n^2$ пар (α_p — коэффициент рекомбинации), то изменение концентрации носителей заряда в газе n с течением времени характеризуется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = N - n^2 \alpha_p. \quad (2.3)$$

При отсутствии электрического поля равновесная концентрация ионов $n_p = n_+ = n_-$ очевидно определяется условием $dn/dt = 0$, т. е. $n_p = \sqrt{N/\alpha_p}$.

Если начальная концентрация n_n отличается от равновесной n_p , то зависимость концентрации n от времени устанавливают путем интегрирования уравнения (2.3):

$$\frac{n - n_p}{n + n_p} = \frac{n_n - n_p}{n_n + n_p} e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где $\tau = (2\sqrt{\alpha_p N})^{-1}$ — время релаксации или средняя продолжительность жизни ионов.

Приведенные соотношения, описывающие процессы образования и исчезновения носителей тока в газе, позволяют объяснить форму вольт-амперной характеристики $j = f(E)$ несамостоятельного тока в газе (рис. 3). В слабых электрических полях (участок OA) приближенно соблюдается закон Ома $j = \gamma E$, где удельная проводимость $\gamma \approx n_p(\mu_+ + \mu_-)e$ приблизительно одинакова во всех точках промежутка. В этом случае электрическое поле не нарушает равновесия между процессами ионизации и рекомбинации, и концентрация носителей сохраняет стационар-

ное значение n_p . Объемный заряд практически равен нулю ($n_+ \approx n_-$), и распределение потенциала линейно.

Для воздуха при нормальных атмосферных условиях и расстоянии между электродами $h = 1$ см закон Ома выполняется для значений $E \leq 1$ В/м, т. е. в очень слабых полях; удельная проводимость при этом $\gamma \approx 10^{-13}$ Ом $^{-1}$. м $^{-1}$.

Дальнейшему возрастанию напряженности поля соответствует участок насыщения, закон Ома уже не соблюдается и ток не зависит от напряженности поля. В таком случае почти все ионы, образующиеся в газе при ионизации, не успевая рекомбинировать, уходят на электроды. Плотность тока насыщения $j_{нас}$ определяется числом пар ионов, образующихся за секунду в объеме $V = Sh$ между электродами при $S = 10^{-4}$ м 2 : $j_{нас} = Neh$.

При нормальных условиях в воздухе $N = 4 \cdot 10^6$ м $^{-3}$. с $^{-1}$ и для расстояния $h = 1$ см плотность тока насыщения $j_{нас} \approx 10^{-13}$ А. м $^{-2}$. С увеличением интенсивности внешней ионизации возрастает и ток насыщения. Это явление используется в дозиметрах для количественного определения интенсивности радиации по скорости разряда заряженного тела через воздух.

Возникновение тока насыщения связано с нарушением равновесия между процессами ионизации и рекомбинации, поэтому в пространстве между электродами накапливаются объемные заряды (положительный — у катода, отрицательный — у анода). В соответствии с этим напряженность поля у электродов оказывается выше, чем в центре газового промежутка, т. е. распределение потенциала существенно отличается от линейного распределения.

Электрический ток в газе, которому соответствует участок $OABC$ на рис. 3, называют тихим несамостоятельным разрядом. Значение тока на этом участке определяется только интенсивностью ионизации газа внешним источником.

При дальнейшем увеличении E (для воздуха при $E > 10^6$ В/м) наблюдается быстрое возрастание тока (участок CD), обусловленное процессами ударной ионизации молекул электронами в сильном электрическом поле. Однако и на указанном участке устранение внешнего источника ионизации приводит к уменьшению значения тока практически до нуля. Поэтому ток в газе на участке CD называется несамостоятельным таунсендовским разрядом: он также поддерживается внешним

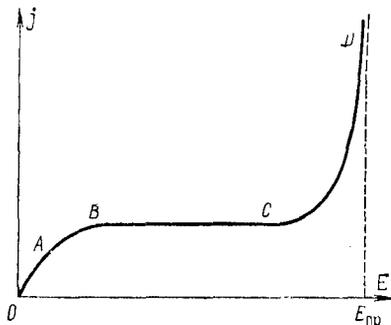


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика газообразного диэлектрика.

источником ионизации, а ударная ионизация электронами приводит лишь к усилению тока.

Теория Таунсенда. При таунсендовском несамостоятельном разряде концентрация носителей заряда и плотность тока настолько малы, что влиянием пространственных зарядов на распределение потенциала между электродами можно пренебречь.

В основе теории Таунсенда лежат следующие допущения:

а) электрическое поле между плоскими электродами однородно;

б) процессами рекомбинации и прилипания электронов к нейтральным молекулам можно пренебречь;

в) процесс ударной ионизации электронами приводит к образованию электронных лавин;

г) при высоких напряжениях принимается во внимание вторичная эмиссия электронов из катода, обусловленная ионной бомбардировкой, или дополнительная ионизация молекул газа в объеме за счет воздействия ионов, фотонов или возбужденных молекул.

Число актов ионизации (число новых пар электронов и ионов), производимых одним электроном на пути длиной 1 см в направлении электрического поля, называется первым коэффициентом ионизации Таунсенда α_T .

В процессе образования электронной лавины концентрация электронов, движущихся к аноду, экспоненциально увеличивается с удалением от катода: $n(x) = n_0 \exp(\alpha_T x)$, поскольку все вновь появившиеся электроны вовлекаются в процесс ударной ионизации, так что плотность электронного тока у анода определяется выражением

$$j = j_0 \exp(\alpha_T h),$$

где h — расстояние между электродами; j_0 — плотность тока электронов, испускаемых катодом.

Каждый положительный ион, попадая на катод, выбивает из него в среднем γ_T вторичных электронов (γ_T — второй коэффициент ионизации Таунсенда). Выражение для плотности электронного тока у анода в таком случае имеет вид

$$j = j_0 \frac{\exp(\alpha_T h)}{1 - \gamma_T [\exp(\alpha_T h) - 1]}. \quad (2.4)$$

Таунсенд придавал большое значение объемной ионизации газа положительными ионами. Этот процесс характеризуется коэффициентом β_T , соответствующим числу пар, создаваемых положительным ионом при прохождении 1 см пути в направлении электрического поля. При стационарном разряде концентрация электронов n_e и положительных ионов n_p в каждой точке

разряда остается постоянной и связь между ними определяется уравнениями баланса частиц

$$\begin{aligned} -\frac{d(n_e u_e)}{dx} + \alpha_T n_e u_e + \beta_T n_p u_p &= 0, \\ -\frac{d(n_p u_p)}{dx} + \alpha_T n_e u_e + \beta_T n_p u_p &= 0, \end{aligned} \quad (2.5)$$

где u_e и u_p — соответственно скорости дрейфа электронов и ионов.

Учитывая выражение плотности тока при стационарном разряде $j = e(n_e u_e + n_p u_p)$, после интегрирования (2.5) получаем

$$j = j_0 \frac{(\alpha_T - \beta_T) \exp(\alpha_T - \beta_T) h}{\alpha_T - \beta_T \exp(\alpha_T - \beta_T) h}.$$

Если учесть также процессы выбивания из катода вторичных электронов, то плотность тока определится соотношением

$$j = j_0 \frac{(\alpha_T - \beta_T) \exp(\alpha_T - \beta_T) h}{(1 + \gamma_T) \alpha_T - (\alpha_T \gamma_T + \beta_T) \exp(\alpha_T - \beta_T) h}.$$

В настоящее время принято характеризовать различные процессы вторичной ионизации только вторым коэффициентом Таунсенда γ_T и при обработке экспериментальных данных пользоваться соотношением (2.4), поскольку значение коэффициента β_T близко к нулю (при существующих в газовых разрядах напряженностях электрического поля положительный ион не может приобрести энергию, достаточную для ионизации молекул).

Экспериментальное определение коэффициентов ионизации. Для экспериментального определения коэффициентов α_T и γ_T исследуют зависимость плотности тока j от расстояния между электродами h при постоянном значении напряженности электрического поля E и постоянной интенсивности освещения катода ультрафиолетовыми лучами, т. е. при $j_0 = \text{const}$. Измерения проводятся при малых значениях фототока с катода, чтобы исключить влияние объемного заряда. Зависимость $\ln(j/j_0) = f(h)$ характеризуется линией, состоящей из прямолинейного отрезка OA и кривой AB (рис. 4). Прямолиней-

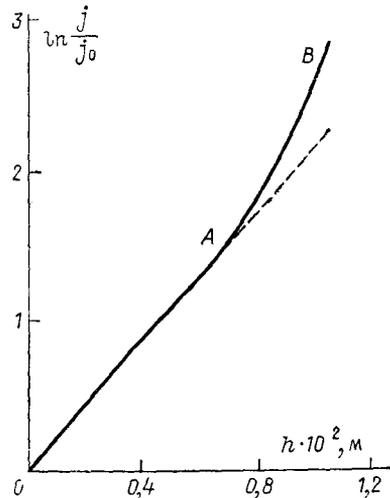


Рис. 4. Зависимость $\ln(j/j_0) = f(h)$ при $E = \text{const}$ в случае несамостоятельного таунсендовского разряда в газе.

ный участок OA соответствует режиму разряда, при котором γ_T -процессами на катоде можно пренебречь. В этом случае по углу наклона прямой OA можно найти значение коэффициента α_T , поскольку $\ln(j/j_0) = \alpha_T h$. Существование криволинейного участка AB может быть обусловлено не только γ_T -процессами, но и искажением поля пространственными зарядами. Уменьшая плотность тока j_0 , можно добиться, чтобы положение участка AB не зависело от величины j_0 , т. е. устранить влияние объемных зарядов. Тогда форма кривой AB позволяет определить величину γ_T с помощью (2.4).

Зависимость коэффициентов ионизации α_T , β_T , γ_T от напряженности поля E и давления p выражается соотношениями

$$\frac{\alpha_T}{p} = f_1\left(\frac{E}{p}\right), \quad \frac{\beta_T}{p} = f_2\left(\frac{E}{p}\right), \quad \gamma_T = f_3\left(\frac{E}{p}\right),$$

которые представляют собой частный случай законов подобия газового разряда. Используя эти соотношения, вместо исследования зависимости коэффициентов от величин E и p можно огра-

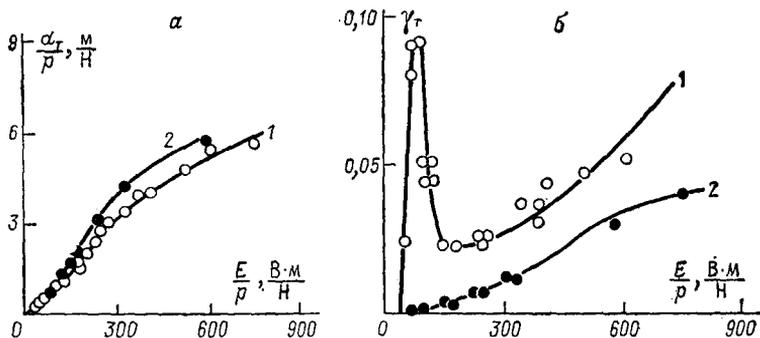


Рис. 5. Зависимости $\alpha_T/p = f_1(E/p)$ (а) и $\gamma_T = f_3(E/p)$ (б) для чистого азота (1) и азота с примесью паров ртути (2).

ничиться изучением указанной зависимости только от одной величины — отношения E/p (рис. 5).

Формы самостоятельного тока в газообразном диэлектрике. Самостоятельный разряд в газе может иметь разную форму в зависимости от давления, внешнего сопротивления, мощности источника напряжения, конструкции электродов и других факторов.

Глеющий разряд наблюдается обычно при низких давлениях (несколько десятков мм рт. ст.). Он характеризуется свечением газа по всей ширине разрядной трубки (положительный столб разряда) и катодным падением потенциала (несколько сот вольт) в области, прилегающей к катоду.

Дуговой разряд обладает большой плотностью тока и напряжением между электродами в несколько десятков вольт. Для

этого случая характерна интенсивная эмиссия электронов из катода (термоэлектронная либо автоэлектронная). Электроны ускоряются электрическим полем и производят ударную ионизацию. Дуговой разряд имеет S-образную вольт-амперную характеристику: увеличение силы тока приводит к уменьшению напряжения между электродами. Температура газа в канале дуги достигает $5000 \div 6000^\circ\text{C}$.

Искровой разряд представляет собой типичный пробой газа и происходит при нормальном или повышенном давлении, когда мощность источника напряжения недостаточна для поддержания стационарного тока дуги в газе. Такой разряд имеет вид прерывистых ярких извилистых линий. Искровой разряд сопровождается выделением большого количества тепла, ярким свечением и треском. Все эти явления вызываются электронными и ионными лавинами, возникающими в каналах, где давление увеличивается до сотен атмосфер, а температура достигает 10^5°C . Частным случаем искрового разряда является молния.

Коронный разряд возникает при атмосферном или повышенном давлении, когда поле в разрядном промежутке неоднородно вследствие малого радиуса кривизны хотя бы одного из электродов. Вблизи таких электродов (коронирующих), где напряженность электрического поля максимальна, появляется свечение газа. Вне этой области свечение не наблюдается. Ток в коронном разряде ограничен сопротивлением внешней области разряда, где ионизация отсутствует, а лишь перемещаются ионы и электроны, попавшие из коронирующей области.

Тлеющий разряд. Тлеющий разряд обычно возникает при сравнительно низких давлениях ($0,1 \div 10$ мм рт. ст. $= 13,3 \div 1,33 \cdot 10^3$ Па) и ограничении тока внешним сопротивлением. Однако при соответствующем подборе условий во внешней цепи и при непрерывном охлаждении катода тлеющий разряд в воздухе удается получить и при атмосферном давлении. От таунсендовского тлеющий разряд отличается прежде всего наличием пространственных объемных зарядов. Характерное для него распределение потенциала обуславливает и внешний вид этого разряда (рис. 6). В тлеющем разряде в направлении от катода к аноду различают следующие области:

- 1) темное астоново пространство — тонкий темный слой газа, примыкающий к катоду;
- 2) первое катодное свечение — тонкий светящийся слой;
- 3) темное катодное пространство (круково пространство);
- 4) отрицательное тлеющее свечение, резко ограниченное со стороны катода;
- 5) фарадеево темное пространство;
- 6) положительный столб разряда, или положительное свечение;
- 7) темное анодное пространство;

8) анодное свечение, или анодная светящаяся пленка (наблюдается не во всех случаях).

По мере перемещения анода в направлении катода первые четыре области разряда остаются неизменными по величине. Следовательно, именно в этих четырех областях вблизи катода и происходят все основные явления, необходимые для поддержания разряда.

Положительный столб заполняет все сечение трубки независимо от расположения катода, анода и формы их поверхности. Иногда столб разделяется на чередующиеся светлые и темные части — страты. В этом случае разряд называется слоистым.

Распределение потенциала по длине разрядной трубки в тлеющем разряде показано на рис. 6. Основную долю разности потенциалов составляет катодное падение в первых трех областях разряда, прилегающих к катоду.

В прикатодных частях тлеющего разряда происходят следующие физические процессы:

1) вторичная ион-электронная эмиссия с катода за счет его бомбардировки положительными ионами;

2) возбуждение молекул и свечение возбуждения — разность потенциалов между катодом и первым катодным свечением соответствует потенциалу возбуждения;

3) ускорение электронов в темном катодном пространстве до энергии, достаточной для ионизации молекул газа;

4) ударная ионизация электронами и свечение рекомбинации — в области отрицательного тлеющего свечения;

5) движение положительных ионов в обратном направлении из области отрицательного тлеющего разряда к катоду, бомбардируя который, они вызывают вторичную электронную эмиссию.

Таким образом, возникает замкнутый процесс, обеспечивающий поддержание тлеющего разряда. Положительный столб представляет собой газоразрядную плазму с высокой проводимостью, соединяющую электрически катодные части разряда с анодом.

Характер процессов в катодных частях тлеющего разряда исследуется опытом катодных теней. Если в темном катодном пространстве поместить слюдяной экран, препятствующий движе-

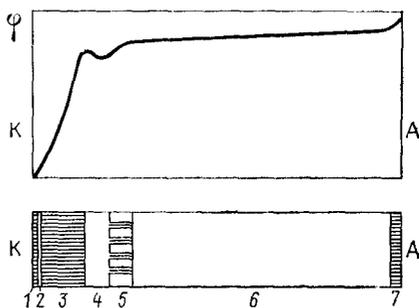


Рис. 6. Распределение потенциала и свечения по длине разрядного промежутка в тлеющем разряде.

нию электронов и ионов, то по обе стороны его образуется тень под экраном — исчезают первое катодное и отрицательное тлеющее свечение. Если разрядную трубку расположить в магнитном поле, достаточном для искривления траектории легких электронов, но не отклоняющем массивные положительные ионы, то по изменению картины теней можно судить о направлении движения электронов и ионов в газовом разряде. Основание теневого столба (область, в которой исчезает первое катодное свечение) не меняет положения под действием магнитного поля. Следовательно, ионы движутся в направлении этого столба. Столб тени от экрана к аноду искривляется, что связано с изменением траекторий электронов. Кроме того, в круковом пространстве появляется еще один искривленный столб. Основание его на катоде совпадает с участком, на который ионы не попадают. Таким образом, подтверждается описанная уже картина: 1) в области отрицательного тлеющего свечения происходит интенсивная ударная ионизация электронами; 2) положительные ионы движутся к катоду; 3) бомбардируя катод, ионы обеспечивают непрерывное поступление электронов за счет вторичной эмиссии; 4) от катода электроны движутся к аноду, вызывая возбуждение молекул в области первого катодного свечения, а затем ударную ионизацию в области отрицательного тлеющего свечения.

Менее подвижные, чем электроны, положительные ионы в темном катодном пространстве создают положительный объемный заряд, который обуславливает наблюдаемое в тлеющем разряде катодное падение потенциала. Вследствие интенсивной ударной ионизации и ухода положительных ионов к катоду в области отрицательного тлеющего свечения создается отрицательный объемный заряд, определяющий появление минимума на кривой распределения потенциала.

Фарадеево темное пространство представляет собой переходную область разряда, в которой по мере приближения к положительному столбу беспорядочное движение начинает преобладать над направленным.

Как уже указывалось, положительный столб тлеющего разряда является частным случаем газоразрядной плазмы. Плазма характеризуется, во-первых, высокой степенью ионизации газа и, во-вторых, равенством концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц, вследствие чего плотность объемного заряда практически равна нулю. Большая концентрация носителей обеспечивает высокую электропроводность плазмы. Средняя кинетическая энергия электронов в газоразрядной плазме поддерживается за счет ускорения электронов в электрическом поле и оказывается гораздо больше средней кинетической энергии нейтральных частиц. Газоразрядная плазма, таким образом, является неизотермической и термодинамически неравновесной.

Анодные части разряда, зависящие от расположения и формы анода, не существенны для поддержания разряда и могут отсутствовать. С уменьшением давления анодное свечение разрастается. Особенно больших размеров оно достигает в электроотрицательных газах. Между анодом и областью анодного свечения наблюдается анодное падение потенциала, которое чрезвычайно чувствительно к состоянию поверхности анода и колеблется от нескольких вольт до десятков вольт.

Условия перехода к самостоятельному току в газах. На основании теории Таунсенда можно определить условия, при которых происходит переход от несамостоятельного разряда к самостоятельному. Пусть в направлении от катода к аноду распространяется лавина электронов, обусловленная ударной ионизацией электронами в электрическом поле. Возникающие при этом положительные ионы вызывают появление n_+ вторичных электронов. Принимая во внимание n_0 электронов, вышедших за время бомбардировки из катода под действием внешнего источника ионизации, можно записать, что после прохождения первичной лавины из катода эмиттируется $(n_0 + n_+)_1$ электронов. Эти электроны порождают следующую, вторичную, лавину электронов, после прохождения которой из катода эмиттируется число электронов*

$$(n_+)_2 = (n_0 + n_+)_1 [\exp(\alpha_T h) - 1] \gamma_T.$$

Отношение

$$\mu_n = \frac{(n_0 + n_+)_2}{(n_0 + n_+)_1} \approx \gamma_T [\exp(\alpha_T h) - 1]$$

называется коэффициентом ионизационного нарастания.

Если $\mu_n < 1$, разряд в газе затухает, если $\mu_n > 1$, то число электронов, выходящих из катода, увеличивается с каждой последующей лавиной. Наконец, если $\mu_n = 1$, то поддерживается стационарный самостоятельный разряд. Соотношение

$$\mu_n = \gamma_T [\exp(\alpha_T h) - 1] = 1 \quad (2.6)$$

является условием пробоя Таунсенда. При выполнении этого условия знаменатель в соотношении (2.4) равен 0, и, следовательно, плотность тока j стремится к бесконечности при конечном значении j_0 либо остается конечной при бесконечно малой исходной плотности тока.

В теории Таунсенда решается только задача о резком увеличении плотности тока по всему сечению разрядного промежутка. Это происходит при переходе от несамостоятельного разряда к

* Здесь $(n_0 + n_+)_1 (e^{\alpha_T h} - 1)$ — число актов ионизации в объеме газа, равное числу ионов, бомбардирующих катод после прохождения первой лавины.

тлеющему, который, как правило, существует при пониженном давлении газа. Во всех других случаях при пробое газа образуется канал, не предусматриваемый этой теорией. Поскольку теория Таунсенда не содержит анализа условий образования канала пробоя и не принимает во внимание объемных зарядов, которые имеют существенное значение в тлеющем разряде, она не может объяснить стационарности такого разряда.

Теория Роговского. Теория Таунсенда была дополнена Роговским, который учел объемные заряды, возникающие при прохождении лавин. В результате стали понятны и процесс перехода из несамостоятельного разряда в самостоятельный, и характерные особенности тлеющего разряда.

Математическая теория разряда, предложенная Роговским, основана на уравнениях Таунсенда и Пуассона. Рассмотрим только качественную картину перехода несамостоятельного разряда в самостоятельный, связывающую увеличение тока с накоплением пространственных объемных зарядов и распределением потенциала в пространстве. Согласно Таунсенду плотность тока в газовом промежутке начинает возрастать при таком значении напряженности поля E , когда значение коэффициента ионизационного нарастания μ_n становится близким к единице. Для анализируемого случая выражение (2.6) можно записать в виде

$$\mu_n = \gamma_T \left[\exp \left(\frac{U(\alpha_T/\rho)}{E/\rho} \right) - 1 \right], \quad (2.7)$$

поскольку в однородном электрическом поле $U = Eh$.

После развития первой электронной лавины и ухода электронов на анод малоподвижные ионы образуют в разрядном промежутке положительный объемный заряд, искажающий поле. Распределение потенциала между катодом и анодом (рис. 7) при наличии этого пространственного заряда изображается уже не прямой OA , а кривой OB_1A , которую Роговский аппроксимирует ломаной OA_1A . При такой замене анод как бы перемещается из точки A в точку A_1 , т. е. эффективное расстояние h между катодом и анодом уменьшается при сохранении линейного распределения поля. Коэффициент μ_n принимает новое значение, которое определяется новыми значениями h и E . Если величина μ_n при этом возрастает, то последующие лавины более интенсивны, и это приводит к увеличению положительного объемного заряда. В таком случае распределение поля

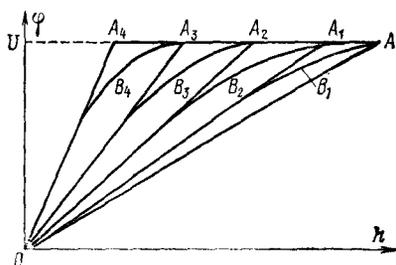


Рис. 7. Распределение потенциала в разрядном промежутке по Роговскому.

можно представить кривыми OB_2A , OB_3A , ..., которые приближенно соответствуют ломаным линиям OA_2A , OA_3A , ... Иными словами, эффективное расстояние между электродами уменьшается, а напряженность электрического поля возрастает.

Зависимость μ_n от напряженности электрического поля при постоянном значении приложенного напряжения может быть установлена на основе анализа экспериментально полученной зависимости $\alpha_T/p = f_1(E/p)$ (рис. 8). Величина μ_n согласно (2.7) определяется экспонентой $\exp\left(\frac{U(\alpha_T/p)}{E/p}\right)$, а отношение $\frac{\alpha_T/p}{E/p}$ равно тангенсу угла наклона прямой, соединяющей начало координат с точкой на кривой $\alpha_T/p = f_1(E/p)$, соответствующей данному значению E . Из графического построения (рис. 8) видно,

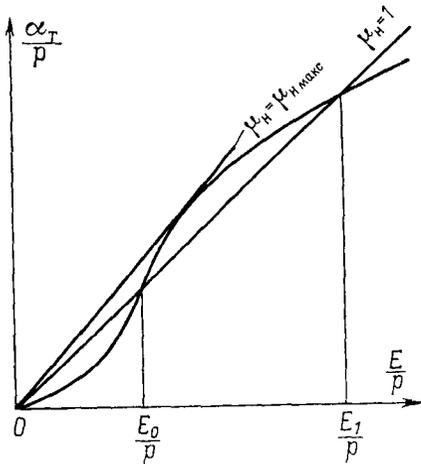


Рис. 8. Зависимость α_T/p от E/p , используемая для нахождения μ_n от E по теории Роговского.

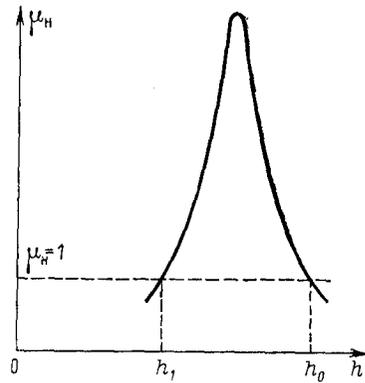


Рис. 9. Зависимость $\mu_n = f(h)$, рассчитанная по данным рис. 8.

что с ростом E (уменьшением h) отношение $\frac{\alpha_T/p}{E/p}$, а следовательно, и μ_n , сначала увеличивается, достигает максимума, а затем начинает убывать (рис. 9). Если при $E = E_0$ величина $\mu_n = 1$, то при $E > E_0$ также выполняется это условие. Следовательно, по мере уменьшения эффективного расстояния интенсивность электронных лавин сначала возрастает, а затем уменьшается, и режим разряда становится стационарным, как только величина μ_n вновь достигает значения, равного единице. Режим, соответствующий точке h_1 , устойчив, потому что при случайном увеличении тока значение коэффициента ионизационного нарастания становится меньше единицы, и плотность тока разряда уменьшается; при случайном уменьшении тока происходит обратный процесс.

Таким образом, качественная теория Роговского хорошо объясняет возрастание тока при переходе из несамостоятельного разряда в самостоятельный и позволяет сделать вывод, что вопреки теории Таунсенда оно не безгранично. Распределение поля при этом приближенно характеризуется кривой OA_4A , т. е. соответствует распределению потенциала в тлеющем разряде: отрезок OA_4 соответствует катодному падению потенциала, горизонтальный участок A_4A — малому градиенту потенциала в положительном столбе.

Сечения рассеяния, ионизации и возбуждения. Строгая теория электрического тока в газе основана на тщательном анализе элементарных процессов взаимодействия различных частиц и учете статистического распределения их по скоростям. Взаимодействия частиц в газе можно разделить на три вида:

1) упругие, при которых квантовое состояние молекулы в результате взаимодействия с заряженной частицей не меняется, т. е. $i = j$ (исходное квантовое состояние i равно конечному j);

2) неупругие, при которых $i \neq j$ и возможны возбуждение, ионизация, рекомбинация;

3) столкновения частиц с граничными поверхностями (электродами, стенками сосуда).

Вероятности перечисленных элементарных процессов столкновения и взаимодействия частиц в газе количественно характеризуются сечениями взаимодействия. Например, вероятность перехода молекулы из состояния i в состояние j в результате взаимодействия с электроном, отклонившимся после столкновения в телесный угол $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, определяется дифференциальным сечением:

$$ds_{ij}(\vartheta, \varphi) = \sigma_{ij} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (2.8)$$

где σ_{ij} — дифференциальное сечение рассеяния электронов в единичный телесный угол.

Интегрируя (2.8), получаем полное сечение рассеяния электронов, связанное с переходом молекул из состояния i в состояние j :

$$s_{ij} = \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} \sigma_{ij} d\varphi.$$

Эффективные сечения могут быть теоретически рассчитаны на основе приближенного решения уравнения Шредингера для системы взаимодействующих частиц

$$\left(\hat{H}_a - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + U \right) \Psi = W\Psi,$$

где \hat{H}_a — гамильтониан атома; $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2$ — оператор кинетической энергии электрона; U — потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомом; W — полная энергия всей системы. Уравнение Шредингера решается методом последовательных

приближений (метод Борна) либо путем разложения в ряд волновой функции (метод Факсена — Хольцмарка). Результаты расчета сопоставляются с экспериментальными данными.

Экспериментальное изучение сечений рассеяния. Рассеяние электронов в результате столкновений с молекулами газа изучается в специальном вакуумном приборе, где электронный пучок пересекает молекулярный (либо в приборе, заполненном газом при пониженном давлении) и рассеянные под углом ϑ электроны регистрируются коллектором (цилиндром Фарадея с

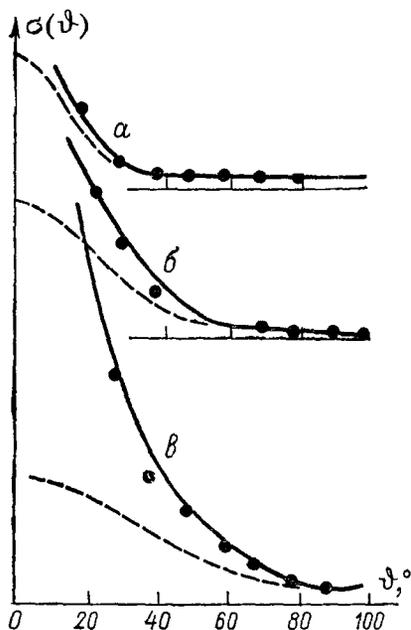


Рис. 10. Зависимость $\sigma = f(\vartheta)$ для рассеяния электронов в водороде: а — 205; б — 83; в — 29 эВ.

Точки — экспериментальные измерения; сплошная линия — расчет по Факсену — Хольцмарку; пунктирная — расчет по Борну.

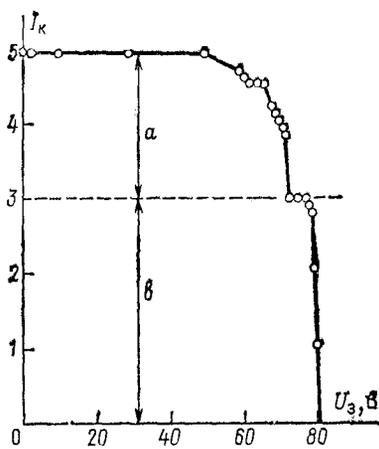


Рис. 11. Зависимость тока на коллектор I_k от тормозящего потенциала: а — неупруго рассеянные электроны; б — упруго рассеянные.

диафрагмами), перемещающимся по окружности. Таким образом анализируется зависимость интенсивности пучка рассеянных электронов от угла ϑ . Подавая на диафрагмы задерживающий потенциал, можно исследовать распределение электронов по энергиям.

Экспериментально полученная зависимость $\sigma = f(\vartheta)$ для рассеяния электронов на молекулах водорода (рис. 10) хорошо согласуется с результатами расчетов по методу Факсена — Хольцмарка. Однако в данном случае при малых углах ϑ и малых энергиях электронов наблюдается существенное отклонение от теории Борна,

Долю неупруго рассеянных электронов определяют по «кривой задержки» — зависимости тока коллектора от тормозящего потенциала диафрагмы (рис. 11). Например, для паров ртути при $\phi = 10^\circ$ и энергии пучка 80 эВ около половины рассеянных электронов теряет часть энергии в результате неупругих взаимодействий с молекулами газа и задерживается тормозящим потенциалом $U_3 < 80$ В. Изменяя тормозящий потенциал, изучают распределение неупруго отраженных электронов по скоростям.

Эффективные сечения ионизации определяют путем измерения коллекторного тока, обусловленного положительными ионами. Зависимость сечений однократной ионизации $S_{\text{и}}$ от энергии первичных электронов в разных газах приведена на рис. 12. С увеличением энергии электронов, начиная со значения

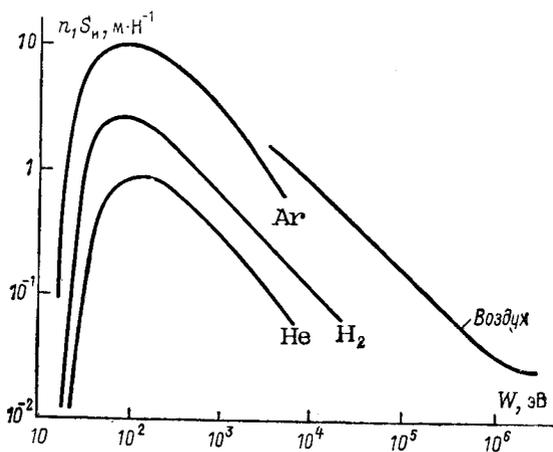


Рис. 12. Зависимость дифференциальной ионизации от энергии первичных электронов (n_i — концентрация молекул газа в единице объема в расчете на один мм рт. ст.).

$W = W_{\text{и}}$, сечение ионизации резко увеличивается, достигает максимума при значениях $W = 80 \div 120$ эВ, а затем снижается (при больших скоростях электронов уменьшается вероятность передачи энергии молекуле от электрона).

Эффективные сечения возбуждения $S_{\text{в}}$ определяют оптическими методами по интенсивности излучения возбужденных молекул. Зависимость сечения возбуждения от энергии электронов (рис. 13), как и подобная зависимость для сечения ионизации, характеризуется кривой с максимумом.

С помощью различных методов подробно исследованы также рекомбинация, образование и распад отрицательных ионов, фотоионизация и другие элементарные процессы в объеме газа, играющие важную роль в газовом разряде. Располагая этими данными, можно не только хорошо представить себе физику

процессов протекания токов в газах, но и рассчитать теоретически величину тока в газе, пользуясь кинетическим уравнением Больцмана.

Функция распределения по скоростям. Кинетическое уравнение Больцмана. Все характеристики тока в газе могут быть определены, если известны концентрация электронов и ионов в объеме газа $n_i(\mathbf{r})$ и функция их распределения по скоростям $f_i(\mathbf{r}, \mathbf{c})$, т. е. вероятность того, что частицы i в заданной точке \mathbf{r} обладают скоростью \mathbf{c} . Изменение этой функции в пространстве и во

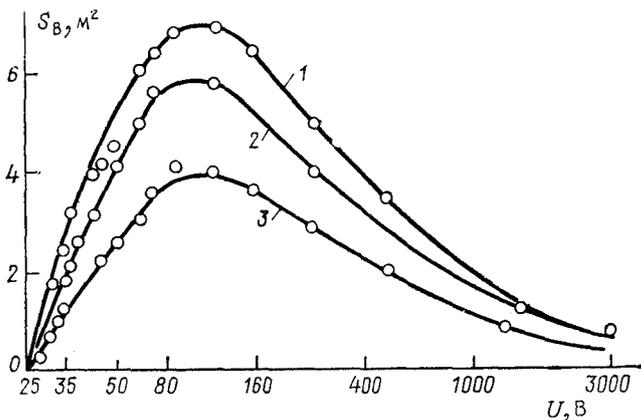


Рис. 13. Зависимость сечения возбуждения отдельных линий в спектре гелия, соответствующих разным переходам электронов в атоме:

1 — $2s^1S_0 \rightarrow 2p^1P_1$; 2 — $2s^1S_0 \rightarrow 4p^1P_1$; 3 — $2s^1S_0 \rightarrow 5p^1P_1$. Масштаб по оси S_B :

1 — $1,5 \cdot 10^{-23}$; 2 — $6,0 \cdot 10^{-24}$; 3 — $1,5 \cdot 10^{-24} \text{ м}^2$.

времени под действием различных факторов описывается кинетическим уравнением Больцмана:

$$\frac{\partial (nf)_i}{\partial t} + \mathbf{c} \text{grad}_r (nf)_i + \frac{e}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{c}}{c_0} \times \mathbf{H} \right) \text{grad}_c (nf)_i + (a - b) + (r - i) = 0, \quad (2.9)$$

где $(nf)_i = n_i f_i$ — поток частиц, движущихся со скоростью \mathbf{c} через единичную поверхность в точке \mathbf{r} .

Уравнение Больцмана может быть выведено, если рассмотреть изменение числа частиц $nf \, dx \, dy \, dz \, dv \, du \, dw$, находящихся в пределах элементарного объема $dV \, d\Omega = dx \, dy \, dz \, dv \, du \, dw$, в результате различных процессов (здесь v, u, w — компоненты скорости по направлению осей x, y, z ; $d\Omega = dv \, du \, dw$ — элемент объема в пространстве скоростей). Изменение потока частиц во времени $d(nf)_i/dt$ согласно уравнению Больцмана обусловлено:

а) движением частиц со скоростью \mathbf{c} при наличии градиента $(nf)_i$ по координате: $\mathbf{c} \text{grad}_r (nf)_i$;

б) воздействием на них электрического и магнитного полей при наличии градиента $(nf)_i$ по скоростям: $\frac{e}{m} \left(\mathbf{E} + \frac{c}{c_0} \times \mathbf{H} \right) \text{grad}_c (nf)_i$;

в) уменьшением a или увеличением b числа частиц, обладающих скоростью c , вследствие изменения ее при столкновении;

г) появлением новых частиц со скоростью c в результате ионизации i или исчезновением при рекомбинации r .

Решение кинетического уравнения в общем виде практически невозможно. Однако в частных случаях, когда отдельными слагаемыми можно пренебречь, уравнение может быть решено.

Умножив все члены кинетического уравнения почленно на $d\Omega = dv du dw$ и проинтегрировав его по пространству скоростей, получим уравнение баланса частиц i -го рода в единице объема, в котором частицы различаются только по природе, но не по скоростям:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div} (n_i \bar{u}_i) - I_i + R_i = 0.$$

Здесь $I_i = \int i d\Omega$ характеризует процесс ионизации; $R_i = \int r d\Omega$ — процесс рекомбинации i -х частиц независимо от их скорости; $\bar{u}_i = \int c f_i d\Omega$ — средняя скорость дрейфа в направлении поля.

Уравнение баланса частиц применяют для решения ряда задач теории тока в газе.

Подобные токи в газах. Подобные электрические токи в газах наблюдаются в сосудах геометрически подобной конфигурации и имеют одинаковые вольт-амперные характеристики: $F_1(U, I) = F_2(U, I)$. Координаты соответствующих точек в подобных сосудах связаны равенством $r_2 = kr_1$, поэтому с учетом соотношений электростатики ($\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$, $\rho = -\epsilon_0 \text{div grad } \phi = -\sum_i n_i e_i$) получаем

$$\mathbf{E}_1 = k\mathbf{E}_2, \quad \rho_1 = k^2\rho_2, \quad n_{i1} = k^2n_{i2}.$$

Ток определяется концентрацией и скоростью дрейфа: $I = S \sum_i e_i n_i u_i = S \sum_i e_i n_i \int c f_i d\Omega$, где S — площадь сечения сосуда.

Принимая во внимание $S_2 = k^2 S_1$, $n_{i1} = k^2 n_{i2}$, $I_1 = I_2$, имеем

$$f_{i2}(c) = f_{i1}(c),$$

т. е. функции распределения частиц каждого рода по скоростям для подобных токов в соответствующих точках одинаковы.

Условия, обеспечивающие равенство функций распределения, могут быть определены на основе анализа уравнения Больцмана для двух подобных сосудов. Если оба уравнения отличаются лишь на постоянный множитель, то очевидно, что функции распределения одинаковы. Нетрудно убедиться, что второй и третий члены уравнения Больцмана в результате изменения линейных размеров сосуда в k раз меняются в k^{-3} раз, т. е. обратно

пропорционально объему сосуда. Действительно, следует лишь принять во внимание, что $\text{grad}_{r_1} = k \text{grad}_{r_2}$, $n_{i1} = k^2 n_{i2}$ и $E_1 = k E_2$, $N_1 = k N_2$. Следовательно, подобные токи имеют место в случае, если и остальные члены уравнения изменяются в k^{-3} раз. Этому условию удовлетворяет и первый член $\partial(nf)_i/\partial t$, если все процессы в большом сосуде происходят в k раз медленнее, чем в малом. Таким образом, $t_2 = k t_1$.

Четвертый член $(a-b)$ также изменяется в k^{-3} раз, если концентрация молекул газа $n_1 = k n_2$. Для этого необходимо создать давление газа p_2 в большом сосуде в k раз меньше, чем в малом: $p_1 = k p_2$.

Интенсивность однократной ионизации $i \sim n n_i$, т. е. изменяется в k^{-3} раз. Однако слагаемые, обусловленные процессами рекомбинации и многократной ионизации, изменяются не в k^{-3} раз. Поэтому токи в газах подобны только в том случае, если эти процессы не сказываются существенно на функции распределения.

Таким образом, анализ с применением кинетического уравнения Больцмана показал, что подобные токи наблюдаются в подобных сосудах, заполненных одинаковыми газами при условии, что давление в большем сосуде поддерживается в k раз меньшим, чем в малом, и процессами многократной ионизации и рекомбинации можно пренебречь. Все процессы в большом сосуде развиваются в k раз медленнее, чем в малом.

Имеется ряд величин, которые остаются в подобных токах одинаковыми, т. е. являются инвариантными относительно преобразования $r_2 = k r_1$. К числу таких величин можно отнести ph , j/p , E/p , $E\lambda$, U и др., где p — давление газа; h — линейные размеры сосуда; λ — длина свободного пробега молекул газа. Например, $U_{\text{пр}} = f(ph)$ (закон Пашена), $\alpha_T/p = f_1(E/p)$, $\beta_T/p = f_2(E/p)$, $\gamma_T = f_3(E/p)$ (зависимости коэффициентов ударной ионизации Таунсенда от E/p). Применение правил подобия токов в газах сокращает время проведения исследований.

Теоретическое и экспериментальное исследование функции распределения электронов по скоростям $f_e(c)$. Для большинства форм тока в газе характерно преобладание электронной составляющей, поэтому одной из главных задач при изучении характеристик тока в газе является исследование функции распределения электронов по скоростям. Решение кинетического уравнения Больцмана значительно упрощается, если использовать приближение Лорентца:

$$f(c) = f_0(c) + f_1(c) \cos \varphi, \quad (2.10)$$

где $\cos \varphi = u/c$; u — компонента скорости по направлению поля E ; φ — угол между направлениями c и E ; $f_0(c)$ — сферически симметричная составляющая функции распределения; $f_1(c) \times \times \cos \varphi$ — асимметричная добавка к $f_0(c)$, определяющая величину тока в газе.

После подстановки (2.10) в (2.9) уравнение Больцмана распадается на два. Решая одно из них без учета ионизации и рекомбинации, приближенно получаем

$$f_0 = A \exp \left(- \frac{3m^3}{Me^2E^2} \int \frac{c^3}{\lambda^2} dc \right),$$

где M — масса молекулы газа; λ — длина свободного пробега электрона. Отсюда при $\lambda = \text{const}$ следует распределение Дривестейна (рис. 14, кривая б)

$$f_0 = A \exp \left[- \frac{3m}{M} \left(\frac{mc^2}{2eE\lambda} \right)^2 \right]$$

либо распределение Максвелла (рис. 14, кривая а), если $\lambda = \lambda c$ (пропорционально скорости),

$$f_0 = A \exp \left(- \frac{mc}{2kT_e} \right)^2.$$

В последнем случае величина $T_e = \left(\frac{M}{3k} \right) \left(\frac{eE\lambda}{m} \right)^2$ представляет собой температуру электронного газа.

Решение второго уравнения позволяет найти f_1 .

Для стационарного однородного в пространстве тока

$$f_1 = - \left(\frac{eE\lambda}{mc} \right) \frac{\partial f_0}{\partial c},$$

т. е. при максвелловом распределении

$$f_1 = \left(\frac{eE\lambda}{kT_e} \right) f_0.$$

Определив функцию распределения по скоростям, можно рассчитать среднюю скорость дрейфа \bar{u} , т. е. и плотность направленного тока $j_e = en_e\bar{u}$:

$$\begin{aligned} \bar{u} &= \int_0^\infty \int_0^\pi c (f_0 + f_1 \cos \varphi) \cos \varphi \cdot 2\pi c^2 \sin \varphi d\varphi dc = \\ &= \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty f_1 c^3 dc = - \frac{4\pi}{3} \frac{e}{m} \frac{E}{p} \int_0^\infty \lambda_1 c^2 \frac{\partial f_0}{\partial c} dc, \end{aligned}$$

где $\lambda_1 = \lambda p$ — длина свободного пробега при $p = 1$ мм рт. ст. = $1,33 \cdot 10^2$ Па.

Экспериментальное определение сферически симметричной составляющей f_0 при пониженном давлении ионизованного газа производят зондовым методом, который позволяет определить ряд других параметров: значение потенциала в данной точке разрядного промежутка φ_r , концентрацию электронов n_e и их среднюю энергию W_e . Этот метод заключается в исследовании вольт-амперной характеристики тока, текущего на дополнительный электрод — зонд, который вводят в пространство газового разряда (рис. 15). Ток зонда в общем случае состоит из двух компонент — электронного и ионного токов: $I_s = I_e + I_p$.

Характеристика пересекает ось абсцисс при $\varphi_3 = \varphi_0$, когда значение результирующего тока равно нулю. В случае $\varphi_3 \ll \varphi_0$ сила тока обусловлена движением положительных ионов (условно принимают $I_p < 0$). При $\varphi_3 > \varphi_0$ направление тока меняется и его значение резко возрастает, пока потенциал зонда не станет равным потенциалу газа ($\varphi_3 = \varphi_r$). Это соответствует излому вольт-амперной характеристики. В случае $\varphi_3 > \varphi_r$ ток зонда обусловлен практически только электронной составляющей.

В ходе обработки зондовой характеристики сначала по излому характеристик приближенно определяют потенциал газа φ_r . Затем после экстраполяции линейного участка AB , соответствующего ионной составляющей тока, эту составляющую вы-

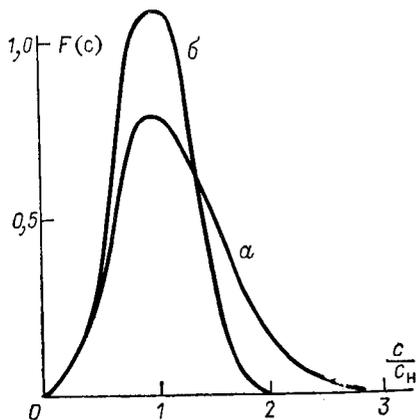


Рис. 14. Зависимость функции распределения скоростей электронов $F = 4\pi c^2 f_0(c)$ от c/c_n (c_n — наивероятнейшая скорость электронов): a — распределение Максвелла; b — распределение Дрювестейна.

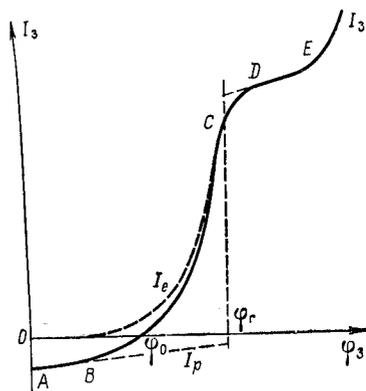


Рис. 15. Вольт-амперная характеристика тока на зонд в газе.

читают из общего тока. Таким образом получают зависимость электронной составляющей от потенциала зонда: $I_e = f(\varphi_3)$.

Теория тока зонда разработана И. Ленгмюром с учетом распределения электронов по скоростям. Он исходил из предположения, что в слое некоторой толщины вокруг зонда не происходит столкновений электронов с молекулами газа. Согласно теории Ленгмюра максвеллову распределению в области $\varphi_3 < \varphi_r$ соответствует зависимость

$$\ln I_e = \ln(j_e S_3) - e(\varphi_r - \varphi_3)/(kT_e),$$

где S_3 — площадь зонда.

По наклону прямой линии $\ln I_e = f(\varphi_3)$ на участке BC можно определить электронную температуру, отличную от темпера-

туры газа:

$$T_e = \frac{e}{k} \left(\frac{d \ln I_e}{d\varphi_3} \right)^{-1} = 5040 \left(\frac{d \lg I_e}{d\varphi_3} \right)^{-1}.$$

По точке пересечения асимптот к ветвям BC и DE характеристики $\lg I_e = f(\varphi_3)$ определяют не только точное значение $\varphi_г$, но также ток теплового движения электронов j_c и их концентрацию:

$$n_e = \frac{4j_c}{ec} = \frac{4j_c}{e} \sqrt{\frac{\pi m}{8kT_e}} = 4,03 \cdot 10^9 \frac{j_c}{\sqrt{T_e}}.$$

Направленная часть функции $f_1(c)$ экспериментально определяется модифицированным зондовым методом Рожанского. В этом методе используется двойной зонд, состоящий из двух параллельно расположенных дисков (рис. 16). В зависимости от угла поворота зонда разность токов на эти диски $\Delta I_3 = I_1 - I_2$ будет меняться. Максимальное значение ΔI_3 соответствует перпендикулярной к направлению дрейфа электронов ориентации плоскости зонда. Величина $f_1(c)$ является функцией первой и второй производных ΔI_3 по потенциалу φ_3 :

$$f_1(c) = \left(\frac{m}{2e\varphi_3} \right)^{3/2} (\pi n S)^{-1} \left[\frac{d^2 (\Delta I_3)}{d\varphi_3^2} - \frac{1}{\varphi_3} \frac{d (\Delta I_3)}{d\varphi_3} \right].$$

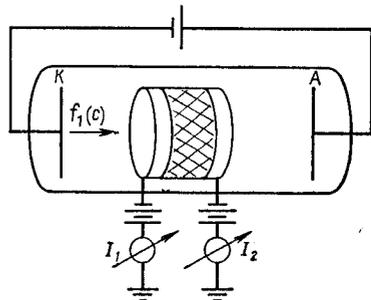


Рис. 16. Схема для определения функции $f_1(c)$ методом зонда Рожанского.

Итак, функция распределения электронов по скорости в газовом разряде может быть рассчитана теоретически и изучена экспериментально. Однако эти исследования трудоемки, поэтому сведения о функции $f_1(c)$ в газе известны далеко не для всех случаев. Многие процессы, связанные с прохождением тока в газе, можно изучать, не прибегая к исследованию функции распределения, а пользуясь значениями концентрации частиц n_i , скорости дрейфа u_i и применяя уравнение баланса частиц.

Определение подвижности ионов и электронов в газе. Для изучения скорости дрейфа электронов и ионов в газе используются несколькими методами. При достаточно большом значении тока I_e , обусловленного преимущественным движением электронов, величина u_e может быть рассчитана по соотношению $u_e = \frac{I_e}{eN_e}$, где $N_e = \int n_e dS$ — число электронов в плоском слое толщиной 1 см, площадь которого равна сечению разрядной трубки. Концентрацию электронов n_e определяют зондовым методом.

Для непосредственного измерения скорости дрейфа электронов и ионов используют методы электрических затворов, Таунсенда и др. В методе электрических затворов между катодом и анодом на расстоянии h располагаются две пары сеток (два затвора), на которые подано запирающее напряжение (рис. 17). Затворы периодически открываются на короткое время импульсами от специального генератора. Режим подбирается таким образом, чтобы время между двумя последующими импульсами совпадало с временем дрейфа носителей между затворами $t = h/u$. Тогда $h/u = (2k + 1)/(2f_k)$, где f_k — частота генератора, соответствующая k -му максимуму тока. Изучая ток, попадающий на коллектор, по частоте генератора f_k можно определить u .

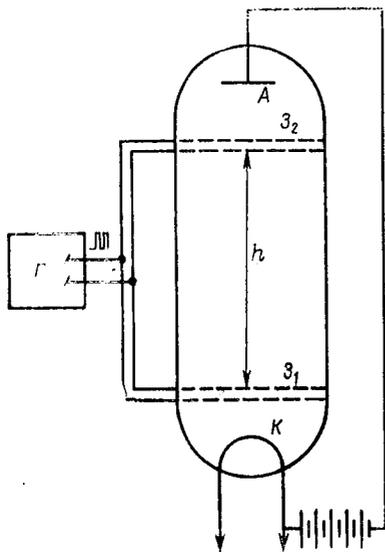


Рис. 17. Схема прибора для определения скорости дрейфа электронов в газе методом электрических затворов.

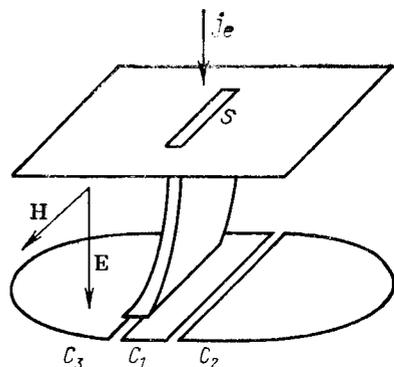


Рис. 18. Схематическое изображение устройства для определения скорости дрейфа электронов в газе методом Таунсенда.

В методе Таунсенда пучок электронов j проходит через прямоугольное отверстие в диафрагме S и движется через газ к коллектору c_1 под действием однородных полей — ускоряющего электрического и магнитного, перпендикулярного к направлению движения пучка (рис. 18). Магнитное поле отклоняет пучок в сторону одного из боковых коллекторов c_2 или c_3 . Напряженность магнитного поля H_1 подбирают так, чтобы ток коллектора c_3 равнялся сумме токов коллекторов c_2 и c_1 , т. е. чтобы середина пучка электронов приходилась на щель между c_1 и c_3 . Затем меняют направление магнитного поля и снова подбирают величину H_2 так, чтобы середина пучка электронов совпала со щелью между c_1 и c_2 .

Таким образом, суммарное магнитное поле $H = H_1 + H_2$ отклоняет пучок электронов на ширину коллектора s_1 , равную δ . Следовательно,

$$\frac{Heu}{2Ee} = \frac{\delta}{2h}, \quad u = \frac{E\delta}{(H_1 + H_2)h}.$$

Средние скорости дрейфа u и подвижности μ электронов и ионов в газе при различных условиях протекания тока достаточно хорошо изучены. Установлено, что средняя скорость дрейфа электронов u_e нелинейно возрастает с увеличением напряженности электрического поля E (подвижность μ_e является функцией E) и уменьшается с ростом давления газа p , но является однозначной функцией отношения E/p .

Скорость дрейфа ионов u_p и их подвижность μ_p также определяются отношением E/p . При малых значениях E/p (в воздухе до 15 В·м/Н) средняя скорость дрейфа ионов пропорциональна E/p , т. е. $\mu_p = \text{const}(E)$. Однако при больших значениях напряженности поля $\mu_p = f(E)$. В частности, для воздуха в нормальных условиях подвижность отрицательных ионов $\mu_- = 1,91 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а подвижность положительных — $\mu_+ = 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Подвижность электронов вследствие их малой массы приблизительно в 1000 раз больше подвижности ионов.

Теория подвижности Ланжевена. Простейшая теория подвижности заряженных частиц в газе, предложенная Ланжевенем, основана на следующих допущениях:

1) заряженная частица и молекула газа сталкиваются, как твердые шары, и средняя длина свободного пробега λ определяется только диаметром молекулы и частицы;

2) при каждом соударении частица полностью теряет направленную составляющую, приобретенную под действием поля на длине пути свободного пробега;

3) направленная компонента скорости движения заряженной частицы u мала по сравнению со скоростью беспорядочного (теплого) движения c .

При таких допущениях Ланжевенем было получено соотношение $\mu = ae\lambda/(m\bar{c})$, где $a \approx 0,5 \div 1$ — численный коэффициент.

Поскольку $\lambda \sim T/p$, а $\bar{c} \sim \sqrt{T}$, то μ должна быть пропорциональна \sqrt{T}/p . Экспериментальные данные не подтверждают этого вывода упрощенной теории, поэтому в дальнейшем соударения частиц рассматривались с привлечением квантовомеханического анализа (теории рассеяния Борна, Факсена—Хольцмарка).

§ 3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Ионная и катафоретическая проводимость. В жидких диэлектриках носителями заряда могут быть ионы (образующиеся вследствие диссоциации основных молекул жидкости или молекул примеси) либо более крупные (коллоидные) заряженные

частицы. Коллоидные частицы поглощают свободные ионы из жидкости, вследствие чего и приобретают заряд. Такие частицы подобно ионам движутся в направлении электрического поля, внося вклад в электрический ток. В связи с этим различают два типа электропроводности жидких диэлектриков — ионную и кафофоретическую.

Собственная ионная электропроводность, обусловленная диссоциацией молекул, наблюдается у жидкостей с ионным типом связей в молекулах. Степень диссоциации (отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул в жидкости) возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости жидкости.

В неполярных или слабополярных жидких диэлектриках с невысокой диэлектрической проницаемостью (бензол, жидкие предельные углеводороды, минеральные и растительные масла) ионная электропроводность определяется в основном примесями, так как диссоциация основных молекул маловероятна. Степень диссоциации молекул примесей зависит от их природы, концентрации и диэлектрической проницаемости жидкости.

Носителями заряда в тщательно очищенных жидкостях могут быть и электроны, в частности, в некоторых ароматических углеводородах с сопряженными двойными связями в молекулах. Электронная проводимость может быть свойственна также многим жидкостям в сильных электрических полях при эмиссии электронов из катода.

Электроочистка жидких диэлектриков. Примеси резко повышают удельную проводимость γ жидкостей. Наиболее часто встречающимися примесями являются растворенные газы, вода, электролитические загрязнения и мелкие твердые частицы. Для уменьшения удельной проводимости жидкие диэлектрики подвергают тщательной очистке.

При обычной промышленной очистке жидких диэлектриков $\gamma \approx 10^{-8} \div 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Более тщательная очистка, выполненная специальными методами, позволяет получить $\gamma = 10^{-17} \div 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, уменьшить его значение \sim в 10^8 раз. Дополнительная очистка жидкого диэлектрика может быть произведена длительным пропусканием тока (электроочистка). Значение тока при этом, спустя некоторое время после подключения источника напряжения к электродам, уменьшается в сотни раз. Основной причиной спада тока с течением времени является удаление примесных ионов и заряженных коллоидных частиц к электродам и их последующая нейтрализация. В результате происходит необратимое изменение удельного сопротивления диэлектрика по всей его толщине, и при замыкании электродов коротко после отключения источника напряжения обратного броска тока не наблюдается.

Удельная проводимость жидких диэлектриков в технических устройствах с течением времени может существенно возрастать

вследствие поглощения влаги, образования кислот, различных ионов, продуктов полимеризации и разложения масел под действием кислорода и электрических разрядов в газовых включениях.

Методы определения природы, концентрации и подвижности носителей зарядов в жидких диэлектриках и растворах электролитов. Диэлектрические жидкости представляют собой слабые растворы электролитов (примесей солей, кислот и т. д.). Носителями заряда в растворах электролитов являются положительные и отрицательные ионы, образующиеся при диссоциации молекул электролита под действием растворителя. Природа ионов при достаточной их концентрации может быть определена с помощью закона Фарадея, согласно которому прохождение количества электричества, равного 1 фарадею (96464 Кл), должно сопровождаться выделением на электродах одного грамм-эквивалента вещества. Доля участия положительных и отрицательных ионов в процессе электропроводности, характеризующая числами переноса t_+ , t_- , может быть установлена методом Гитторфа, т. е. по изменению концентрации электролита около электродов Δc_{\pm} , вызванному прохождением тока. Это изменение пропорционально числам переноса t_{\pm} :

$$\frac{\Delta c_+}{\Delta c_-} = \frac{t_+}{t_-} = \frac{n_+ e_+ \mu_+}{n_- e_- \mu_-},$$

где n , e , μ — концентрация, заряд и подвижность иона.

Указанные методы не могут быть использованы для определения природы носителей заряда в жидких диэлектриках, если концентрация ионов мала. При малой концентрации ионов можно применять полярографический метод исследования растворов, обладающий большой чувствительностью, который основан на анализе вольт-амперной характеристики электролитической ячейки. Зависимость $I = f(U)$ для водных растворов солей имеет несколько ступеней и называется полярограммой (рис. 19).

На начальном участке кривой сила тока (называемого остаточным) ограничена обратной э. д. с., возникающей в результате электролиза воды и образования водородно-кислородного гальванического элемента. Начиная с некоторого напряжения, она резко возрастает до значения (называемого предельным), которое при дальнейшем изменении напряжения остается почти неизменным. Значению тока, равному половине разности предельного и остаточного, соответствует потенциал полувольты, или разрядки иона U_p . Величина U_p определяется природой рас-

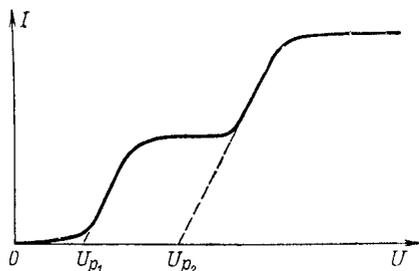


Рис. 19. Вольт-амперная характеристика при полярографическом исследовании электролитов.

творителя и растворенного вещества, но не зависит от концентрации последнего. Неизменность предельного значения тока (насыщение) обусловлена возникновением дополнительной обратной э. д. с. — концентрационной, связанной с изменением концентрации ионов электролита у электродов.

В ходе дальнейшего увеличения U достигается потенциал разрядки следующего иона U_{p2} , и сила тока снова возрастает до нового участка насыщения. Метод полярографии позволяет установить природу ионов, обуславливающих электролиз, по величине U_p , а концентрацию их — по значению предельного тока.

Подвижность носителей зарядов в жидкостях определяют разными методами. Метод Мак-Иннеса сводится к изучению перемещения границы между раствором и растворителем под действием поля. В вертикальный сосуд, снабженный двумя электродами, наливают слой раствора, а затем — слой растворителя, не допуская перемешивания. Перемещение границы в электрическом поле регистрируют оптическим устройством по изменению показателя преломления. Значения подвижности различных ионов в водных растворах приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Катионы	$\mu \cdot 10^8 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Анионы	$\mu \cdot 10^8 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
H^+	33,6	OH^-	18,7
K^+	6,6	Cl^-	7,0
Na^+	4,4	NO_3^-	6,2

Ионы H^+ и OH^- по сравнению с другими ионами обладают повышенной подвижностью в воде и других растворителях, молекулы которых образуют водородные связи, что обусловлено прыжковым механизмом перемещения протонов в присутствии водородных связей. Следует отметить, что ионы дейтерия D^+ обладают нормальной подвижностью.

Для определения подвижности ионов в жидких диэлектриках применяется также метод Тиндаля — Пауэлла, аналогичный методу сеток (рис. 17) для газообразных диэлектриков (см. § 2).

С помощью этого метода была вычислена подвижность отрицательных и положительных ионов в жидком гелии ($T=1,18 \text{ К}$): $\mu_- = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $\mu_+ = 9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Подвижность ионов в жидкости определяют также методом собирания. В этом случае весь объем ее внутри плоского конденсатора сначала ионизируется под действием облучения. После установления стационарного состояния (за время около 15 с) облучение прекращается и на обкладки конденсатора подается напряжение. Ионы, образовавшиеся в жидкости при облучении, перемещаются к электродам и отдают им заряд. Зависимость

собранныго заряда ионов Q от времени действия напряжения t для простейшего случая (собираения ионов одного знака) представлена на рис. 20. Излом зависимости $Q = f(t)$ соответствует времени пролета ионов $\tau = h/(\mu E)$, где h — расстояние между электродами.

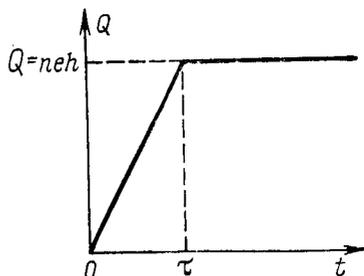


Рис. 20. Зависимость заряда на электродах от времени действия напряжения.

Подвижность носителей заряда любого знака можно определить также по осциллограмме, регистрирующей перемещение в электрическом поле тонкого слоя носителей, созданного облучением на расстоянии $b = h - a$ от одного из электродов (рис. 21, а). В этом случае зависимость накопленного заряда от времени имеет вид ломаной линии (рис. 21, б), а точки изломов соответствуют времени выхода на электрод отрицательных ($\tau_1 = a/u_-$) и положительных ($\tau_2 = b/u_+$) ионов.

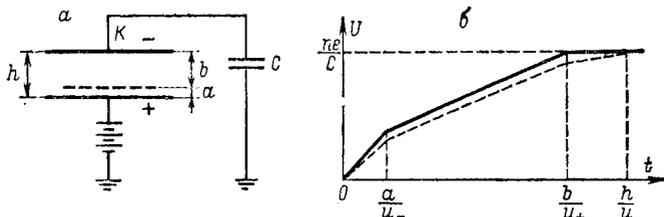


Рис. 21. Измерение подвижности ионов методом перемещения тонкого ионизованного слоя: а — расположение слоя ионов в ионизированной камере; б — изменение напряжений на конденсаторе С.

Рекомбинация и диффузия ионов в жидкости. При равномерном распределении в объеме ионов обоих знаков рекомбинация приводит к уменьшению с течением времени их концентрации по закону

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha_p n^2,$$

где α_p — коэффициент рекомбинации. Решение этого уравнения определяет зависимость n от t :

$$n = \frac{n_0}{1 + \alpha_p n_0 t}, \text{ или } \frac{1}{n} = \frac{1}{n_0} + \alpha_p t, \quad (2.11)$$

где n_0 — концентрация ионов в момент времени $t = 0$.

Полученное соотношение можно применить для определения коэффициента рекомбинации. Жидкость подвергают ионизации до стационарного состояния, после чего ионизация прекращается.

Через некоторое время t , в течение которого происходит частичная рекомбинация ионов, на обкладки конденсатора подается напряжение и собирается заряд оставшихся ионов. Зависимость $Q^{-1} = f(t)$ соответствует уравнению (2.11) (рис. 22), и по наклону линий $Q^{-1} = f(t)$ можно найти значение коэффициента рекомбинации α_p , которое линейно увеличивается с ростом температуры жидкости и уменьшается с увеличением ее вязкости пропорционально $\eta^{-3/2}$.

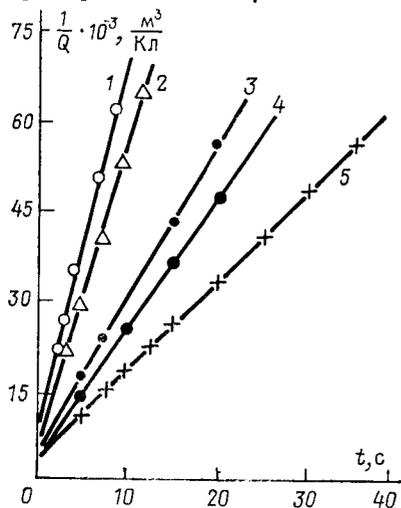


Рис. 22. Зависимость $1/Q = f(t)$ для пентана (1), гексана (2), гептана (3), октана (4) и нонана (5).

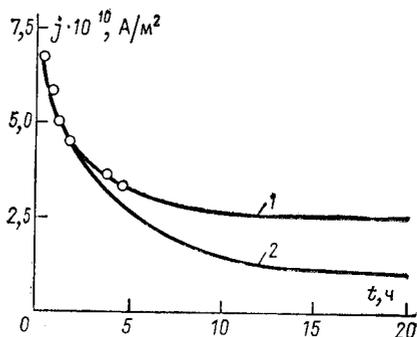


Рис. 23. Зависимость плотности тока естественной проводимости от времени. 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая.

Естественная проводимость жидких диэлектриков в слабых электрических полях. Зависимость плотности тока от времени при естественной проводимости (рис. 23) может состоять из двух участков, соответствующих двум процессам. Первый участок характеризует процесс очистки жидкости от загрязнений, происходящий сравнительно быстро и описываемый соотношением $I_1 = I_{01} \exp(-t/\tau)$, где $\tau = 180-200$ мин — постоянная времени. Второй — соответствует более медленному процессу спада тока со временем, связанному, как полагает И. Адамчевский, с изменением структуры жидкости. Уменьшение силы тока в этом случае продолжается десятки часов.

Однако не все экспериментальные данные подтверждают предположение о существовании двух процессов спада тока. В некоторых случаях для тщательно очищенной жидкости зависимость его от времени не содержит двух участков и определяется соотношением $I_1 = I_0(1 + bt)^{-1}$, где b — постоянная; I_0 — начальный ток.

Таким образом, временная зависимость тока в жидких диэлектриках изучена еще недостаточно.

Ионизационная проводимость жидкостей. Влияние естественного космического излучения на электропроводность жидкостей наблюдается только в случае высокой степени чистоты при естественной проводимости $\gamma \approx 10^{-17} \div 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Помещая жидкость в экранированную камеру, можно значительно уменьшить силу измеряемого тока. Космическое излучение обеспечивает проводимость жидкости на уровне $10^{-17} \div 10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Измерение самостоятельного тока в гексане показало, что за 1 с в 1 см^3 вследствие воздействия космического и радиоактивного излучения образуется 420 пар ионов.

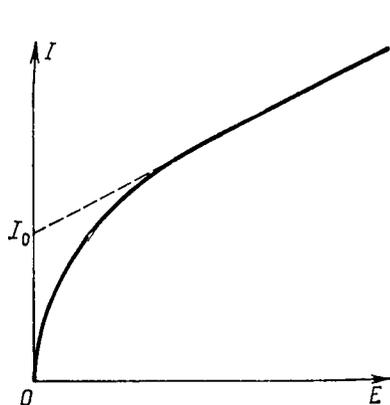


Рис. 24. Зависимость силы тока от напряженности электрического поля в жидкости при внешнем источнике ионизации.

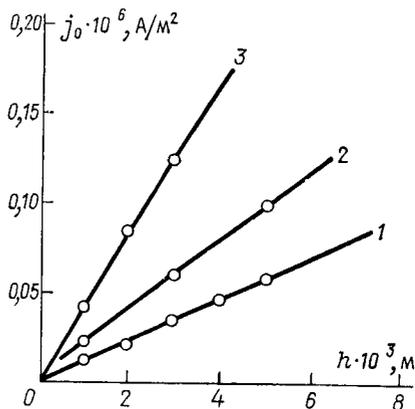


Рис. 25. Зависимость $j_0 = f(h)$ при разных напряжениях на электродах рентгеновской трубки.

1—30; 2—35; 3—41 кВ.

Вольт-амперные характеристики тщательно очищенной жидкости при наличии внешнего источника ионизации характеризуются кривой, представленной рис. 24. Сила тока, начиная с некоторого значения E , с увеличением напряженности поля линейно возрастает:

$$I = I_0 + cE.$$

Зависимость $j_0 = f(h)$ также имеет линейный характер (рис. 25), т. е. ионизация происходит в объеме жидкого диэлектрика.

В недостаточно очищенных жидкостях воздействие ионизирующих излучений ослабляется влиянием электролиза примесей.

Корреляция между электропроводностью и вязкостью жидкостей. С повышением давления или понижением температуры вязкость жидкостей η возрастает, и вещество постепенно переходит в стеклообразное состояние либо кристаллизуется. На рис. 26 представлены зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ для кристаллической

и аморфной модификаций уксуснокислого лития. При плавлении удельное сопротивление ρ резко уменьшается (приблизительно в десять тысяч раз). Переход от стеклообразного состояния к жидкому не сопровождается резким изменением удельного сопротивления, однако при температуре стеклования T_c увеличивается угол наклона линии $\lg \rho = f(1/T)$.

В кристаллическом и стеклообразном состояниях зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ может быть выражена прямой линией. Для жидкости она, как правило, криволинейна. Такой же криволинейный характер имеет и зависимость $\lg \eta = f(1/T)$ (рис. 27). Корреляция между значениями ρ и η указывает на то, что увеличение электропроводности при нагревании связано прежде

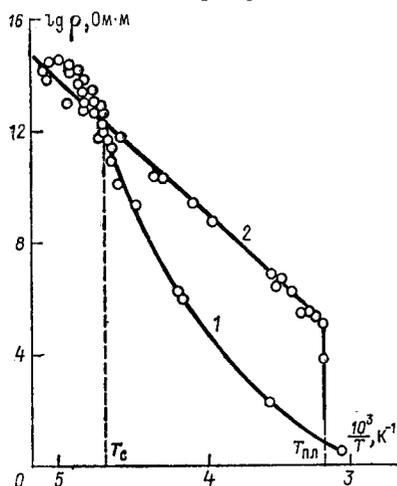


Рис. 26. Зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ для аморфной (1) и кристаллической (2) модификаций уксуснокислого лития.

n не меняется с изменением температуры, то должно соблюдаться правило Вальдена — Писаржевского $\eta \rho = \text{const}$.

Эти условия выполняются для глицерина, пропилового спирта и парафинового масла, однако для трансформаторного масла и силикатных стекол обнаружено заметное отклонение от правила Вальдена — Писаржевского. В ряде случаев соотношение между подвижностью и вязкостью удовлетворяет формуле $\eta^{-n} \mu = \text{const}$. Для гексана $n = 2$, а для бензола $n = 1,5$.

Согласно теории Френкеля перемещение ионов в жидкости следует анализировать на основе тех же представлений, что и в случае твердого тела, т.е. на основе модели периодических потенциальных барьеров. В этом случае зависимость удельного сопротивления от температуры должна быть экспоненциальной, т.е. зависимость $\lg \rho = f(1/T)$ следует изображать прямой ли-

вого с ростом подвижности, а не концентрации носителей тока.

Связь между подвижностью ионів и вязкостью жидкости, установленная Р. Вальденом и И. Писаржевским, может быть проиллюстрирована на основе простых модельных представлений о движении ионов как заряженных шариков в вязкой среде. Электростатическая сила, действующая на такой шарик, должна быть равна силе трения: $eE = 6\pi\eta r v$, где r , e , v — радиус, заряд и скорость иона. Отсюда при $v = \mu E$ получаем $\mu = e/(6\pi r)$, т.е. произведение вязкости жидкости на подвижность иона оказывается величиной постоянной.

Если концентрация носителей

нией. Криволинейный характер зависимостей $\lg \rho = f(1/T)$ и $\lg \eta = f(1/T)$ для жидкости можно объяснить двумя причинами:

1. Процессы переноса в жидкостях связаны не с единичными перескоками отдельных молекул (ионов, полярных групп) из одного положения равновесия в другое, а с кооперативным процессом переупаковки соседних молекул относительно друг друга.

2. С изменением температуры (или давления) в результате переупаковки молекул жидкости (изменение ближнего порядка) меняется высота потенциального барьера U между соседними положениями равновесия, что искажает линейную форму указанных зависимостей.

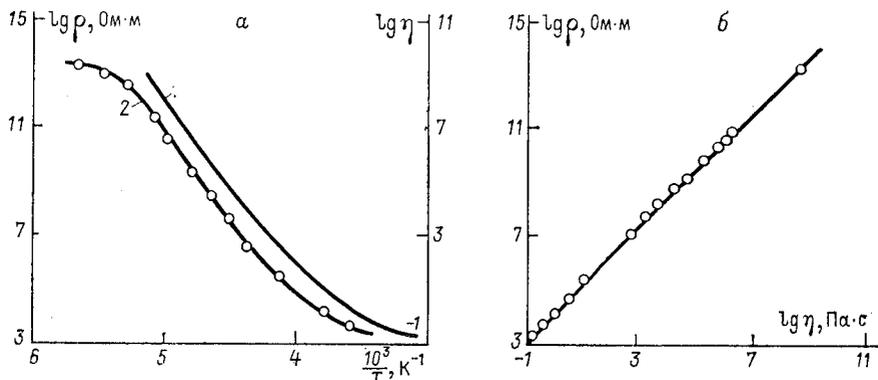


Рис. 27. Зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ и $\lg \eta = f(1/T)$ (а) и корреляция (б) между логарифмами этих величин.

1 — $\lg \rho = f(1/T)$; 2 — $\lg \eta = f(1/T)$.

Определение энергии активации жидких диэлектриков. При охлаждении ряд жидкостей переходит в стеклообразное состояние. Свойства стекла зависят от скорости охлаждения жидкости: при быстром охлаждении получается закаленное стекло, при медленном — отожженное. Чем более отожженным является стекло, тем ниже температура стеклования T_c , соответствующая излому зависимости $\lg \rho = f(1/T)$, больше величина ρ и энергия активации W_a , определяемая по наклону прямых $\lg \rho = f(1/T)$.

Для определения энергии активации в случае жидкости необходимо учитывать следующее:

1. Переход от жидкого состояния к стеклообразному происходит непрерывно. Поэтому можно полагать, что при температуре T_c энергии активации жидкости и стекла равны.

2. Все прямые $\lg \rho = f(1/T)$ для стекол с различной степенью отжига при $T \rightarrow \infty$ сходятся к одной точке $\lg \rho_0 \approx (0,1 - 1) \cdot 10^{-2}$ Ом·м, к которой стремится и продолжение кривой $\lg \rho = f(1/T)$ для жидкости (рис. 28). Поэтому можно считать, что для жидкости при всех значениях температур и

для стекол с разной степенью отжига предэкспоненциальный множитель ρ_0 в соотношении $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{W_a}{kT}\right)$ остается неизменным, а с повышением температуры изменяется лишь величина W_a . Эту величину можно определить по наклону прямой, связывающей значения $\lg \rho$ при температуре $1/T$ со значением $\lg \rho_0$ при $T \rightarrow \infty$, т. е. с помощью соотношения

$$W_a = kT \lg \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (2.12)$$

Исследование удельного сопротивления жидкостей в широком интервале ρ и T позволило установить зависимость энергии

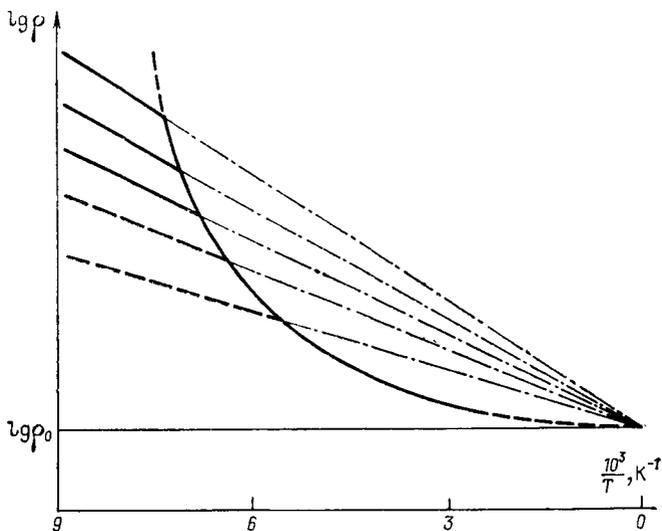


Рис. 28. Схема, поясняющая расчет энергии активации по зависимости $\lg \rho = f(1/T)$ для жидкости и стекол с различной степенью отжига.

активации жидкости от этих величин в виде

$$W_a = \frac{kTc}{b} \exp\left(\frac{b}{T} + b'p\right), \quad (2.13)$$

где c, b, b' — коэффициенты, постоянные в первом приближении.

Степень межмолекулярного взаимодействия в жидкости определяется константой равновесия реакций образования и распада межмолекулярных связей, которая также экспоненциально зависит от температуры и давления:

$$K = A \exp\left(\frac{W + p\Delta V}{kT}\right),$$

где $W + p\Delta V$ — теплота реакции; ΔV — изменение объема при реакции; A — предэкспоненциальный множитель.

Сравнивая (2.12) и (2.13), видим, что энергия активации в первую очередь определяется степенью межмолекулярного взаимодействия.

Электропроводность жидкостей в сильных электрических полях. В сильных электрических полях ($E \approx 5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$ кВ/м) обнаруживаются существенные отклонения от закона Ома, и сила тока резко увеличивается с возрастанием напряженности поля.

К нелинейной зависимости $\gamma = f(E)$ приводит ряд причин:

1) рост концентрации ионов в жидких диэлектриках в сильных электрических полях может быть обусловлен диссоциацией молекул, что отмечено в теории Онзагера. В этом случае удельная проводимость возрастает с увеличением напряженности поля:

$$\gamma = \gamma_0 \exp \left(\frac{\sqrt{e^3 E / \epsilon_0 \epsilon}}{kT} \right);$$

2) увеличение подвижности ионов в сильных электрических полях может быть объяснено на основе модели периодических потенциальных барьеров. В этом случае

$$j = ne\mu E = \frac{neb\nu}{3} \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) \operatorname{sh} \frac{eEb}{2kT}.$$

При $eEb \gg 2kT$ плотность тока экспоненциально возрастает с увеличением E :

$$j \approx j_0 \exp \left(\frac{eEb}{2kT} \right);$$

3) электропроводность тщательно очищенных жидких диэлектриков в сильных электрических полях может определяться автоэлектронной эмиссией электронов с катода и ударной ионизацией электронами в газе.

Плотность электронного тока у катода выражается уравнением Фаулера — Нордгейма

$$j_k = aE_k^2 \exp(-b/E_k),$$

где a и b — постоянные, зависящие от работы выхода электронов из металла; E_k — напряженность электрического поля у поверхности катода.

Эмиттированные из катода электроны вызывают в жидкости ударную ионизацию, в результате чего плотность тока у анода

$$j = j_k \exp(\alpha_T h),$$

где α_T — коэффициент ударной ионизации электронами; h — расстояние между электродами.

Зависимость $\lg I = f(h)$ для тщательно очищенного n -гексана (рис. 29) изображается не прямой, а кривой линией. Предполагается, что отклонение от зависимости $j = j_k \exp(\alpha_T h)$ обусловлено захватом электронов молекулами.

Экстраполируя кривую $\lg j = f(h)$ к значению $h = 0$, можно построить зависимость $\lg \frac{j_k}{E_k^2} = f\left(\frac{1}{E_k}\right)$. Такая зависимость представлена на рис. 30. Прямолинейный характер этой зависимости согласуется с соотношением Фаулера — Нордгейма, т. е. подтверждает предположение об автоэлектронной эмиссии из катода в диэлектрик.

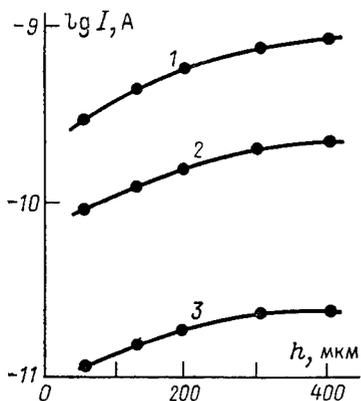


Рис. 29. Зависимость силы тока от расстояния между электродами для тщательно очищенного *n*-гексана при разных значениях E .
1— $2 \cdot 10^4$; 2— $1,4 \cdot 10^4$; 3— $1 \cdot 10^4$ кВ/м.

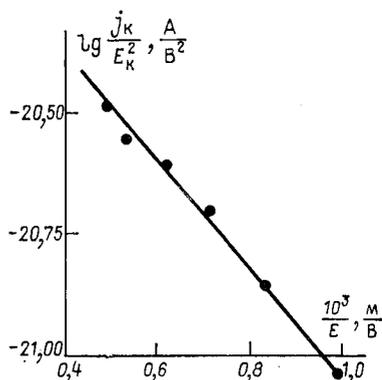


Рис. 30. Зависимость $\lg (j_k/E_k^2) = f(1/E_k)$ для тщательно очищенного *n*-гексана.

По зависимости $\lg \frac{j_k}{E_k^2} = f\left(\frac{1}{E_k}\right)$ можно определить значения коэффициентов a и b . Установлено, что для жидкости a в 10^{14} — 10^{15} раз, а b в 10^2 раз меньше, чем при автоэлектронной эмиссии из металла в вакуум.

§ 4. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Экспериментальное определение природы, концентрации и чисел переноса носителей заряда в ионных кристаллах. В случае ионного механизма проводимости протекание через диэлектрик количества электричества, равного 96464 Кл, в соответствии с законом Фарадея приводит к выделению на электродах одного грамм-эквивалента вещества. Этот закон используется в методе Тубандта, позволяющем установить природу носителей заряда, а также числа переноса t_+ , t_- , t_e , характеризующие относительную долю участия положительных, отрицательных ионов и электронов в прохождении тока.

Для определения значений чисел переноса по методу Тубандта собирают пакет из нескольких таблеток исследуемого вещества, помещают его между электродами и после пропускания определенного количества электричества (обычно при повышен-

ной температуре) анализируют изменение массы каждой таблетки (путем взвешивания до и после опыта). Например, для определения природы носителей в кристаллах $\alpha\text{-AgI}$ достаточно воспользоваться пакетом из трех таблеток (рис. 31), помещенных между серебряным анодом и платиновым катодом. Количество прошедшего электричества измеряют с помощью кулонометра — электролитической ячейки, содержащей соли серебра. Опыт показал, что в результате прохождения тока через пакет таблеток $\alpha\text{-AgI}$ масса анода уменьшается, а масса катода и прилегающей к нему таблетки возрастает на одну и ту же величину, равную количеству серебра, отложившегося в кулонометре. Масса средней (контрольной) таблетки при этом не изменяется (с точностью до 0,01% от наблюдавшихся изменений массы других таблеток). Следовательно, носителями заряда в $\alpha\text{-AgI}$ являются ионы серебра.

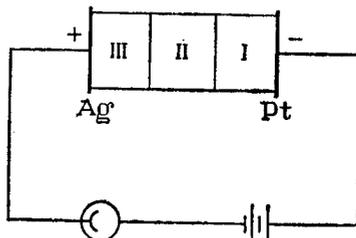


Рис. 31. Схема определения природы носителей тока в кристаллах $\alpha\text{-AgI}$ методом Тубандта.

Аналогичным образом для кристаллов PbCl_2 было установлено, что носителями заряда являются ионы Cl^- .

Если в процессе переноса тока принимают участие противоположно заряженные ионы, то опыт усложняется. Например, в кристаллах NaCl носителями являются ионы Na^+ и Cl^- (соответствующие числа переноса t_+ и t_-).

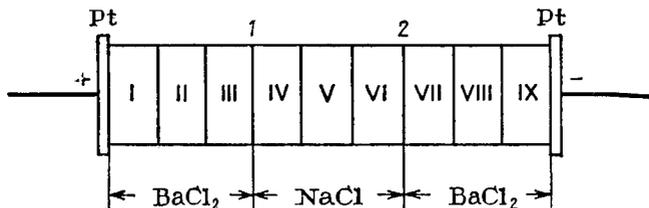


Рис. 32. Схема определения чисел переноса в кристаллах NaCl .

Для определения чисел переноса в NaCl необходим пакет из девяти таблеток (рис. 32): трех таблеток NaCl и шести таблеток BaCl_2 (каждая промежуточная из трех таблеток является контрольной). В кристалле BaCl_2 проводимость обеспечивается ионами Cl^- , которые подходят к границе раздела $\text{BaCl}_2\text{—NaCl}$ со стороны катода и уходят от другой его границы в сторону анода. Доля этих ионов, выражаемая числом переноса t_- , проходит через кристалл NaCl . Навстречу им по кристаллу NaCl движутся ионы Na^+ в количестве, определяемом числом

переноса t_+ . Они вступают в реакцию с ионами Cl^- у катодной границы раздела $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2$, образуя NaCl , а у анодной границы происходит разложение такого же количества NaCl , причем ионы Na^+ уходят к катоду через кристалл NaCl , а ионы Cl^- — к аноду через кристалл BaCl_2 . Например, в одном из опытов при $t = 580^\circ\text{C}$ в кулонометре выделилось 0,1159 г Ag (эквивалентная масса NaCl 0,0628 г). Увеличение массы таблеток VI и VII было равно уменьшению суммарной массы таблеток III и IV и составляло 0,05777 г. Следовательно, число переноса $t_+ = \frac{0,05777}{0,0628} = 0,92$. Масса контрольных таблеток II, V, VIII не изменялась, что свидетельствует об отсутствии испарения.

Метод Тубандта может быть применен только в случаях, когда проводимость достаточно велика. Для того чтобы добиться заметного изменения массы таблеток, описанные опыты приходится проводить при повышенных температурах. При этом могут возникнуть дополнительные затруднения, связанные с образованием дендритов — древообразных металлизированных нитей, развитием процессов электрического старения и испарением части вещества. Для предотвращения роста дендритов применяют прослойки из AgI , BaCl_2 , PbCl_2 и др. Следует также учитывать, что результаты опыта могут быть неправильно оценены при наличии электронной составляющей проводимости. Например, длительное время считали, что носителями заряда в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ являются ионы серебра. При прохождении тока через систему Ag (анод) — $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ — AgI — Pt (катод) наблюдались уменьшение массы анода и увеличение массы катода, равное количеству серебра, отложившегося в кулонометре. Однако оказалось, что 99% тока в $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ переносится электронами, а отмеченное в опытах Тубандта изменение массы анода и катода происходило за счет диффузии атомов серебра через $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ к границе раздела между $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и AgI , обедненной ионами Ag^+ и электронами.

В результате многочисленных опытов был установлен ионный механизм проводимости в щелочно-галогенидных кристаллах, галогенидах серебра, щелочноземельных элементов, таллия и свинца, а также во многих стеклообразных диэлектриках. Окислы металлов и титаносодержащие диэлектрики обладают преимущественно электронным механизмом проводимости, хотя сравнительно небольшая ионная составляющая может существовать и в этом случае.

Дефекты по Френкелю и по Шоттки в ионных кристаллах. В ионных кристаллах подвижными носителями зарядов, обуславливающими ионную проводимость, являются точечные дефекты кристаллической решетки, вакансии и междоузельные ионы. В состоянии термодинамического равновесия ионные кристаллы содержат определенное число дефектов по Френкелю (ион в междоузлии и пустой узел — вакансия (рис. 33)) и по

Шоттки (две вакансии — анионная и катионная). Концентрация таких дефектов зависит от температуры и содержания примесей — иновалентных ионов. В процессе теплового движения междоузельные ионы перемещаются, преодолевая потенциальные барьеры между соседними междоузлиями, а вакансии перемещаются по кристаллу вследствие переноса в незанятый узел ионов из соседних узлов. Вакансии можно рассматривать как подвижные заряженные частицы, имеющие знак, обратный знаку заряда соответствующего иона.

Концентрация точечных дефектов в состоянии термодинамического равновесия соответствует минимуму свободной энергии кристалла F . Образование парного точечного дефекта (по Френкелю или по Шоттки) приводит к изменению свободной энергии

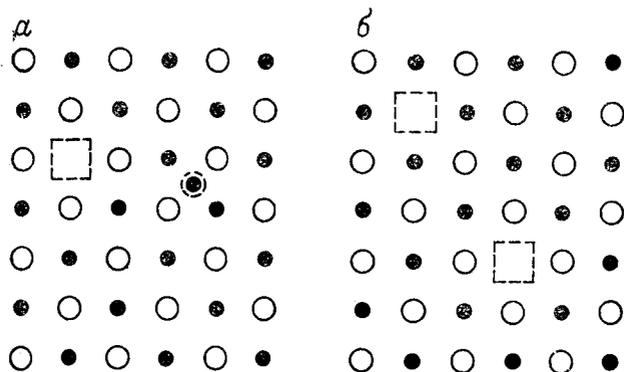


Рис. 33. Схематическое изображение дефектов по Френкелю (а) и по Шоттки (б).

кристалла на величину $\Delta F = \Delta W - T\Delta S$, где ΔW — изменение внутренней энергии; ΔS — изменение энтропии, связанное с возникновением дефектов.

Изменение энтропии согласно законам статистической физики определяется соотношением $\Delta S = k \ln Z$, где Z — число возможных способов размещения n дефектов по N узлам и N_i междоузлиям. В случае образования дефектов по Френкелю в кристаллах без примесей

$$Z_F = \frac{N!}{(N - n_{\square})! n_{\square}!} \frac{N_i!}{(N_i - n_i)! n_i!},$$

а при образовании их по Шоттки

$$Z_S = \left[\frac{N!}{(N - n_{\square})! n_{\square}!} \right]^2,$$

где N , N_i — концентрации узлов и междоузлий; n_{\square} , n_i — концентрации вакансий и междоузельных ионов.

Подставляя Z_F и Z_S в выражение для ΔS и используя приближенную формулу Стирлинга для больших чисел $\ln N! \approx N \ln N - N$, после небольших преобразований для дефектов по Френкелю получаем

$$\Delta F = n_i W_F - n_i kT \ln \frac{NN_i}{n_i^2},$$

где W_F — энергия образования одного дефекта по Френкелю.

Термодинамическая равновесная концентрация дефектов рассчитывается по условию минимума свободной энергии

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n_i} \right)_T = W_F - kT \ln \frac{NN_i}{n_i^2} + 2kT = 0.$$

Пренебрегая малой величиной $2kT$, получаем

$$n_i = \sqrt{NN_i} \exp\left(-\frac{W_F}{2kT}\right).$$

Аналогичным образом концентрация дефектов по Шоттки в кристаллах без примесей

$$n_{\square} = N \exp\left(-\frac{W_S}{2kT}\right).$$

Оценка энергии образования дефектов. Для оценки W_S и W_F прежде всего было рассчитано изменение кулоновской энергии взаимодействия (энергии Маделунга) смещенного иона со всеми остальными, которые считались неподвижными. Определенные таким способом значения W_S и W_F оказались слишком большими. Например, для иона Ag^+ в кристаллах $AgVg$ энергия Маделунга в узле составляет $-1,748 e^2/a$, в междоузлии — 0, т. е. изменение кулоновской энергии при образовании дефекта по Френкелю $W_F = 1,748 e^2/a \approx 10$ эВ. В действительности значение W_F не должно превышать значения энергии активации удельной проводимости, т. е. $1 \div 2$ эВ. Более правильные значения W_F получают с учетом вклада, обусловленного поляризацией кристаллической решетки (смещение ионов, окружающих дефект, и деформация электронных оболочек).

Оценка поляризационного вклада выполнена У. Йостом для модели вакансии в виде сферы радиусом R с зарядом $-e$, находящейся в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ϵ . Поляризация диэлектрической среды в поле заряда $-e$ определяется соотношением

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \mathbf{E} = -\frac{e(\epsilon - 1)}{4\pi\epsilon r^2} \frac{\mathbf{r}}{r}.$$

В центре сферы поляризованный диэлектрик создает поле, потенциал которого

$$\phi = -\int_R^{\infty} \frac{P}{r^2} 4\pi r^2 dr = \frac{e}{R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Образование дефекта можно трактовать как постепенное удаление заряда e из сферы. Необходимая для этого работа соответствует поляризационному вкладу в энергию образования дефекта:

$$A = \int_0^e \varphi de = \frac{e^2}{2R} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right).$$

Для AgBr, считая $R_{\square} = a/2$, $R_i = \sqrt{3} a/4$, получаем

$$A = \frac{e^2}{2} (1 - \epsilon^{-1}) (R_{\square}^{-1} + R_i^{-1}) = \frac{e^2}{a} 1,985,$$

т. е. величина A , оказавшаяся даже больше кулоновской энергии образования дефекта (энергии Маделунга), имеет обратный знак. Это не соответствует действительности. Завышенное значение A может быть обусловлено упрощенностью модели и неправильным определением R_{\square} , R_i .

Более строгий расчет W_s , W_F был предложен Н. Моттом и М. Литтлтоном. Поляризационная поправка была получена ими с учетом энергии взаимодействия точечных ионов решетки с дефектом. В этом случае потенциал электрического поля в центре дефекта φ находили суммированием полей точечных диполей, представляющих собой поляризованные атомы диэлектрика. Например, для бинарных ионных кристаллов

$$\varphi = -ea^3 (M'_+ \sum_+ r^{-4} + M'_- \sum_- r^{-4}),$$

где

$$M'_{\pm} = \frac{1 - \epsilon^{-1}}{4\pi} \frac{2\alpha_+ \alpha_-}{(\alpha_+ + \alpha_-) + \alpha}.$$

Подставляя в это выражение значения решеточных сумм $\sum r^{-4}$, получаем

$$\begin{aligned} \varphi_k &= -\frac{e}{a} (6,3346M'_+ + 10,1977M'_-), \\ \varphi_a &= -\frac{e}{a} (10,1977M'_+ + 6,3346M'_-), \end{aligned} \quad (2.14)$$

где φ_k и φ_a — потенциалы, создаваемые диполями в центре катионной и анионной вакансий.

Ионную поляризуемость α можно найти по соотношению Клаузиуса — Моссотти

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{3V_m}{4\pi} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - (\alpha_+ + \alpha_-) \right].$$

Для NaCl согласно этому соотношению $\alpha = 1,55 \text{ \AA}^3$, для KCl — $\alpha = 1,92 \text{ \AA}^3$.

Подставляя численные значения величин в соотношение (2.14), имеем: для NaCl $\varphi_k = 6,04 \text{ В}$, $\varphi_a = 5,02 \text{ В}$, для KBr $\varphi_k = 5,03 \text{ В}$, $\varphi_a = 4,58 \text{ В}$.

Энергия образования дефекта по Шоттки складывается из энергий W_0^+ и W_0^- , необходимых для удаления положительного

и отрицательного ионов из решетки в бесконечность, и энергии W_L , которая выделяется при перемещении этих ионов на поверхность кристалла (W_L соответствует энергии решетки, рассчитанной на пару ионов анион + катион): $W_S = W_0^+ + W_0^- - W_L$.

При вычислении W_0^+ и W_0^- Мотт и Литтлтон учли три слагаемых энергии:

- 1) изменение энергии Маделунга при удалении иона $-e^2\alpha_M/a$;
- 2) изменение энергии за счет поляризации кристалла полем дефекта $-e\varphi_K/2$ или $e\varphi_A/2$;
- 3) изменение энергии отталкивания за счет смещения ближайших соседей от дефекта на расстояние x , т. е.

$$-6 \left[\varphi_{от}(a+x) - \frac{x}{2} \varphi'_{от}(a+x) \right],$$

где $\varphi_{от}(x) = A \exp\left(-\frac{x}{x_0}\right)$ — потенциальная энергия отталкивания по Борну.

Результаты вычислений W_0^+ и W_0^- для анионов и катионов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Слагаемые энергии	Расчетные значения	
	W_0^+ , эВ	W_0^- , эВ
$\alpha_M e^2/a$	8,86	8,86
$e\varphi/2$	-3,49	-2,97
$6 \left[\varphi_{от}(a+x) - \frac{x}{2} \varphi'_{от}(a+x) \right]$	-0,75	-0,71
Суммарная энергия	4,62	5,18

Данные окончательного расчета энергии W_S содержатся в табл. 5.

Таблица 5

Энергия, эВ	NaCl	KCl	KBr
W_0^+	4,62	4,47	4,23
W_0^-	5,18	4,79	4,60
W_L	7,94	7,18	6,91
W_S	1,86	2,08	1,92

Аналогичным образом могут быть рассчитаны значения W_F . Для щелочно-галлоидных кристаллов $W_F > W_S$, для галогенидов серебра $W_S > W_F$. В первом случае преобладают дефекты по Шоттки, а во втором — дефекты по Френкелю.

Модель периодических потенциальных барьеров. Тепловое движение точечных дефектов в кристалле, происходящее при $T > 0$ К, хаотично. Однако при наличии градиента температуры или электрического потенциала движение дефектов отчасти становится направленным: в первом случае возникает термодиффузия, во втором — ионная проводимость.

Перемещение междоузельных ионов и вакансий в кристалле можно представить как движение заряженных частиц в периодическом потенциальном поле (рис. 34).

При отсутствии внешнего поля ион совершает периодические колебания с частотой ν в пределах потенциальной ямы, но вследствие тепловых флюктуаций может приобрести энергию, достаточную для преодоления потенциального барьера, т. е. для перехода в соседнее положение равновесия. Вероятность такого перехода за единицу времени $\omega = \nu \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$, где U — высота потенциального барьера.

Число молекул, преодолевающих потенциальный барьер в среднем в единицу времени, одинаково во всех направлениях $\pm x, \pm y, \pm z$ и составляет $\frac{n}{6} \nu \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$.

При наличии электрического поля E потенциальная энергия иона изменяется на величину eEx . Следовательно, высота потенциального барьера для ионов в направлении поля уменьшается, а в направлении, противоположном ему, возрастает на величину $eEb/2$ (b — расстояние между соседними положениями равновесия). В результате избыточное число ионов, переносимых в направлении поля,

$$\Delta n = \frac{n\nu}{6} \left[\exp\left(-\frac{U - eEb/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{U + eEb/2}{kT}\right) \right].$$

Если $eEb/2 \ll kT$, что справедливо для не очень сильных полей, то, разлагая в ряд экспоненциальные функции $\exp[\pm eEb/(2kT)]$ и ограничиваясь линейным приближением по E , получаем

$$\Delta n \approx \frac{n\nu eEb}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

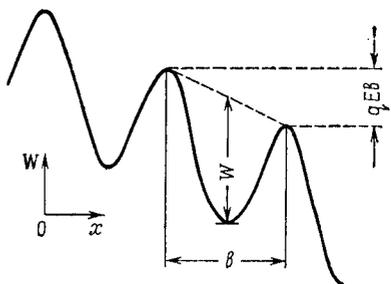


Рис. 34. Зависимость потенциальной энергии от расстояния x для дефекта кристаллической решетки при наличии электрического поля.

Следовательно, скорость дрейфа иона в направлении электрического поля

$$u \approx \frac{b \Delta n}{n} = \frac{eb^2 v E}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Отсюда подвижность иона

$$\mu = \frac{u}{E} \approx \frac{eb^2 v}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = \mu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right).$$

Итак, подвижность иона зависит от расстояния между положениями равновесия b , температуры T и энергии U , определяющей высоту потенциального барьера. Таким образом, в случае ионного механизма проводимости концентрация носителей, их подвижность, а следовательно, и удельная проводимость экспоненциально зависят от температуры:

$$\gamma = en\mu = \frac{ve^2 b^2 n_0}{6kT} \exp\left(-\frac{W-2U}{2kT}\right) \approx \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right),$$

где $W_a = W/2 + U$, а $W = W_F$ или $W = W_S$ в зависимости от типа дефектов.

Для большинства ионных кристаллов зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ может быть представлена в виде прямой линии (рис. 35), и тогда

$$\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right),$$

либо в виде линии с изломом, когда

$$\gamma = \gamma_1 \exp\left(-\frac{W_{a1}}{kT}\right) + \gamma_2 \exp\left(-\frac{W_{a2}}{kT}\right),$$

где $\gamma_1 > \gamma_2$ и $W_{a1} > W_{a2}$.

По наклону линии $\lg \gamma = f(1/T)$ можно определить коэффициенты W_{a1} и W_{a2} , называемые «энергией активации». Участок кривой, характеризуемый значениями W_{a2} и γ_2 , относится к области более низких температур. Экспериментально установлено, что удельная проводимость в низкотемпературной области сильно зависит от содержания примесей, поэтому проводимость называется примесной. В области более высоких температур, на участке, характеризуемом значениями W_{a1} и γ_1 , проводимость практически не зависит от содержания примесей и называется собственной,

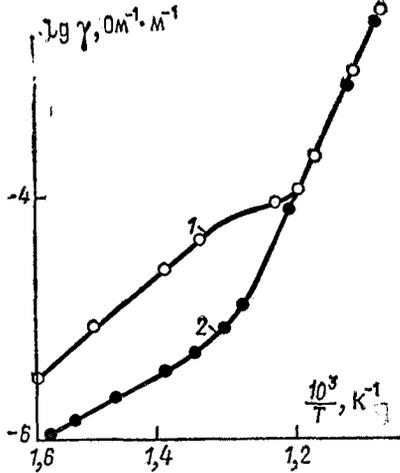


Рис. 35. Зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для чистого (1) и дополнительно перекристаллизованного (2) кристалла KCl.

пературной области сильно зависит от содержания примесей, поэтому проводимость называется примесной. В области более высоких температур, на участке, характеризуемом значениями W_{a1} и γ_1 , проводимость практически не зависит от содержания примесей и называется собственной,

Энергия активации W_{a1} , определенная по наклону кривой $\lg \gamma = f(1/T)$, представляет собой сумму двух величин: $W/2 + U$. Согласно данным термодинамического расчета для кристаллов NaCl энергия активации $W_{a1} = W_s/2 + U = 0,91 + 0,51 = 1,44$ эВ в случае катионной вакансии и $W_{a1} = 0,93 + 0,56 = 1,49$ эВ в случае анионной. Эти значения по порядку величин согласуются с экспериментальным значением $W_{a1} = 1,7 \div 2,2$ эВ.

Связь подвижности и коэффициента диффузии ионов. Соотношение Нернста — Эйнштейна. Связь между подвижностью и коэффициентом диффузии можно установить, анализируя совокупность носителей заряда в диэлектрике, находящуюся в равновесном состоянии во внешнем электрическом поле. Ток диффузии $j_D = -eD \frac{dn}{dx}$ в этом случае полностью компенсируется током дрейфа $j_E = ne\mu E$ в направлении электрического поля, т. е.

$$j = j_E + j_D = ne\mu E - eD \frac{dn}{dx} = 0. \quad (2.15)$$

В состоянии равновесия зависимость концентрации частиц от потенциала электрического поля φ характеризуется распределением Больцмана

$$n = A \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (2.16)$$

где A — постоянный коэффициент. Вычислив $\frac{dn}{dx}$ из (2.16) и подставив его значение в (2.15), получим соотношение Нернста — Эйнштейна

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}.$$

Справедливость этого соотношения применительно к ионным кристаллам проверялась неоднократно.

Коэффициент диффузии обычно измеряется с использованием радиоактивных изотопов. На рис. 36 сопоставлены экспериментальные данные, характеризующие диффузию Na^{24} в кристалле NaBr (см. точки), со значениями коэффициента диффузии, рассчитанного по соотношению Нернста — Эйнштейна с помощью экспериментальных данных по проводимости γ (сплошная линия). Очевидно, что в кристалле NaBr соотношение Нернста — Эйнштейна для ионов Na^+ выполняется в области высоких температур, т. е. в области собственной проводимости. При низких температурах экспериментальные значения D больше расчетных. Причина такого различия обусловлена, вероятно, движением комплексов примесный ион — вакансия, которые вносят вклад в диффузию, но не в проводимость, поскольку комплексы электрически нейтральны.

Метод радиоактивных изотопов для определения коэффициента диффузии, подвижности ионов и оценки применимости соотношения Нернста — Эйнштейна был использован М. Шемлом,

Тонкий слой радиоактивных ионов Cs^{137} (заряд которых равен $+e$) наносили на поверхность пластины из монокристалла NaCl . Затем к этой поверхности прижимали другую пластину NaCl . Двухслойный образец нагревали как при наличии электрического поля, так и без него. После выдержки в течение определенного времени методом последовательного стачивания слоев исследовали распределение радиоактивного изотопа Cs^{137} по толщине пластинок монокристалла.

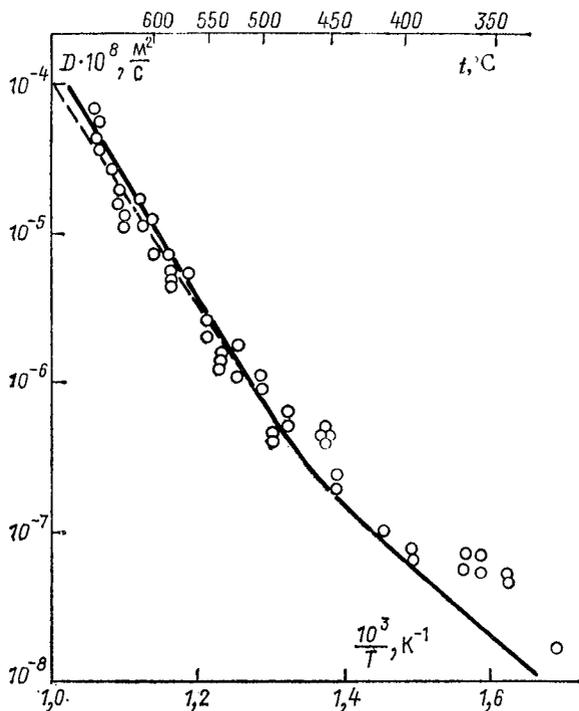


Рис. 36. Зависимость коэффициента диффузии ионов Na^{24} в кристалле NaBr от температуры.

Установлено, что при отсутствии электрического поля E это распределение имеет вид симметричной гауссовой кривой с максимумом, находящимся на границе раздела пластин (рис. 37, а). Форма кривой соответствует решению уравнения диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

т. е. описывается выражением

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (2.17)$$

По ширине экспериментальной кривой в соответствии с (2.17) можно определить коэффициент диффузии D .

При наличии электрического поля диффузия ионов сопровождается их дрейфом в этом поле. В данном случае распределение концентрации радиоактивного изотопа описывается также гауссовой кривой, но сдвинутой от границы раздела кристаллов на расстояние h (рис. 37, б). Эта картина соответствует решению уравнения диффузии в электрическом поле:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\mu E \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

или, что то же, форма кривой $C(x, t)$ характеризуется выражением

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - \mu Et)^2}{4Dt} \right].$$

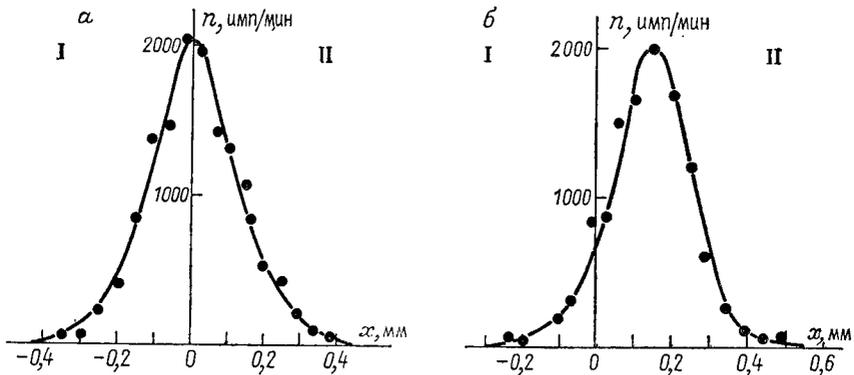


Рис. 37. Распределение радиоактивного изотопа Cs^{137} по толщине кристалла при $E = 0$ (а) и $E \neq 0$ (б).

Согласно этому соотношению $h = \mu Et$, т. е. по смещению максимума кривой от границы раздела кристаллов можно определить подвижность ионов μ .

Таким образом, по изменению формы кривой $C(x, t)$ и по смещению максимума по одной и той же серии экспериментов можно определить значения подвижности μ и коэффициента диффузии D . Оказалось, что для одновалентного катиона Cs^+ значение отношения μ/D очень близко к значению $e/(kT)$. Это подтверждает справедливость соотношения Нернста — Эйнштейна.

Проводимость кристаллов с иновалентными ионами. В реальных кристаллах могут содержаться примеси иновалентных ионов. Искусственное введение таких примесей позволяет регулировать концентрацию точечных дефектов в кристалле, что дает дополнительную возможность для исследования механизма ионной проводимости. Например, в кристалле AgBr преобладают

дефекты по Френкелю. При добавлении в него CdBr_2 ионы Cd^{2+} занимают узлы подрешетки Ag^+ . Сохранение электронейтральности кристалла при введении двухвалентных ионов Cd^{2+} обеспечивается увеличением концентрации вакансий Ag^+ .

В кристалле LiBr преобладают дефекты по Шоттки. При добавлении в него MgBr_2 ионы Mg^{2+} занимают места в узлах подрешетки Li^+ , и соответственно увеличивается концентрация вакансий катионов Li^+ .

Если двухвалентные катионы вводятся в кристалл, состоящий из одновалентных ионов, то условие электронейтральности имеет вид

$$n_1 = n_2 + C, \quad (2.18)$$

где C — концентрация примесей иновалентных ионов; n_1 — концентрация дефектов, знак заряда которых противоположен знаку заряда ионов примеси и концентрация которых увеличивается при введении примесей; n_2 — концентрация дефектов, знак заряда которых совпадает со знаком двухвалентного катиона и концентрация которых уменьшается с возрастанием C .

Из условия минимума свободной энергии в термодинамическом равновесии получаем

$$n_1 n_2 = n_0^2 = N \exp\left(-\frac{W_S}{kT}\right) \quad (\text{дефекты по Шоттки}) \quad (2.19)$$

или

$$n_1 n_2 = n_0^2 = NN_i \exp\left(-\frac{W_F}{kT}\right) \quad (\text{дефекты по Френкелю}).$$

Произведение $n_1 n_2$ не зависит от концентрации примесей C , и в кристаллах без примесей $n_1 = n_2 = n_0$. Удельная проводимость кристалла определяется выражением

$$\gamma = e(n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2). \quad (2.20)$$

Исключив n_1 и n_2 из (2.18) — (2.20), получим

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \sqrt{\left(\frac{C}{2n_0}\right)^2 + 1} + \frac{C}{2n_0} \frac{1-\kappa}{1+\kappa}, \quad (2.21)$$

где γ_0 — удельная проводимость кристалла без примесей, а $\kappa = \mu_2/\mu_1$ — отношение подвижностей.

Проанализируем выражение (2.21).

1. При малой концентрации примесей ($C \ll n_0$)

$$\left. \frac{d(\gamma/\gamma_0)}{dC} \right|_{C \rightarrow 0} = \frac{1-\kappa}{2n_0(1+\kappa)}. \quad (2.22)$$

Из соотношения (2.22) вытекает, что удельная проводимость возрастает с увеличением концентрации примесей (производная больше нуля), если $\mu_2 < \mu_1$, и уменьшается (производная меньше нуля), если $\mu_2 > \mu_1$. Действительно, при $\mu_2 < \mu_1$ наибольший вклад в проводимость вносят дефекты первого типа (n_1), кон-

центрация которых растет при введении примесей, а при $\mu_2 > \mu_1$ концентрация дефектов, играющих основную роль в электропроводности, уменьшается.

2. При большой концентрации примесей ($C \gg n_0$) согласно соотношению (2.21) проводимость возрастает с ростом C независимо от того, $\kappa > 1$ или $\kappa < 1$:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} \approx C n_0^{-1} (1 + \kappa)^{-1}.$$

В случае $\mu_2 > \mu_1$ проводимость сначала уменьшается, а затем возрастает с увеличением C , т. е. зависимость $\gamma/\gamma_0 = f(C)$.

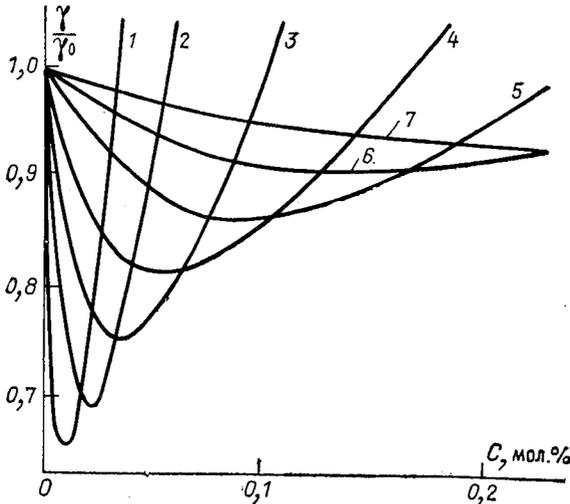


Рис. 38 Зависимость относительной проводимости кристалла AgVg_2 от концентрации CdVg_2 при разных температурах.

1—175; 2—200; 3—225; 4—250; 5—275; 6—300; 7—325 °С.

должна иметь минимум. Из условия минимума

$$\frac{d\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)}{dC} = \frac{C_{\text{мин}}}{4n_0^2 \sqrt{\left(\frac{C_{\text{мин}}}{2n_0}\right)^2 + 1}} + \frac{1 - \kappa}{2n_0(1 + \kappa)} = 0$$

следует

$$\frac{C_{\text{мин}}^2}{C_{\text{мин}}^2 + 4n_0^2} = \left(\frac{\kappa - 1}{\kappa + 1}\right)^2, \quad C_{\text{мин}} = \frac{n_0(\kappa - 1)}{\sqrt{\kappa}}. \quad (2.23)$$

Подставляя (2.23) в (2.20), получаем

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)_{\text{мин}} = \sqrt{\frac{(\kappa - 1)^2}{4\kappa} + 1} - \frac{(\kappa - 1)^2}{2\sqrt{\kappa}(\kappa + 1)} = \frac{2\sqrt{\kappa}}{1 + \kappa}.$$

Таким образом, по величине $(\gamma/\gamma_0)_{\text{мин}}$ можно определить κ , а по $C_{\text{мин}}$ с учетом κ — найти n_0 . Исследование зависимости

$\gamma/\gamma_0 = f(C)$ позволяет оценить как концентрацию дефектов в чистом кристалле, так и отношение подвижностей дефектов первого и второго типа $\mu_2/\mu_1 = \kappa$.

Эти выводы подтверждаются опытом. Зависимости $\gamma/\gamma_0 = f(C)$ с минимумами наблюдались для кристаллов AgBr с добавками CdBr_2 (рис. 38). Поскольку в кристаллах AgBr преобладают дефекты по Френкелю, а введение CdBr_2 ведет к увеличению концентрации вакансий Ag^+ и уменьшению концентраций междоузельных ионов Ag^+ , то полученный результат свидетельствует о более высокой подвижности междоузельных ионов ($\kappa > 1$). С помощью полученных соотношений по значениям $(\gamma/\gamma_0)_{\text{мин}}$ и $C_{\text{мин}}$ были рассчитаны значения κ и n_0 при разных температурах. Например, при $t = 175^\circ\text{C}$ $\kappa = 7$ и $n_0 = 0,004$ мол.%, а при $t = 350^\circ\text{C}$ $\kappa = 2$ и $n_0 = 0,4$ мол.%

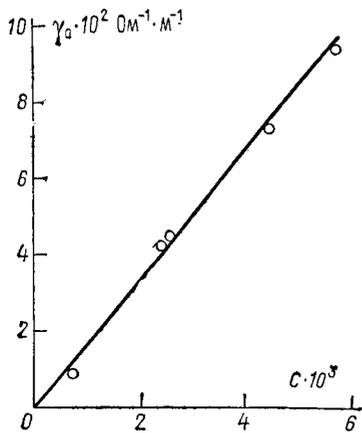


Рис. 39. Зависимость удельной проводимости примесных кристаллов $\text{LiBr} + \text{MgBr}_2$ от молярной концентрации ионов Mg^{2+} .

В тех случаях, когда $\kappa = \mu_2/\mu_1 < 1$, минимум на кривых $\gamma/\gamma_0 = f(C)$ не наблюдается, и экспериментальные результаты содержат меньше информации о природе процесса проводимости. Например, добавление MgBr_2 к кристаллу LiBr приводит к возрастанию концентрации вакансий Li^+ , подвижность которых больше подвижности вакансий Br^- ($\kappa < 1$). В этом случае проводимость γ с увеличением концентрации Mg^{2+} возрастает линейно (рис. 39), а зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ имеет вид ломаной линии (рис. 40). В области низких температур концентрация дефектов, по-видимому, не зависит от температуры и определяется только концентрацией примеси. В этом случае по наклону линии $\lg \gamma = f(1/T)$ можно определить потенциальный барьер U , разделяющий равновесные положения ионов.

Однако необходимо отметить, что в результате электростатического взаимодействия ионов примеси с катионами вакансий, а также анионных и катионных вакансий в кристалле могут образоваться нейтральные комплексы — ассоциированные дефекты, не принимающие участия в электропроводности. Это явление осложняет анализ экспериментальных данных, характеризующих электропроводность кристаллов с примесями. Существование таких комплексов дефектов подтверждается результатами исследования температурной зависимости диэлектрических потерь кристаллов с примесями. На кривых $\lg \delta = f(T)$, полученных для кристаллов AgBr с добавлением CdBr_2 ,

обнаружены максимумы релаксационных потерь, увеличивающиеся по мере возрастания концентрации примеси. Максимум

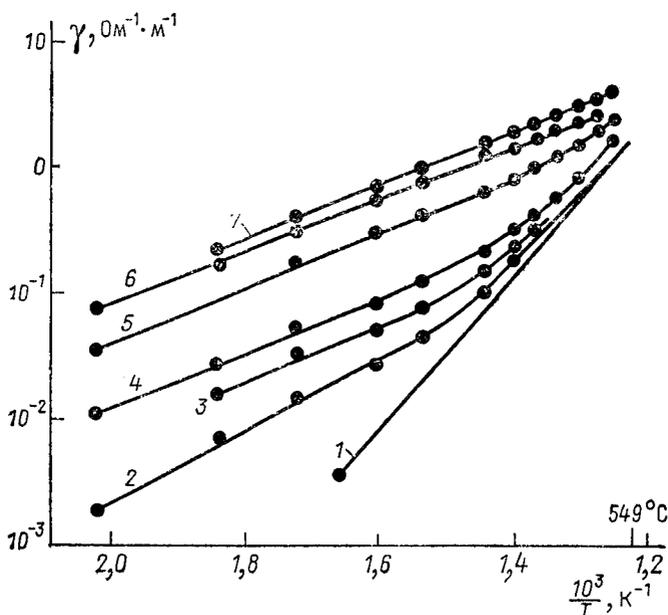


Рис. 40. Зависимость удельной проводимости кристаллов $\text{LiBr} + \text{MgBr}_2$ от температуры для различных концентраций MgBr_2 .

1—экстраполированная высокотемпературная проводимость чистого кристалла; 2—чистый кристалл LiBr ; 3— $\text{LiBr} + 0,076$ мол. %; 4— $\text{LiBr} + 0,225$ мол. %; 5— $\text{LiBr} + 0,418$ мол. %; 6— $\text{LiBr} + 0,556$ мол. %.

$\text{tg } \delta$ обусловлен образованием комплекса примесный ион—вакансия ($\text{Cd}^{2+} - \boxed{\text{Ag}^+}$), представляющего собой квазидиполь.

§ 5. ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Методы экспериментального определения знака, концентрации и подвижности носителей. В веществах с электронным механизмом проводимости знак и концентрацию носителей заряда устанавливают с помощью эффекта Холла или по термоэлектродвижущей силе. В веществах с ионной проводимостью эффект Холла не наблюдается, а термоэлектродвижущая сила весьма мала, поскольку ионы имеют большую массу и малую подвижность по сравнению с электронами.

Эффектом Холла называется появление разности потенциалов U_H (холловская разность потенциалов) между гранями прямоугольного образца, помещенного в магнитное поле с индукцией $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, перпендикулярно которому под действием

электрического поля с напряженностью \mathbf{E} протекает ток плотностью \mathbf{j} (рис. 41). Обуславливающие этот ток носители заряда движутся со скоростью \mathbf{u} в направлении \mathbf{E} и отклоняются в магнитном поле под действием силы Лоренца $\mathbf{F} = e\mathbf{u} \times \mathbf{B} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}/n$ к боковой поверхности образца согласно правилу левой руки. В праввинтовой системе координат отклонение происходит в направлении оси Oz , если поле \mathbf{E} и ток \mathbf{I} направлены по оси Ox , а поле $\mathbf{H} = \mathbf{B}/(\mu_0)$ — по оси Oy .

Накопление зарядов на поверхности образца продолжается до тех пор, пока созданное ими электрическое поле $E_H = U_H/h$ (h — толщина образца в направлении \mathbf{E}_H) не обеспечит равен-

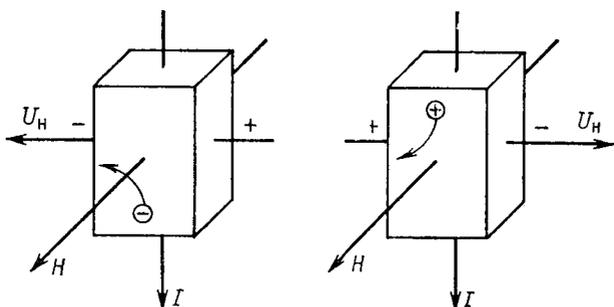


Рис. 41. Схема, поясняющая эффект Холла в веществах с электронной и дырочной проводимостью.

ства сил, действующих на носители со стороны магнитного \mathbf{H} и электрического \mathbf{E}_H полей:

$$e\mathbf{E}_H = \mathbf{j} \times \frac{\mathbf{B}}{n}.$$

Из этого условия с учетом распределения носителей по скоростям и механизма их рассеяния вытекает выражение холловской разности потенциалов $E_H = R\mathbf{j} \times \mathbf{B}$, где $R = A/(en)$ — постоянная Холла; A — коэффициент, имеющий значение 1,17 при рассеянии носителей на акустических колебаниях решетки, 1,93 — на ионах примесей; 1,0 — на нейтральных атомах примесей.

Знак носителей определяют по направлению поля \mathbf{E}_H , т. е. по знаку заряда, расположенного на поверхности в направлении положительных значений z . Носителям с отрицательным знаком соответствует электронная проводимость (n -типа), а носителям с положительным знаком — дырочная проводимость (p -типа). Концентрацию носителей n находят по значению коэффициента Холла R . Холловскую подвижность носителей рассчитывают по результатам измерения удельной проводимости γ и коэффициента Холла R :

$$\mu_H = |R| \gamma = A\mu.$$

В случае смешанной проводимости носителями заряда являются как электроны, так и дырки. Удельная проводимость определяется формулой

$$\gamma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (2.24)$$

а выражение для постоянной Холла становится более сложным:

$$R = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}. \quad (2.25)$$

(Здесь для простоты $A_n = A_p = 1$.)

Если известны подвижности носителей μ_n и μ_p , то с помощью соотношения (2.24) и (2.25) можно определить концентрации носителей зарядов n и p .

Термоэлектродвижущей силой (термо-э. д. с.) называется разность потенциалов, которая возникает между поверхностями образца диэлектрика или полупроводника при наличии градиента температур в перпендикулярном к этим поверхностям направлении. Этот эффект обусловлен диффузией носителей заряда из более нагретых участков в более холодные. В случае проводимости n -типа к более холодной поверхности образца диффундируют электроны, заряжая ее отрицательно, а в случае проводимости p -типа — дырки, заряжающие эту поверхность положительно. Экспериментально определяется дифференциальная термо-э.д.с. α , равная э.д.с. при разности температур между холодной и горячей поверхностями в один градус. Термо-э. д. с. выражается в микровольтах на градус.

Выражение дифференциальной термо-э. д. с. α может быть выведено из условия равенства диффузионного и дрейфового токов при наличии градиента температур с учетом статистического распределения электронов и дырок по энергиям. Если проводимость обусловлена носителями одного знака (например, $p = 0$), то

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(2 + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right).$$

В этом случае по величине α можно определить концентрацию n , если известна величина эффективной массы m^* .

В случае смешанной проводимости выражение усложняется:

$$\alpha = \frac{k}{e(n\mu_n + p\mu_p)} \left\{ n\mu_n \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] - p\mu_p \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right] \right\}.$$

Для полупроводника с собственной проводимостью, когда концентрации электронов и дырок равны, дифференциальная термо-э. д. с. определяется соотношением

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{b-1}{b+1} \left(2 + \frac{W_g}{2kT} \right),$$

где $b = \mu_n/\mu_p$ и W_g — ширина запрещенной зоны.

В диэлектриках, обладающих весьма малой электропроводностью, выявление эффекта Холла и термо-э. д. с. сопряжено с известными трудностями. Эти эффекты были обнаружены лишь в отдельных случаях. Например, у частично восстановленного рутила отмечалась термо-э. д. с., а у рентгенизованной каменной соли — эффект Холла.

Дрейфовую подвижность носителей зарядов в полупроводниках и диэлектриках находят путем измерения времени пролета τ фиксированного расстояния h под действием электрического поля E . В этом случае $\mu = h/(\tau E)$.

Для определения τ в тонком слое исследуемого образца у электрода создают избыточную концентрацию носителей (либо облучением этого слоя ультрафиолетовым светом, либо воздействием ионизирующей радиации, либо с помощью инъекции носителей со стороны электрода). Перемещение носителей заряда под действием электрического поля сопровождается протеканием добавочного тока во внешней цепи, и время τ находят по излому кривой $I = f(t)$, свидетельствующему о перемещении всех дополнительных носителей от одного электрода к другому.

Теоретическая оценка концентрации носителей заряда, подвижности электронов и дырок в твердом теле, их зависимости от температуры, напряженности поля и других факторов возможна на основе зонной теории твердого тела.

Обоснование зонной теории. Электронные свойства твердого тела, включая электронную проводимость, достаточно хорошо описываются зонной теорией (которая определяет уровни энергии электронов в твердом теле) с учетом статистики Ферми — Дирака (характеризующей распределение электронов по уровням энергии). Первоначально зонная теория была разработана для кристаллических твердых тел, однако в последние годы представления зонной теории были распространены и на аморфные вещества, включая стекла и полимеры.

Зонная теория является результатом приближенного решения уравнения Шредингера для твердого вещества, точное решение которого невозможно, поскольку в данном случае имеет место квантовомеханическая задача многих тел — взаимодействующих друг с другом электронов и ядер. Однако поскольку отношение массы электрона к массе ядра намного меньше единицы, то в ходе приближенного решения прежде всего удастся разделить эту задачу на две — для электронной и ядерной подсистем. Скорости электронов, имеющих меньшую массу, во

много раз превышают скорости ядер. Поэтому волновая функция ψ_e , характеризующая электронные состояния, может быть получена в результате решения уравнения Шредингера для системы электронов, движущихся в электрическом поле неподвижных ядер. С учетом волновой функции ψ_e рассчитывается усредненное по времени распределение электронов в пространстве (пропорциональное ψ_e^2). Это позволяет найти ядерную волновую функцию $\psi_{\text{я}}$ путем решения уравнения Шредингера для системы ядер, находящихся в электрическом поле «размазанных по пространству» электронов. Ядерная волновая функция $\psi_{\text{я}}$ характеризует фонный спектр твердого тела — спектр квантов (или частот) колебаний решетки. Колебания решетки оказывают влияние на подвижность электронов, что учитывается путем решения отдельной задачи — анализа взаимодействия электронов с фононами. Указанная последовательность приближенного решения уравнения Шредингера для твердого вещества, т. е. раздельный анализ электронных состояний в поле неподвижных ядер и ядерных колебаний в поле «размазанных по пространству» электронов, называется адиабатическим приближением.

Однако и в этом случае решение уравнения Шредингера для системы электронов представляет собой задачу многих тел. Поэтому прибегают к упрощению, сводя решение этого уравнения к одноэлектронной задаче о движении одного электрона в поле неподвижных ядер и в усредненном самосогласованном поле всех остальных электронов. Переход от строгого уравнения Шредингера для твердого вещества к адиабатическому, а затем к одноэлектронному приближению осуществляется методами теории возмущений. В связи с этим следует отметить, что задача о движении одного электрона решается одним из двух способов, приводящих к одинаковым результатам:

а) приближение слабой связи заключается в том, что в качестве исходного, нулевого, приближения электронных волновых функций берутся волновые функции атомов ψ_a , находящихся на достаточно больших расстояниях друг от друга. В системе N атомов каждый атомный уровень является N -кратно вырожденным (N электронов, занимающих одинаковые уровни в атомах, обладают одинаковой энергией). При сближении атомов усиливается взаимодействие между ними, которое играет роль возмущения и приводит к смещению и расщеплению каждого атомного уровня на N подуровней твердого тела. Таким образом, в твердом теле возникают зоны разрешенных энергий, содержащие N близко расположенных уровней и разделенные запрещенными зонами;

б) приближение сильной связи состоит в том, что в качестве исходного, нулевого, приближения рассматривается движение одного электрона в периодическом потенциальном поле всех ядер, а затем уже рассчитывается самосогласованное поле атомных электронов и вводится поправка на электронное взаимодействие.

В этом случае зонная структура электронных уровней проявляется уже в нулевом приближении как следствие периодической структуры потенциального поля ядер. Характерным примером простейшего анализа зонной структуры является решение уравнения Шредингера для одномерной модели Кронига — Пенни.

Еще более простой является модель потенциального ящика с бесконечно высокими стенками и плоским дном, которая приближенно описывает поведение «почти свободных» электронов в зоне проводимости твердого тела (например, металла). Эти электроны имеют достаточно высокую энергию, и поэтому влияние периодичности потенциала решетки может быть не столь существенным. Значение имеет лишь резкое уменьшение энергии при переходе электрона из вакуума в твердое тело вследствие притяжения со стороны положительных ионов решетки. Уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_k = W_k \psi_k \quad (2.26)$$

в данном случае имеет решение в виде

$$\psi_k = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

где V — объем рассматриваемого твердого тела; \mathbf{k} — волновой вектор.

Подставляя (2.26) в (2.27), получаем

$$W_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}, \quad (2.28)$$

где $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ — импульс.

Таким образом, энергия электронов в анализируемом случае квадратично зависит от импульса. Волновые числа электронов, находящихся в потенциальном ящике, квантованы. В твердом теле, имеющем форму куба объемом V , из условия периодичности волновых функций $\Psi_k(x+L, y, z) = \Psi_k(x, y, z)$ следует

$$\mathbf{k} = i k_x + j k_y + l k_z = i \frac{2\pi n_x}{L} + j \frac{2\pi n_y}{L} + l \frac{2\pi n_z}{L},$$

где n_x, n_y, n_z — квантовые числа.

В элементе объема \mathbf{k} -пространства $\Delta k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = 8\pi^3 \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z / V$ содержится число состояний, равное $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$. Следовательно, в единице объема этого пространства число состояний равно $V / (8\pi^3)$, а в сфере радиусом k

$$n(k) = \frac{4\pi k^3}{3} \frac{V}{8\pi^3} = \frac{k^3 V}{6\pi^2}. \quad (2.29)$$

С учетом (2.28) и (2.29) получаем плотность состояний по энергии в расчете на единицу объема:

$$N(W) = \frac{1}{V} \frac{dn}{dW} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dk} \frac{dk}{dW} = \frac{(2m)^{3/2} W^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3}.$$

Согласно принципу Паули на энергетическом уровне, характеризуемом квантовыми числами n_x, n_y, n_z , могут находиться лишь два электрона с противоположно направленными спинами. При $T = 0$ К электроны занимают все энергетические состояния в порядке увеличения их энергии (исходя из условия минимума свободной энергии) вплоть до энергии η_0 , которую при абсолютном нуле температур называют энергией Ферми. Энергию Ферми можно определить, зная концентрацию электронов и плотность состояний. Для этого необходимо вычислить, до какого уровня энергии занимают состояния электроны при $T = 0$:

$$n_0 = 2 \int_0^{\eta_0} N(W) dW = \frac{(2m)^{3/2} \eta_0^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}.$$

Итак, энергия Ферми при $T = 0$ связана с концентрацией электронов соотношением

$$\eta_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{\pi} \right)^{2/3}.$$

Распределение Ферми — Дирака. Распределение электронов по энергиям подчиняется статистике Ферми — Дирака и описывается равновесной функцией распределения

$$f_0(W) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - \eta}{kT}\right)},$$

где η — химический потенциал, зависящий от концентрации электронов и температуры, называемый также энергией Ферми. Уровню энергии $W = \eta$ соответствует вероятность заполнения $f_0 = \frac{1}{2}$.

При абсолютном нуле температур ($T = 0$ К) функция $f_0 = 1$ при $W < \eta$ и $f_0 = 0$ при $W > \eta$, т. е. все состояния с энергией меньше η заняты.

По мере возрастания температуры график функции распределения вблизи $W = \eta$ становится более пологим (пунктирные кривые на рис. 42); состояния с энергией порядка kT меньше η частично освобождаются, в то время как состояния с энергией того же порядка kT , но превышающей η , частично заполняются электронами.

Связь между концентрацией электронов n и энергией Ферми η при повышенных температурах ($T > 0$) выражается соотношением

$$n = 2 \int_0^{\infty} N(W) f_0(W) dW = \frac{(2mkT)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} F_{1/2}(\omega). \quad (2.30)$$

Здесь $F_n(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{x^n dx}{1 + \exp(x - \omega)}$ — табулированная функция Ферми — Дирака n -го порядка, где $x = W/(kT)$ — приведенная

безразмерная энергия; $\omega = \eta / (kT)$ — приведенный химический потенциал.

Рассмотрим два предельных случая распределения — большой и малой концентрации электронов.

1. Большие концентрации электронов $n = 10^{22}$ (металлы) соответствуют вырожденному электронному газу. При больших концентрациях $\eta \gg kT$, вследствие этого подынтегральное выражение в (2.30) можно разложить в ряд вблизи $W = \eta$. После интегрирования, ограничиваясь первыми членами разложения, получаем

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\eta_0} \right)^2 \right]. \quad (2.31)$$

Второе слагаемое в выражении (2.31) для металлов дает поправку доли процента. Следовательно, в этом случае энергия Ферми почти не зависит от температуры.

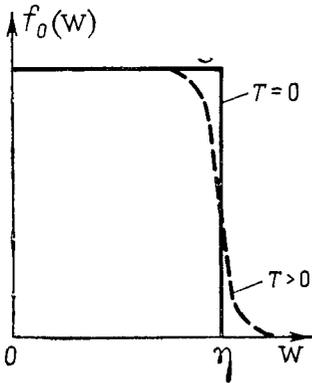


Рис. 42. Функция распределения Ферми — Дирака.

2. Малые концентрации электронов $n \leq 10^{19}$ (полупроводники и диэлектрики) соответствуют невырожденному электронному газу. В этом случае $\frac{\eta}{kT} \ll 1$, $\exp\left(\frac{W - \eta}{kT}\right) \gg 1$, поэтому

$$f_0(W) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{W - \eta}{kT}\right)} \approx \exp\left(\frac{\eta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (2.32)$$

Подставляя (2.32) в (2.30), получаем

$$n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{\eta}{kT}\right).$$

В данном случае энергия Ферми зависит от температуры:

$$\eta = kT \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_0}{(2\pi mkT)^{3/2}}.$$

Следовательно, для невырожденного электронного газа функция Ферми — Дирака переходит в распределение Больцмана. Это объясняется тем, что при малой концентрации электронов и большом числе состояний вероятность заполнения какого-либо уровня энергии очень мала, поэтому принцип Паули почти не влияет на характер распределения. Если же число электронов сравнимо с числом энергетических состояний (вырожденный электронный газ), то необходимо применять статистику Ферми — Дирака.

Таким образом, для модели потенциального ящика с плоским дном определены энергетические уровни электронов, зависимость плотности состояний от энергии и положения уровня

Ферми как при $T = 0$, так и при $T > 0$ в случаях вырожденного и невырожденного электронного газа. Большинство этих выводов остается справедливым и для электронов, движущихся в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки. Исключение составляет зависимость энергии от волнового вектора.

Учет периодического потенциального поля решетки. Если учесть периодическое потенциальное поле кристаллической решетки $U(\mathbf{r})$, то уравнение Шредингера в одноэлектронном приближении имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi = W \Psi.$$

Решение этого уравнения дает волновую функцию электронов, называемую функцией Блоха, амплитуда которой периодически зависит от координаты.

В модели Кронига — Пенни рассматривается потенциальная энергия электрона $U(x)$ в одномерной кристаллической решетке, представленная в виде периодических прямоугольных барьеров (рис. 43). Уравнение Шредингера

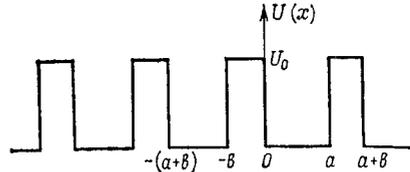


Рис. 43. Периодическая функция $U = U(x)$, моделирующая потенциальное поле ионов в решетке кристалла.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + U(x) \Psi = W \Psi$$

в этом случае имеет общее решение:

$$\Psi_1 = A \cos \beta x + B \sin \beta x \quad \text{в интервале } 0 \leq x \leq a,$$

$$\Psi_2 = C \operatorname{ch} \gamma x + D \operatorname{sh} \gamma x \quad \text{в интервале } a \leq x \leq a + b,$$

где $\beta = \sqrt{2mW}/\hbar$; $\gamma = \sqrt{2m(U_0 - W)}/\hbar$; U_0 — высота барьеров; b — их ширина; a — расстояние между ними.

Принимая во внимание непрерывность и периодичность функции Ψ и ее производной $\frac{d\Psi}{dx}$, для неизвестных величин A, B, C, D получаем систему четырех линейных и однородных уравнений. Условием разрешимости этой системы является равенство нулю определителя, составленного из коэффициентов при неизвестных A, B, C, D :

$$\cos k(a+b) = \cos \beta a \operatorname{ch} \gamma b + \frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\gamma\beta} \sin \beta a \operatorname{sh} \gamma b.$$

В предельном случае бесконечно узких и высоких барьеров, когда $b \rightarrow 0$, $U_0 \rightarrow \infty$, но произведение $bU_0 = \frac{\hbar^2}{am} p$ конечно, получаем

$$\cos ka = \cos \beta a + [p/(\beta a)] \sin \beta a.$$

Решая уравнение графически, находим функцию $\beta = f(k)$, откуда следует зависимость энергии электрона $W = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2m}$ от волнового числа k (рис. 44). В определенных интервалах изменения k (от 0 до π/a , от π/a до $2\pi/a$ и т. д.), называемых зонами Бриллюэна, наблюдается непрерывная зависимость $W(k)$ (разрешенные зоны энергий), а при переходе от одной зоны Бриллюэна к другой (при $k = \pi/a, 2\pi/a$ и т. д.) функция $W(k)$ имеет разрывы (запрещенные зоны энергий). Ширина разрешенных зон увеличивается с возрастанием энергии (т. е. βa) и уменьшается с увеличением мощности потенциального барьера p .

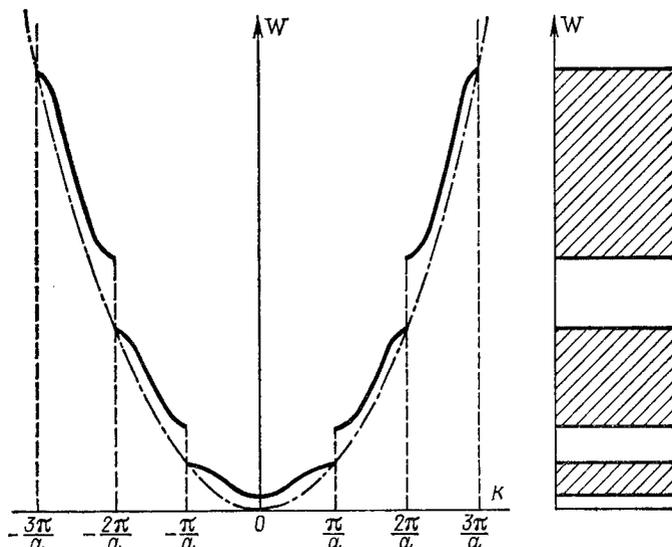


Рис. 44. Зависимость энергии электрона от волнового числа k .

Итак, если для свободных электронов существует непрерывная однозначная параболическая зависимость энергии от волнового вектора, то для электронов в периодическом потенциальном поле кристаллической решетки имеет место неоднозначная прерывистая зависимость $W(k)$: зоны разрешенных значений энергии разделены запрещенными интервалами энергий (рис. 44). Такой же результат получают для реальных кристаллов, при этом каждая разрешенная зона содержит N близко расположенных энергетических уровней электронов (N — число атомов в данном образце кристалла). Зависимость $W(k)$, естественно, оказывается более сложной, чем в модели Кронига — Пенни, и определяется структурой кристаллической решетки. Форма и симметрия элементарных ячеек обуславливает форму поверхностей, ограничивающих зоны Бриллюэна в k -пространстве,

Зонная схема металлов, полупроводников и диэлектриков.

В соответствии с соотношением неопределенности время пребывания электрона вблизи данного атома обратно пропорционально ширине зоны, к которой относится энергия электронов. Разрешенные зоны, соответствующие близко расположенным к ядру оболочкам, узкие, и потому находящиеся в их пределах электроны практически локализованы в пределах данного атома. Это позволяет при решении уравнения Шредингера рассматривать атомные остовы, состоящие из ядра и близко расположенных электронов, в целом в виде точечных ионных зарядов. В таком случае задача упрощается, и интересующий нас энергетический спектр необходимо рассчитывать лишь для валентных электронов.

Зоны энергии, связанные с валентными электронами, имеют ширину в несколько электронвольт; время пребывания электрона вблизи данного атома ничтожно мало: валентные электроны делокализованы и хаотически движутся по всему кристаллу. Именно такие электроны могут обеспечивать протекание процессов электропроводности, термоэлектрических, гальваномагнитных явлений. Однако все эти явления возможны только в том случае, когда под действием внешних сил электрон может приобретать ускорение; при этом необходимо, чтобы на хаотическое движение совокупности электронов накладывалось направленное их смещение. Если все уровни энергии в зоне заполнены электронами, то такие электроны не дают вклада в электропроводность, термоэлектрические и гальваномагнитные явления, поскольку, переходя на более высокие энергетические уровни, они не могут приобрести энергию от внешних источников. Электроны могут обеспечивать электропроводность в том случае, если зона частично заполнена или перекрывается расположенной выше пустой зоной, как в случае металлов. Небольшая часть электронов также может принимать участие в процессе электропроводности, если в результате теплового, оптического, радиационного возбуждения они приобретают энергию, достаточную для перехода в расположенную выше пустую зону (зону проводимости), как это имеет место в полупроводниках и диэлектриках.

Таким образом, различие между металлами, полупроводниками и диэлектриками сводится к следующему: в металлах валентная зона заполнена электронами лишь частично, и все электроны этой зоны могут принимать участие в процессе электропроводности (их концентрация $n = 10^{23} \text{ л/м}^3$); в полупроводниках и диэлектриках валентная зона при $T < 0 \text{ К}$ заполнена целиком, и лишь с повышением температуры часть электронов переходит в зону проводимости, обеспечивая электропроводность. При этом следует иметь в виду, что переход электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к появлению в первой из них свободных электронных уровней, что дает возможность оставшимся электронам двигаться под действием

внешнего поля. Как будет показано далее, такое движение электронов воспринимается как движение положительных заряженных частиц — дырок.

Различие между диэлектриками и полупроводниками в первую очередь определяется шириной запрещенной зоны W_g . Для полупроводников $W_g \leq 1-2$ эВ, а для диэлектриков $W_g > 3$ эВ. Поскольку концентрация электронов в зоне проводимости экспоненциально зависит от ширины запрещенной зоны и температуры, то, с одной стороны, это обеспечивает повышенную концентрацию электронов проводимости у полупроводников по сравнению с концентрацией их у диэлектриков, а с другой — указывает на некоторую условность деления веществ на полупроводники и диэлектрики. Действительно, при повышенных температурах многие диэлектрики приобретают полупроводниковые свойства, тогда как при температуре, равной абсолютному нулю, полупроводники становятся хорошими изоляторами. Существенные уточнения приведенной картины должны быть сделаны с учетом дефектов решетки и атомов примесей.

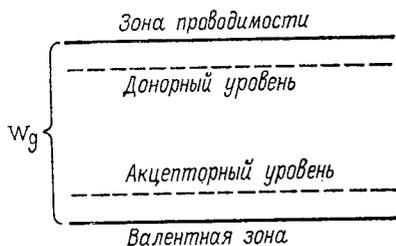


Рис. 45. Схематическое изображение локальных уровней энергии в запрещенной зоне.

Локальные энергетические уровни. Дефекты решетки, атомы примесей, существующие в реальных кристаллах, нарушают идеальную периодичность кристаллической структуры. Вблизи дефекта потенциальная энергия $U(r)$ изменяется. Учитывая это обстоятельство, при решении уравнения Шредингера получаем энергетические уровни для электронов, локализованные вблизи дефектов и расположенные в энергетическом спектре чаще всего в пределах запрещенных зон.

Различают локальные уровни (рис. 45) следующих типов:

а) донорные, расположенные несколько ниже дна зоны проводимости (W_d составляет несколько десятых или сотых электронвольта) и в самом низшем энергетическом состоянии (при $T = 0$ К), заполненные электронами. С повышением температуры электроны переходят в зону проводимости, обеспечивая примесную проводимость n -типа (электронную);

б) акцепторные, расположенные несколько выше потолка заполненной зоны ($W_a \approx W_d$) и в самом низшем энергетическом состоянии, свободные от электронов. С повышением температуры часть электронов заполненной зоны захватывается акцепторными уровнями, что обеспечивает дырочную проводимость по валентной зоне;

в) электронные ловушки — свободные от электронов уровни, расположенные ниже дна зоны проводимости и свободные от

электронов в исходном состоянии; захват электронов ловушками оказывает влияние на процессы проводимости и приводит к зарядке диэлектриков. По времени существования электрона в захваченном состоянии, зависящему от глубины расположения ловушек, различают глубокие и мелкие ловушки;

г) центры рекомбинации — уровни энергии, расположенные выше потолка заполненной зоны и содержащие в свободном состоянии электроны. Захватывая дырки из валентной зоны, эти уровни создают условия для рекомбинации электронов и дырок: электрон зоны проводимости, переходя на такой уровень, рекомбинирует с захваченной дыркой.

Концентрация донорных N_d и акцепторных N_a уровней регулируется в полупроводниковой технике путем легирования полупроводниковых кристаллов — введения определенных примесных атомов заданной концентрации с помощью диффузии или ионной имплантации. В керамических диэлектриках, изменяя концентрацию примесей, добиваются снижения электронной проводимости за счет компенсации донорных центров акцепторными. Примесные атомы, имеющие более высокую валентность, чем основные атомы кристалла, играют роль доноров, а атомы с более низкой валентностью — роль акцепторов. Роль доноров и акцепторов могут играть также различные дефекты кристаллической решетки.

Учитывая функцию распределения Ферми — Дирака, можно рассчитать концентрацию электронов на донорных уровнях и в зоне проводимости, концентрацию дырок на акцепторных уровнях и в валентной зоне, а также установить связь между этими концентрациями и положением уровня Ферми. Например, для донорного полупроводника (диэлектрика) зависимость уровня Ферми от температуры определяется выражением

$$\eta = \frac{W_d}{2} - \frac{kT}{2} \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3 N_d},$$

а связь концентрации электронов в зоне проводимости с уровнем Ферми — формулой

$$n = \frac{\sqrt{2} (2\pi m^* kT)^{3/4} N_d^{1/2}}{h^{3/2}} \exp\left(-\frac{W_d}{2kT}\right).$$

При $T = 0$ уровень Ферми находится посередине между дном зоны проводимости и донорными уровнями. С повышением температуры энергия уровня Ферми возрастает, концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается в результате перехода электронов с донорных уровней. В некоторых случаях, начиная с определенной температуры, наблюдается полное истощение доноров — все электроны перешли в зону проводимости, а уровень Ферми располагается у дна этой зоны. По мере повышения температуры начинается переход электронов из заполнен-

ной зоны в зону проводимости, что приводит к снижению уровня Ферми, который стремится к середине запрещенной зоны по мере того, как концентрация этих электронов начинает существенно превышать концентрацию доноров.

Подобным образом можно проанализировать изменение положения уровня Ферми и зависимость концентрации носителей от температуры в случае акцепторного полупроводника, а также при наличии одновременно тех и других уровней. Особый интерес представляет случай компенсации донорных центров акцепторными, когда $N_d = N_a$. Электроны в этом случае при $T = 0$ переходят с донорных уровней на акцепторные, занимая самое низшее энергетическое положение. В результате акцепторные уровни, будучи заполнены, не могут с повышением температуры захватывать электроны из заполненной зоны, а свободные донорные уровни не могут поставлять электроны в зону проводимости. Такой кристалл должен быть идеальным диэлектриком, и хотя полной компенсации добиться не удается, это явление применяется на практике для снижения электронной компоненты проводимости керамических диэлектриков.

Эффективная масса и подвижность электронов (дырок) в кристалле. Взаимодействие электрона с периодическим потенциальным полем кристаллической решетки накладывает отпечаток на характер его движения в кристалле. Оценим ускорение электрона под действием внешних сил, рассматривая электрон как квантовомеханический объект, т. е. представляя его в виде волнового пакета

$$\int A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) d\mathbf{k}$$

с центром при данном \mathbf{k} .

Скорость движения электрона определяется групповой скоростью волнового пакета $v_g = \frac{d\omega}{dk}$. Принимая во внимание, что энергия электрона $W = \hbar\omega$, получаем

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dW}{dk}.$$

Следовательно, ускорение

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 W}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}.$$

Рассматривая изменение энергии электрона под действием силы, нетрудно установить связь между силой и скоростью изменения волнового вектора:

$$\delta W = \frac{\partial W}{\partial k} \delta k = F v_g dt.$$

Поскольку $\frac{\partial W}{\partial k} = \hbar v_g$, то отсюда следует, что $F = \frac{\hbar dk}{dt}$, где $\hbar k = p$ — квазиимпульс. Подставляя эти выражения в соотношения для ускорения электрона, получаем выражение, аналогичное классическому уравнению Ньютона: $F = m^* a$, где $m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 W / \partial k^2}$ — эффективная масса электрона. Введение эффективной массы позволяет свести задачу о движении электрона в реальном силовом поле кристалла к задаче о движении классической частицы во внешнем поле с массой m^* .

Учитывая зависимость $W = f(k)$ (рис. 44), можно установить, что в пределах зоны производная $\frac{\partial^2 W}{\partial k^2}$, пропорциональная эффективной массе, положительна в нижней части зоны, отрицательна в верхней и стремится к бесконечности в середине нее. Движение электронов с отрицательной эффективной массой (в верхней части зоны) можно представить как движение дырок, имеющих положительный заряд и эффективную массу $m_p^* > 0$. Таким образом, именно анализ движения электронов под действием внешних сил в периодическом поле кристаллической решетки позволяет составить представление об электронной (n -типа) и дырочной (p -типа) проводимости.

В идеальной кристаллической решетке электроны двигались бы под действием внешней силы F с ускорением $a = F/m^*$, приобретая достаточно высокую энергию. Однако в действительности периодическая структура решетки нарушается наличием примесей и колебаний решетки. Поэтому электроны, взаимодействуя с атомами примесей и фононами (квантами колебаний решетки), передают им часть энергии. Происходит, как говорят, рассеяние электронов на примесях и фононах.

Строгий учет всех факторов, влияющих на движение электронов в кристалле, возможен с помощью кинетического уравнения Больцмана, аналогичного тому, которое применяется для анализа электронных процессов в газах. Для стационарного случая

$$\frac{df}{dt} = -\mathbf{k} \nabla_k f - \mathbf{v} \nabla_r f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c.$$

Это уравнение выражает изменение функции распределения электронов по скоростям с течением времени в виде суммы ряда слагаемых (изменение под действием внешних сил $-\mathbf{k} \nabla_k f$, за счет движения носителей $-\mathbf{v} \nabla_r f$, вследствие рассеяния на фононах и примесях $(\partial f / \partial t)_c$). Приближенное решение уравнения Больцмана для электронного газа позволяет найти сферически симметричный вклад в функцию распределения f_0 и поправку на асимметрию f_1 . Направленная составляющая скорости (дрейфовая скорость в электрическом поле) определяется выражением $u = \int c f_1 dc$, и тогда подвижность электронов $\mu = u/E$.

Такой путь теоретического анализа совокупности всех явлений, влияющих на движение электронов, достаточно сложен, поэтому для упрощенной оценки функции распределения и подвижности электронов чаще используют приближение времени релаксации τ . В этом случае $\left(\frac{df}{dt}\right)_c = \frac{f-f_0}{\tau}$, где f_0 — равновесная функция распределения. Время релаксации τ практически совпадает со средним временем пролета электрона между двумя последующими столкновениями с фононами или атомами примесей. За это время в электрическом поле E электрон приобретает направленную составляющую скорости $\Delta u = \tau e E / m^*$, а потому подвижность $\mu = \Delta u / E = \tau e / m^*$. Таким образом, подвижность электронов или дырок в твердом теле определяется временем релаксации и эффективной массой.

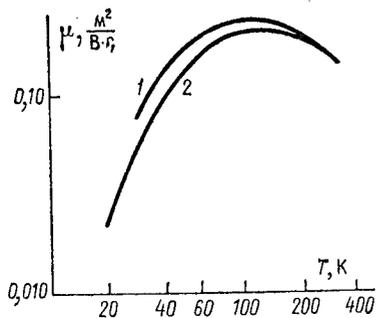


Рис. 46. Зависимость подвижности носителей от температуры для веществ с электронной проводимостью.

Для веществ с электронным механизмом проводимости характерной является зависимость подвижности от температуры в виде кривой с максимумом (рис. 46). При сравнительно низких температурах преобладает взаимодействие электронов с ионами примесей, чему соответствует температурная зависимость $\mu \sim T^{3/2}$.

С повышением температуры увеличивается интенсивность колебаний кристаллической решетки, начинает преобладать рассеяние на фононах, время релаксации и подвижность с ростом температуры уменьшаются, так что $\mu \sim T^{-3/2}$.

Зависимость удельной проводимости от температуры. Зависимость $\gamma = e(n\mu_n + p\mu_p)$ от температуры определяется температурной зависимостью концентрации n , p и подвижности носителей μ_n , μ_p . Схематические зависимости $\lg \gamma = f(1/T)$ для металлов, полупроводников и диэлектриков приведены на рис. 47.

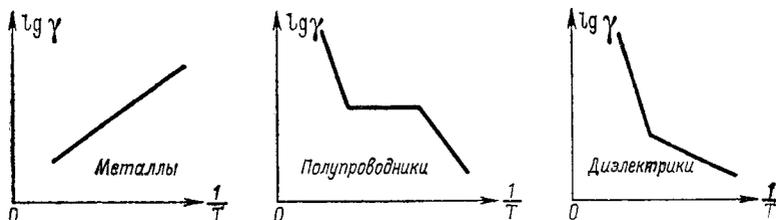


Рис. 47. Схематическая зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для металлов (1), полупроводников (2) и диэлектриков (3).

Очевидно, что в случае металлов удельная проводимость возрастает с понижением температуры, поскольку концентрация носителей практически не меняется, а подвижность увеличивается за счет уменьшения интенсивности тепловых колебаний решетки. В случае полупроводников и диэлектриков наблюдаются обычно два участка кривой $\lg \gamma = f(1/T)$, соответствующих температурной зависимости концентрации носителей — примесная проводимость при низких температурах (n -типа в донорных полупроводниках, когда $n = N_d \exp\left(-\frac{W_d}{2kT}\right)$, и p -типа в акцепторных полупроводниках, когда $p = N_a \exp\left(-\frac{W_a}{2kT}\right)$), и собственная проводимость при высоких температурах, когда

$$n = p = A \exp\left(-\frac{W_g}{2kT}\right), \text{ где } A = \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}.$$

Подвижность электронов и дырок гораздо слабее зависит от температуры, чем концентрация. Поэтому в области примесной и собственной проводимости зависимость $\gamma = f(T)$ может быть выражена двухчленной формулой

$$\gamma = \gamma_1 \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) + \gamma_2 \exp\left(-\frac{W_2}{kT}\right),$$

где энергия активации $W_1 \approx W_a/2$ или $W_d/2$, а энергия активации $W_2 \approx W_g/2$.

Однако в некоторых полупроводниках наблюдается промежуточный участок, соответствующий истощению донорных или акцепторных уровней. На этом участке концентрация носителей практически не зависит от температуры, и характер кривой $\gamma = f(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности. На рис. 48 представлена зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для кремния с добавками фосфора, содержащая все три участка. По наклону линии $\lg \gamma = f(1/T)$ установлено, что $W_g \approx 1,12$ эВ (в области собственной проводимости) и $W_d = 0,09$ эВ (в области примесной проводимости).

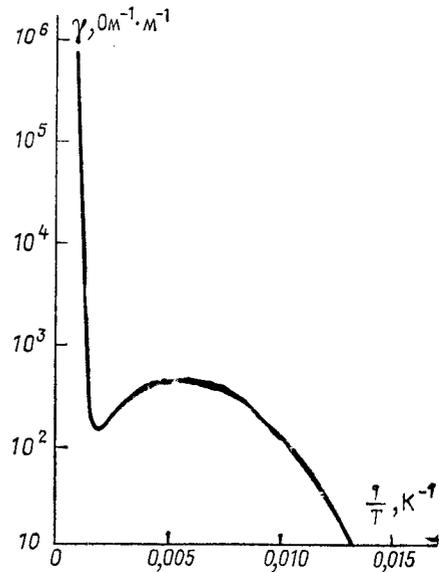


Рис. 48. Зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для кристалла кремния с добавкой фосфора.

Фотопроводимость твердых диэлектриков. Освещение кристалла светом в ряде случаев приводит к увеличению его проводимости. Проводимость образца при отсутствии освещения называется темновой, а добавочная проводимость, вызванная облучением, — фотопроводимостью. При поглощении квантов света электроны из валентной зоны или с локальных примесных уровней переходят в зону проводимости. В валентной зоне остаются незаполненные уровни — дырки, которые вместе с электронами зоны проводимости принимают участие в процессе электропроводности. Минимальная энергия кванта (максимальная длина волны), начиная с которой возникает фотопроводимость, называется «красной границей» и определяется из условия $h\nu_{\min} = W_d$, или $h\nu_{\min} = W_g$, в зависимости от того, переходят электроны в зону проводимости с локальных уровней или из заполненной зоны. Подвижность носителей заряда, образующихся при освещении, не отличается от подвижности носителей, создающих темновой ток.

Дырки и электроны, образующиеся при освещении, встречаясь, могут рекомбинировать. Как правило, рекомбинация происходит в рекомбинационных центрах, предварительно захватывающих дырки. Электроны и дырки могут быть также локализованы на различных ловушках (примесных атомах и дефектах), выключаясь из процесса проводимости. Время нахождения носителей разных типов на ловушках оказывается различным, и поэтому дырки и электроны дают разный вклад в фотопроводимость.

Проанализируем зависимость фототока от интенсивности облучения. Пусть в облученном кристалле имеется N локальных уровней, на которые могут быть захвачены электроны. Вероятность рекомбинации электрона с дыркой и захвата его на ловушку определяется коэффициентом рекомбинации α_p . Если пренебречь переходом электронов с ловушек в зону проводимости, что соответствует случаю глубоких ловушек, то скорость изменения концентрации электронов в зоне проводимости можно описать выражением

$$dn/dt = L - \alpha_p n (n + N), \quad (2.33)$$

где L — число пар электрон — дырка, образующихся в единице объема диэлектрика за единицу времени под действием облучения. В стационарном состоянии $n_0(n_0 + N) = L/\alpha_p$.

Рассмотрим два предельных случая — большой и малой концентрации ловушек в кристалле.

1. Малой темновой проводимости соответствует $n_0 = 10^{14} - 10^{16} \text{ м}^{-3}$, тогда как в искусственно выращенных кристаллах $N \approx 10^{20} \text{ м}^{-3}$. В этом случае, т. е. при $N \gg n_0$, выражение (2.33) принимает вид

$$n_0 = \frac{L}{\alpha_p N}. \quad (2.34)$$

Итак, концентрация носителей, а следовательно, и величина фототока, пропорциональна L , т. е. освещенности кристалла.

2. В случае высокого уровня освещенности, т. е. при сравнительно больших значениях фототока, $n_0 \gg N$. Тогда из (2.34) получаем $n_0 = \sqrt{L/\alpha_p}$.

Зависимость фототока от освещенности кристалла (рис. 49), установленная экспериментально, имеет два участка, соответствующих этим предельным случаям. Изменение концентрации носителей после выключения источника света описывается выражением

$$\ln \frac{n + N}{n} - \ln \frac{n_0 + N}{n_0} = N\alpha_p t.$$

В случае $N \gg n$ решение (2.33) принимает вид

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right),$$

где постоянная времени

$$t_0 = \frac{1}{N\alpha_p}. \quad (2.35)$$

Опытные значения t_0 оказываются, однако, на несколько порядков выше, чем рассчитанные по соотношению (2.35). Это объясняется несовершенством рассмотренной модели, которая не учитывает изменения концентрации электронов, захваченных ловушками.

В некоторых случаях облучение образца светом может привести к снижению его проводимости, если происходит рекомбинация основных носителей тока в поверхностном слое. При этом диффундирующие в объем образца неосновные носители вызывают усиленную рекомбинацию в объеме, снижая объемную проводимость.

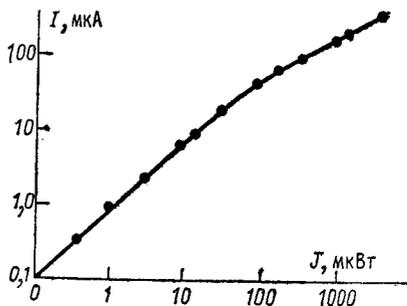


Рис. 49. Зависимость фототока от освещенности кристалла CdS.

§ 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Экспериментальное изучение электропроводности полимерных диэлектриков связано с рядом трудностей. Во-первых, из-за малой удельной проводимости хороших полимерных диэлектриков для измерения токов, протекающих через полимер, необходима высокочувствительная аппаратура (электрометры с чувствительностью до 10^{-16} А). Во-вторых, эта проводимость сильно

зависит от незначительного количества примеси, вследствие чего значения проводимостей различных партий одного и того же полимера могут различаться на несколько порядков. В-третьих, с течением времени происходит спад тока, протекающего через полимерный диэлектрик. При температурах, близких к комнатной, этот спад может длиться годы. Все эти обстоятельства затрудняют изучение природы, концентрации и подвижности носителей тока в полимерах. Поэтому о механизме проводимости полимеров можно судить только по косвенным данным.

Зависимость тока от времени и температуры. Зависимость тока от времени для полипарахлорстирола (ППХС) при разных

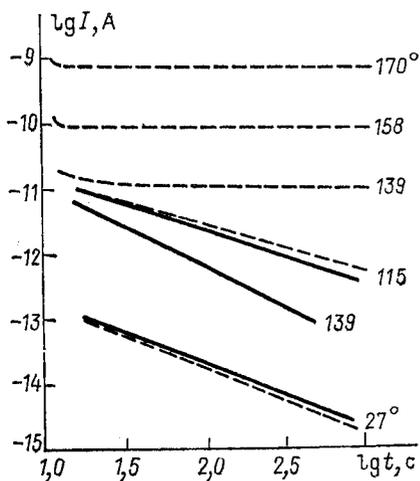


Рис. 50. Зависимость тока от времени для ППХС (пунктирная линия — зарядный ток, сплошная — разрядный) при разных значениях температуры.

температурах представлена на рис. 50. При низких значениях температур $27 \div 115^\circ\text{C}$ ток зарядки падает в течение всего времени измерений (1000 с) и зависимость $\lg I_{\text{зар}} = f(\lg t)$ линейна. Если отключить напряжение и электроды замкнуть накоротко, то в цепи будет протекать ток обратного направления — ток разрядки, абсолютная величина которого совпадает со значением зарядного тока. Зависимость $\lg I_{\text{разр}} = f(\lg t)$ также линейна. Уменьшающиеся со временем токи зарядки и разрядки при низких температурах обусловлены перемещением носителей тока на макроскопические расстояния (миграци-

онная поляризация) либо ориентацией диполей диэлектрика (дипольная поляризация).

При более высокой температуре (139°C , см. рис. 50) зависимость $\lg I_{\text{зар}} = f(\lg t)$ уже нелинейна: после начального спада устанавливается практически постоянное значение тока I . Ток разрядки в этом случае значительно меньше тока зарядки и падает по-прежнему в течение всего времени измерения (прямолинейная зависимость $\lg I_{\text{разр}} = f(\lg t)$ сохраняется).

При температурах 158 и 170°C практически сразу устанавливается постоянное значение тока $I_{\text{зар}}$, а токи разрядки ничтожно малы. Следовательно, при повышенных температурах имеет место сквозной ток, обусловленный движением носителей через слой полимера.

Можно ввести условную характеристику $\gamma_\tau = I_\tau h / (US)$, определяющую эффективную проводимость полимера в момент времени τ , начиная с воздействия напряжения U . Зависимости $\lg \gamma_\tau = f(1/T)$ для разного времени выдержки образцов под напряжением τ , полученные для пленок поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, имеют сложный характер (рис. 51) и состоит из трех областей.

При повышенных значениях температур значения γ_τ для разных τ совпадают и имеет место сквозной ток $I_{скв}$, не зависящий от времени. Значения γ_τ в этой области характеризуют удельную проводимость диэлектрика. В промежуточной области температур на кривой $\lg \gamma_\tau = f(1/T)$ обнаруживается максимум, который смещается в область более низких температур T и становится менее четко выраженным с увеличением t .

Полагая, что уменьшение тока с течением времени связано с релаксационной поляризацией диэлектрика $j = \frac{dP}{dt}$, можно получить соотношение, связывающее фактор диэлектрических потерь ϵ'' в переменном электрическом поле с проводимостью γ в постоянном поле:

$$\epsilon'' = 1,8 \cdot 10^{10} \gamma / f, \quad (2.36)$$

где γ — удельная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; f — частота, Гц. С помощью этого соотношения по значениям γ

были рассчитаны зависимости $\epsilon'' = f(T)$ для пленок полистирола. Расчет проводили для области температур, в пределах которых наблюдался максимум зависимости $\gamma = f(T)$. Полученные таким путем результаты сопоставлены с данными непосредственного изучения зависимости $\epsilon'' = f(T)$ в переменном электрическом поле (рис. 52). Кривые $\epsilon'' = f(T)$, полученные расчетным путем по значениям $\gamma = f(T)$, полностью соответствуют максимуму дипольно-сегментальных потерь, обнаруживаемых при непосредственном измерении в переменном поле. С уменьшением частоты эти максимумы, включая и рассчитанные по соотношению (2.36), смещаются в сторону меньших значений температур. Это доказывает, что максимумы на кривых

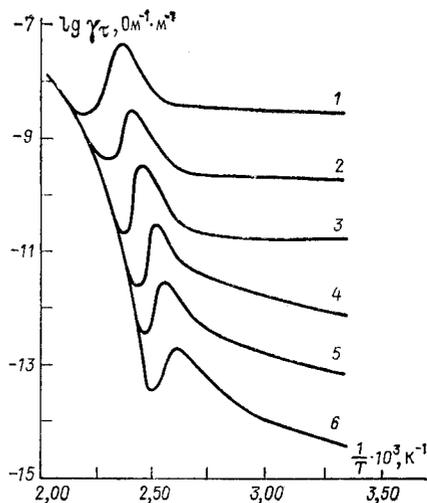


Рис. 51. Зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ при разных временах выдержки образца под напряжением.
1—0,01; 2—0,1; 3—1,0; 4—15; 5—130; 6—1200 с.

$\lg \gamma = f(1/T)$ действительно обусловлены дипольно-сегментальной релаксационной поляризацией полимера.

При низких температурах γ_t слабо зависит от T и во всем исследуемом интервале уменьшается с увеличением t (при увеличении времени выдержки от 0,01 до 1200 с значение γ падает на пять с лишним порядков). Предполагается, что и в этой области величина γ_t определяется поляризационным током.

Зависимость сквозной проводимости полимеров от температуры, полученная при столь длительной выдержке, что спад тока прекращается (поляризационный ток равен нулю), имеет два

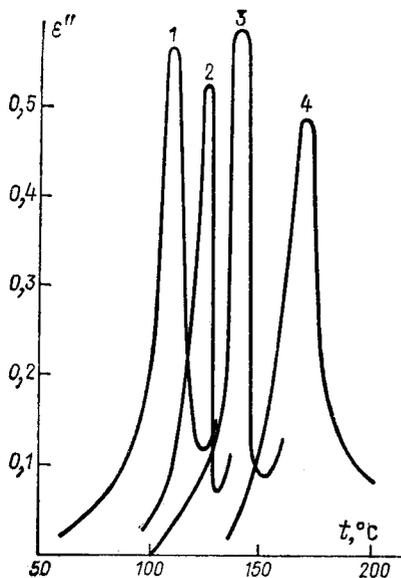


Рис. 52. Зависимость $\epsilon'' = f(T)$ для ППХС.

1, 2—по данным измерений в постоянном поле ($f = c/t = 8 \cdot 10^{-5}$ и $6,7 \cdot 10^{-3}$) и 3, 4—в переменном ($f = 10$ и $2,5 \cdot 10^3$ Гц).

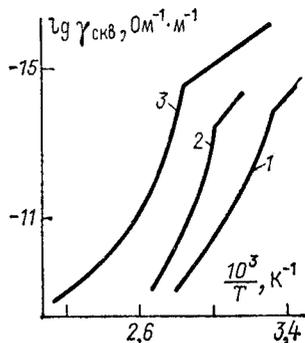


Рис. 53. Зависимость сквозной проводимости от температуры для поливинилацетата (1), поливинилбутираля (2), полиэтилентерефталата (3).

характерных участка (рис. 53). При температурах $T < T_c$ (T_c — температура стеклования полимера), когда полимер находится в стеклообразном состоянии, зависимость $\lg \gamma_{скв} = f(1/T)$ прямолинейна, а при $T > T_c$, т. е. когда полимер находится в высокоэластическом состоянии, криволинейна. Вблизи температуры стеклования кривые $\lg \gamma_{скв} = f(1/T)$ претерпевают излом, обусловленный изменением подвижности молекул в этой области. Криволинейный характер зависимости $\lg \gamma_{скв} = f(1/T)$ в высокоэластическом состоянии следует связывать с возрастанием подвижности макромолекул и возникновением группового движения ионов. Кроме того, он обусловлен уменьшением энер-

гии активации W_a при нагревании. В стеклообразном состоянии, когда зависимость $\lg \gamma_{\text{скв}} = f(1/T)$ прямолинейна, значение энергии активации W_a составляет 6—20 ккал/моль $= (2,5—8,4) \times 10^4$ Дж/моль и не зависит от температуры.

О механизме проводимости полимерных диэлектриков. Определить природу носителей тока в полимерных диэлектриках прямыми методами (метод Тубандта, эффект Холла) не удается вследствие малых значений проводимости. Это существенно ограничивает сведения о механизме проводимости полимеров, который может носить как ионный, так и электронный характер.

Имеется целый ряд косвенных данных, указывающих на ионный характер сквозного тока многих полимерных диэлектриков. Источниками ионов могут быть как макромолекулы, так и молекулы низкомолекулярных ионогенных примесей (остатков катализатора, пластифицирующих веществ, влаги и т. д.).

Рассмотрим экспериментальные данные, указывающие на ионный механизм сквозной проводимости в полимерных диэлектриках.

В поливинилхлориде, пластифицированном диоктилфталатом в соотношении 80/20, в области температур $343 \div 393$ К значения проводимости γ и коэффициента диффузии пластификатора D одинаково возрастают при нагревании (примерно в 100 раз) (рис. 54). Следовательно, в этом случае выполняется закон Нернста — Эйнштейна $\frac{\gamma}{D} = \frac{ne^2}{kT}$, и увеличение проводимости с ростом температуры происходит из-за увеличения подвижности носителей. Это подтверждает правильность расчета концентраций носителей тока n в единице объема, проведенного с помощью соотношения Нернста — Эйнштейна по данным рис. 54. Величина $n \approx 4,5 \cdot 10^{19}$ 1/м³ с изменением температуры изменяется незначительно. Корреляция между удельной проводимостью γ и коэффициентом диффузии молекул пластификатора D свидетельствует, что носителями тока являются ионизованные молекулы пластификатора.

Установлено, что удельная проводимость таких кристаллизующихся полимеров, как полиэтилентерефталат и политрифторхлорэтилен, в процессе их кристаллизации уменьшается. Это подтверждает ионный механизм проводимости, так как в случае электронного механизма кристаллизация приводила бы к возрастанию, а не к уменьшению проводимости. Кроме того, увеличение степени кристалличности на 10—50%, соответствующее возрастанию плотности на 0,5—5%, приводит к уменьшению в 10—1000 раз и удельной проводимости, и коэффициента диффузии низкомолекулярных примесей.

Зависимость $\lg \gamma = f(1/T)$ для аморфных полимеров и зависимость $\lg D = f(1/T)$, характеризующая зависимость коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ от температуры, оказываются подобными (обе имеют излом при температуре

стеклования). Это косвенно подтверждает, что проводимость в полимерах обеспечивается за счет переноса ионизованных низкомолекулярных примесей.

Примеси существенно влияют на сквозной ток в полимерах: значения γ для одинаково изготовленных образцов могут отличаться в десятки и сотни раз. Наиболее значительно γ увеличивается при введении в полимер легко диссоциируемых веществ (кислот, щелочей, воды и т. п.). Например, электропроводность полиамидов при увеличении содержания поглощенной воды от 0,1 до 1% по массе при 49°C возрастает примерно в 10^3 раз.

С повышением температуры влияние влажности на γ уменьшается.

Удельная проводимость, измеренная по сквозному току, может существенно уменьшаться в результате электроочистки образца (рис. 55). Следует отметить, что электроочистка не влияет на токи разрядки, т. е. на абсорбционные токи.

Итак, ряд косвенных доказательств свидетельствует о том, что наличие сквозного тока в полимерах обусловлено движением ионов низкомолекулярных примесей.

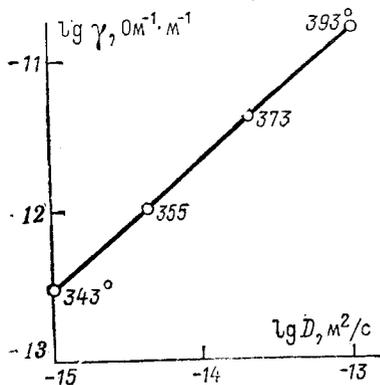


Рис. 54. Зависимость $\lg \gamma = f(\lg D)$ для ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом.

В ряде случаев электропроводность полимеров, особенно тонких полимерных пленок, может иметь и электронный характер. Это подтверждается увеличением наведенной проводимости с ростом степени кристалличности политрифторхлорэтилена и полиэтилена. Электропроводность полимеров может быть

обусловлена и движением электронов, инжектируемых из электродов. Например, характер зависимости тока от напряжения монокристаллов полиэтилена толщиной $100 \div 400 \text{ \AA}$, исследованной И. Рогеном, показал, что ток обусловлен эмиссией электронов с катода. При повышении дефектности структуры монокристаллов сила тока резко уменьшалась (в 10^4 — 10^5 раз), что свойственно электронной проводимости.

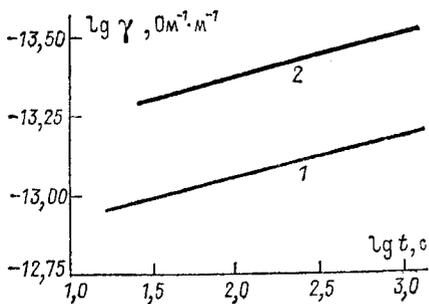


Рис. 55. Зависимость $\lg \gamma = f(\lg t)$ для пленок политрифторхлорэтилена при 126° С до электроочистки (1) и после нее (2).

Зависимость проводимости от напряженности электрического поля. Изучение зависимости проводимости от напряженности электрического поля в полимерных диэлектриках осложняется необходимостью принимать во внимание спад тока, определяемый временем выдержки образца под напряжением. В силу этого имеющиеся в литературе данные о влиянии поля на проводимость полимеров носят противоречивый характер.

Изучение зависимостей $\gamma = f(E)$ в пленках полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с учетом поляризации показало, что эффективная проводимость γ остается постоянной при изменении напряженности поля от $2 \cdot 10^6$ до $1,2 \cdot 10^8$ В/м. Значение проводимости $\gamma_{\text{скв}}$ в пленках ПЭВД возрастает всего в три-четыре раза. Прямыми измерениями показано, что в пределах 10^6 — 10^7 В/м в ПЭВД поле не влияет на подвижность анионов и катионов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однако в большинстве случаев установлено, что в области полей $10^5 \div 10^8$ В/м имеет место отклонение от закона Ома: величина $\gamma_{\text{скв}}$ возрастает с увеличением поля. В таком случае если скорость дрейфа носителей возрастает не пропорционально E , а более резко, зависимость $\gamma_{\text{скв}} = f(E)$ может быть описана формулой Пуля для ионной проводимости $\gamma = \gamma_0 \exp(\beta E)$.

Существенное влияние на зависимость $\gamma = f(E)$ может оказать и рост концентрации носителей, вызванный повышением степени диссоциации ионогенов с увеличением поля либо увеличением концентрации электронов.

Очевидно, что на основании изучения лишь феноменологических зависимостей $\gamma = f(E)$ нельзя однозначно определить механизм проводимости полимера.

ГЛАВА III

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Поляризация и диэлектрические потери обусловлены влиянием внешнего электрического поля на траектории теплового движения заряженных частиц, которые находятся в связанном состоянии и в отличие от носителей заряда не могут перемещаться на макроскопические расстояния, сравнимые с размерами диэлектрического тела. Поляризацией называется возникновение дипольного момента в результате смещения этих частиц под действием поля. Диэлектрическими потерями называется переход части электрической энергии в тепловую в процессе колебательного движения заряженных частиц в переменном поле.

В зависимости от природы диэлектрика, температуры, области частот электромагнитного поля можно наблюдать разные проявления поляризации и диэлектрических потерь. Различают следующие области частот синусоидального электромагнитного поля: инфразвуковые — $f < 20$ Гц, звуковые — $20 < f < 10^4$ Гц, радиочастоты — $10^4 < f < 10^8$ Гц, сверхвысокие (СВЧ) — $10^8 < f < 10^{11}$ Гц, оптические частоты, включающие инфракрасное излучение (ИК) — $10^{11} < f < 4 \cdot 10^{14}$ Гц, область видимого света — $4 \cdot 10^{14} < f < 7 \cdot 10^{14}$ Гц, ультрафиолетовое излучение (УФ) — $7 \cdot 10^{14} < f < 2 \cdot 10^{16}$ Гц. Области рентгеновского ($2 \cdot 10^{16} < f < 10^{19}$ Гц) и γ -излучения ($f > 10^{19}$ Гц) не имеют отношения к поляризации диэлектриков.

Строгая теория поляризации и диэлектрических потерь должна рассматривать реакцию диэлектрического тела на воздействие внешнего электрического поля с учетом особенностей теплового движения, квантовомеханического поведения и взаимодействия частиц, составляющих диэлектрик. Влияние теплового движения на диэлектрические свойства учитывается методами статистической физики и кинетической теории. Квантовомеханическое описание поляризации возможно на основе теории возмущений, а также с помощью методов, предложенных для решения проблемы многих тел. Взаимодействие частиц диэлектрика

рассматривается с учетом электростатических дальнедействующих сил и сил ближнего действия. Однако строгий анализ поляризации и диэлектрических потерь обычно является весьма сложной задачей, поэтому часто пользуются упрощенными моделями и представлениями.

§ 1. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЛЯРИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Потенциал электростатического поля, создаваемого поляризованным диэлектриком. В соответствии с квантовомеханическим описанием строения вещества любое диэлектрическое тело можно представить в виде совокупности ядер, колеблющихся относительно положений равновесия \mathbf{r}_i и окруженных размазанными в пространстве электронными облаками с плотностью заряда $\rho(\mathbf{r})$. Под действием внешнего электрического поля происходит поляризация диэлектрика: положения равновесия ядер смещаются на расстояния $\Delta \mathbf{r}_i$, а плотность электронного заряда изменяется на величину $\Delta \rho(\mathbf{r})$. Эти изменения определяются как значением внешнего электрического поля, так и взаимодействием частиц диэлектрика.

Потенциал электростатического поля в некоторой точке M окружающего пространства очевидно изменяется за счет поляризации диэлектрика на следующую величину:

$$\Delta \varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}) dV}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \left\{ \frac{e_i}{|\mathbf{R} - (\mathbf{r}_i + \Delta \mathbf{r}_i)|} - \frac{e_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \right\}. \quad (3.1)$$

Если принять во внимание, что $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}_i$, $\mathbf{R} \gg \mathbf{r}$, $\mathbf{r}_i \gg \Delta \mathbf{r}_i$, то, разлагая $\Delta \varphi$ в ряд по степеням \mathbf{r} , \mathbf{r}_i , $\Delta \mathbf{r}_i$ и ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$4\pi\epsilon_0 \Delta \varphi = - \int_V \sum_\alpha \frac{\partial (R^{-1})}{\partial R_\alpha} P_\alpha dV, \quad (3.2)$$

где
$$P_\alpha = (\Delta V)^{-1} \int_{\Delta V} \Delta \rho(\mathbf{r}) r_\alpha dV + (\Delta V)^{-1} \sum_i e_i \Delta r_{i\alpha} - \quad (3.3)$$

поляризованность, т. е. дипольный момент единицы объема (P_α — составляющая \mathbf{P} по оси x_α).

Выражение (3.2) в отличие от (3.1) соответствует представлению диэлектрика в виде сплошной среды с некоторой плотностью дипольного момента P , но не в виде совокупности дискретных зарядов (ядер, электронов). Связь между этими двумя моделями диэлектрика выражается соотношением (3.3). Переход к модели сплошной среды, как видим, возможен в тех случаях, когда расстояния R значительно превышают молекулярные размеры ($R \gg r_i$).

Выражение (3.2) можно упростить, исключив под интегралом дифференцирование по координате R_α . Для этого воспользуемся тождеством

$$-\sum_{\alpha} \frac{\partial (R^{-1})}{\partial R_{\alpha}} P_{\alpha} = -\sum_{\alpha} \frac{\partial (P_{\alpha}/R)}{\partial R_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \frac{1}{R} \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial R_{\alpha}}, \quad (3.4)$$

которое может быть записано также в векторных обозначениях:

$$\mathbf{P} \operatorname{grad}_q \left(\frac{1}{R} \right) = \operatorname{div}_q \left(\frac{\mathbf{P}}{R} \right) - \frac{1}{R} \operatorname{div}_q \mathbf{P}, \quad (3.5)$$

где индекс q означает дифференцирование по точке истока. Подставив тождества (3.4) или (3.5) в соотношение (3.2) и применив теорему Гаусса

$$\int \operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{P}}{R} \right) dV = \oint \left(\frac{P_n}{R} \right) dS,$$

получим

$$4\pi\epsilon_0 \Delta\phi = -\int \frac{1}{R} \operatorname{div} \mathbf{P} dV + \oint_{S+S_1} \left(\frac{P_n}{R} \right) dS, \quad (3.6)$$

где P_n — составляющая поляризованности, нормальная к поверхностям S или S_1 ; S — внешняя поверхность рассматриваемой области пространства; S_1 — внутренние поверхности, на которых имеется разрыв вектора \mathbf{P} .

Связанные заряды и вектор индукции. Выражение для $\Delta\phi$ становится более наглядным, если ввести представление о связанных зарядах:

$$\rho_{\text{св}} = -\operatorname{div} \mathbf{P}, \quad \sigma_{\text{св}} = -(P_{2n} - P_{1n}), \quad (3.7)$$

где $\rho_{\text{св}}$ — объемная, $\sigma_{\text{св}}$ — поверхностная плотность связанных зарядов; P_{1n} и P_{2n} — нормальные составляющие поляризованности по обе стороны от границы разрыва вектора \mathbf{P} .

Связанные заряды появляются в результате малых по сравнению с молекулярными смещений заряженных частиц, составляющих диэлектрик, в то время как сторонние (свободные) заряды находятся на металлических электродах и в окружающем пространстве либо внесены в диэлектрик извне.

Подставляя выражение (3.7) в соотношение (3.6) и складывая полученное с выражением для потенциала ϕ_0 внешнего поля, обусловленного сторонними зарядами с плотностью ρ , σ , находим

$$\phi = \phi_0 + \Delta\phi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \int \frac{1}{R} (\rho + \rho_{\text{св}}) dV + \oint \frac{1}{R} (\sigma + \sigma_{\text{св}}) dS \right\},$$

где ϕ — полный потенциал электрического поля в точке M , учитывающий действие как сторонних зарядов, так и поляризованного диэлектрика.

Переходя к дифференциальным соотношениям, имеем известное уравнение Пуассона

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = -\operatorname{div} \operatorname{grad} \phi = -\nabla^2 \phi = \frac{\rho + \rho_{\text{св}}}{\epsilon_0}. \quad (3.8)$$

Принимая во внимание, что $\rho_{\text{св}} = -\text{div } \mathbf{P}$, из выражения (3.8) находим

$$\text{div}(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \text{div } \mathbf{D} = \rho,$$

где $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ — индукция электрического поля.

Диэлектрическая проницаемость и электрическая восприимчивость. Нетрудно убедиться, что для однородно поляризованного диэлектрика

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad (3.9)$$

где $\epsilon = C_d/C_0$ — относительная диэлектрическая проницаемость; C_d и C_0 — емкость конденсатора с диэлектриком и без него; \mathbf{E} — средняя макроскопическая напряженность поля.

В конденсаторе при однородной поляризации диэлектрика $E = U/h$, где h — расстояние между обкладками. Величина заряда, сосредоточенного на обкладках, зависит от поляризации диэлектрика: перемещение любого точечного заряда e в процессе поляризации на расстояние Δx в пространстве между обкладками приводит к изменению заряда на обкладках на величину $\Delta Q = \pm e \Delta x/h$. Суммируя по всем зарядам e_i , получаем приращение поверхностной плотности зарядов на обкладках за счет поляризации диэлектрика:

$$\Delta \sigma = \frac{1}{S} \sum_i e_i \frac{\Delta x_i}{h} = P.$$

Итак, при отсутствии диэлектрика

$$C_0 = \frac{S \sigma_0}{U} = \frac{S \epsilon_0 E}{U} = \frac{\epsilon_0 S}{h}, \quad (3.10)$$

а при наличии его

$$C_d = \frac{S(\sigma_0 + \Delta \sigma)}{U} = \frac{S(\epsilon_0 E + P)}{U} = \frac{SD}{U}. \quad (3.11)$$

Из соотношений (3.10) и (3.11) следует $\epsilon = C_d/C_0 = D/(\epsilon_0 E)$, что подтверждает выражение (3.9).

Поляризованность P в большинстве случаев* линейно зависит от напряженности электрического поля E :

$$P = \epsilon_0 \chi E,$$

где χ — электрическая восприимчивость. Принимая во внимание выражение (3.9), нетрудно установить связь между χ и ϵ . Действительно,

$$D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + \epsilon_0 \chi E,$$

откуда следует $\epsilon = 1 + \chi$.

* Нелинейная зависимость $P = f(E)$ должна учитываться в сильных электрических полях, в случае сегнетоэлектриков и в нелинейной оптике.

Система уравнений электростатики. Проведенный анализ позволяет записать систему уравнений электростатического поля для пространства, содержащего диэлектрические тела:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\text{grad } \varphi, \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \\ \text{div } \mathbf{D} &= \rho, \quad D_{2n} - D_{1n} = \sigma. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Эти уравнения справедливы для изотропных диэлектриков, у которых диэлектрическая проницаемость не зависит от направления (является скалярной величиной). Если заданы плотность сторонних зарядов ρ , σ и диэлектрическая проницаемость среды ε , то решение уравнений (3.12) позволяет определить потенциал φ и напряженность электрического поля E в любой точке пространства.

Электрические поля для эллипсоидального тела. Уравнения электростатики относительно просто решаются для диэлектрического эллипсоида, помещенного в однородное внешнее поле \mathbf{E}_0 (или для эллипсоидальной полости в однородном безграничном диэлектрике). В этом случае поле внутри эллипсоида однородно и определяется выражением

$$(1 - n_x) \varepsilon \varepsilon_0 E_x + n_x D_x = \varepsilon \varepsilon_0 E_{0x},$$

где

$$n_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty dS (S + a^2)^{-1/2} (S + b^2)^{-1/2} (S + c^2)^{-1/2}$$

— деполяризующий фактор. Вне эллипсоида на близком к нему расстоянии поле искажено и лишь при достаточном удалении от эллипсоида его можно считать однородным и равным \mathbf{E}_0 .

На практике особый интерес представляют три частных случая, определяемые соотношением полуосей эллипсоида a , b , c . Пусть, например, $a \ll b = c$ (поле \mathbf{E}_0 направлено по оси a). Это соответствует плоскому изотропному диску, перпендикулярному \mathbf{E}_0 и однородно поляризованному ($\mathbf{P} = \text{const}(\mathbf{r})$). На поверхности диска образуются связанные заряды плотностью $\sigma_{\text{св}} = \pm P$, создающие внутри него деполяризующее поле $\mathbf{E}_{\text{деп}} = \mathbf{P}/\varepsilon_0$, которое, складываясь с внешним, определяет напряженность среднего макроскопического поля:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0}. \quad (3.13)$$

Поляризованность $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$. Следовательно, с учетом (3.13) получаем

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}_0}{1 + \chi} = \frac{\mathbf{E}_0}{\varepsilon}, \quad \mathbf{P} = \frac{\varepsilon_0 \chi \mathbf{E}_0}{1 + \chi}.$$

Случаю $a \gg b = c$ соответствует длинный стержень в поле \mathbf{E}_0 , параллельном оси. Связанные заряды, находящиеся на концах стержня, расположены на расстоянии $2a$ и практически не создают деполяризующего поля ($\mathbf{E}_{\text{деп}} \approx 0$). Поэтому $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$, $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}_0$.

Наконец, случаю $a = b = c$ соответствует сфера из диэлектрика во внешнем поле E_0 . Деполяризующее поле для сферы $E_{\text{деп}} = -P/(3\epsilon_0)$. Следовательно, $E = E_0 - P/(3\epsilon_0) = 3E_0/(3 + \chi)$, $P = 3\epsilon_0\chi E_0/(3 + \chi)$.

Поляризация и электрические поля для анизотропных диэлектриков. Все приведенные выражения относятся к изотропным диэлектрикам, диэлектрическая проницаемость (или электрическая восприимчивость) которых не зависит от направления. Однако в ряде кристаллов, в ориентированных полимерах и некоторых других диэлектриках величины ϵ , χ зависят от направления. Такие диэлектрики называются анизотропными. Для них в общем случае направления векторов E , P , D не совпадают, поэтому их восприимчивость и диэлектрическая проницаемость являются тензорными характеристиками, и связь между компонентами векторов E , P , D дается соотношениями

$$P_\alpha = \epsilon_0\chi_{\alpha\beta}E_\beta, \quad D_\alpha = \epsilon_0\epsilon_{\alpha\beta}E_\beta. \quad (3.14)$$

В соответствии с правилами записи тензорных выражений в соотношениях (3.14) предполагается суммирование по повторяющемуся индексу β .

Принимая во внимание, что $D = \epsilon_0 E + P$, нетрудно установить связь между компонентами тензоров восприимчивости и диэлектрической проницаемости: $\epsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}$, где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера ($\delta_{\alpha\beta} = 1$ при $\alpha = \beta$, $\delta_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$).

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\alpha\beta}$ и электрическая восприимчивость $\chi_{\alpha\beta}$ являются симметричными* тензорами второго ранга ($\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_{\beta\alpha}$, $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$). Они могут быть приведены к главным осям, когда $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$ или $\chi_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$. В этом случае величины ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} (или соответственно χ_{11} , χ_{22} , χ_{33}) называются главными значениями, которые и приводятся в качестве справочных данных.

Для анизотропных диэлектриков систему уравнений электростатики, аналогичную (3.12), можно записать в индексных обозначениях:

$$E_\alpha = -\frac{\partial\varphi}{\partial x_\alpha}, \quad D_\alpha = \epsilon_0\epsilon_{\alpha\beta}E_\beta, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial D_\alpha}{\partial x_\alpha} = \rho, \quad D_{2n} - D_{1n} = \sigma.$$

Однородные диэлектрики. Решение уравнений (3.12), (3.15) упрощается для случая однородных диэлектриков, когда значение диэлектрической проницаемости сохраняется неизменным в той части пространства, которая занята диэлектриком ($\frac{\partial\epsilon_{\alpha\beta}}{\partial x} = 0$). Тогда уравнение Пуассона имеет следующий вид:

* Симметрия тензоров $\epsilon_{\alpha\beta}$, $\chi_{\alpha\beta}$ соответствует закону сохранения энергии.

для изотропного диэлектрика

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0},$$

для анизотропного —

$$\epsilon_0 \epsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} = -\rho. \quad (3.16)$$

Для решения уравнения Пуассона (3.16) в случае однородного анизотропного диэлектрика необходимо сначала перейти к главным осям тензора $\epsilon_{\alpha\beta}$

$$\epsilon_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R_1^2} + \epsilon_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R_2^2} + \epsilon_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial R_3^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_0},$$

а затем воспользоваться подстановкой $R_\alpha = \epsilon_a^{1/2} X_\alpha$.

Внутри изотропного диэлектрика потенциал и напряженность поля точечного заряда e на расстояниях, намного превышающих молекулярные, определяются выражениями (закон Кулона)

$$\varphi \approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon R}, \quad \mathbf{E} \approx \frac{e\mathbf{R}}{4\pi\epsilon_0\epsilon R^3}.$$

Итак, в линейном приближении поляризованный диэлектрик может быть охарактеризован:

1) поляризованностью — плотностью электрического момента P . Эта величина имеет простой физический смысл и обычно всегда рассчитывается при микроскопическом анализе поляризации диэлектриков;

2) плотностью связанных зарядов $\rho_{св}$, $\sigma_{св}$. Использование этих величин позволяет в отдельных случаях наглядно представить поляризованный диэлектрик совокупностью связанных зарядов и упрощает вычисление результирующих электрических полей;

3) вектором индукции $\mathbf{D} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$. Способность диэлектрика к поляризации в макроскопическом смысле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\alpha\beta}$ либо электрической восприимчивостью $\chi_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\beta}$. Установление связи между строением, структурой диэлектрика и значениями $\epsilon_{\alpha\beta}$, $\chi_{\alpha\beta}$ является одной из задач физики диэлектриков.

§ 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ПЕРЕМЕННОМ ПОЛЕ

Комплексная диэлектрическая проницаемость и мощность диэлектрических потерь. В синусоидальном электрическом поле $E(t) = E_m \cos \omega t$ поляризованность диэлектрика также меняется с течением времени по синусоидальному закону, однако отстает по фазе от $E(t)$ вследствие инерционности в установлении поля-

ризации (рис. 56). Это приводит к сдвигу по фазе на некоторый угол δ вектора индукции $D(t)$, т. е. $D(t) = D_m \cos(\omega t - \delta)$.

Для описания синусоидально зависящих от времени величин в теории электрических цепей применяется символический метод, основанный на использовании комплексных величин.* В этом случае связь между $D(t)$ и $E(t)$ характеризуется следующим выражением:

$$D(t) = D_m \exp[i(\omega t - \delta)] = \epsilon_0 \dot{\epsilon}(\omega) E_m \exp(i\omega t), \quad (3.17)$$

где $\dot{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость; $\epsilon'(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость; $\epsilon''(\omega)$ — фактор потерь.

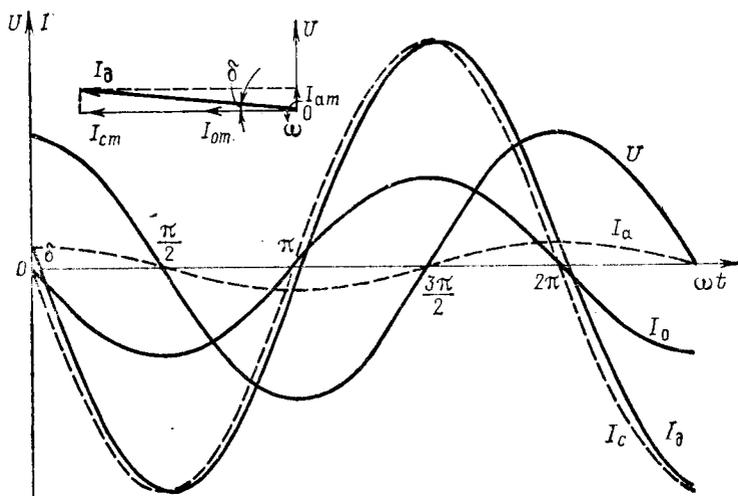


Рис. 56. Зависимости $U = f(\omega t)$, $I_0 = f(\omega t)$, $I_D = f(\omega t)$ и векторные диаграммы напряжения и тока для конденсатора без диэлектрика I_0 и с диэлектриком I_D .

Из (3.17) следует $\epsilon''/\epsilon' = \operatorname{tg} \delta$, где δ — угол диэлектрических потерь.

Индукция $D(t)$ может быть представлена в виде суммы двух составляющих — реактивной с амплитудой $D_{cm} = \epsilon_0 \epsilon' E_m$ (по фазе совпадает с $E(t)$) и активной с амплитудой $D_{am} = \epsilon_0 \epsilon'' E_m$ (по фазе отстает на угол $\pi/2$ от $E(t)$).

Удельная мощность диэлектрических потерь p_a может быть определена путем интегрирования работы, затраченной на поля-

* Физический смысл имеют вещественные части исходных и окончательных выражений.

ризации в единице объема диэлектрика за один цикл, и умножения полученного результата на частоту электрического поля:

$$p_a = f \int_0^T E_m \cos \omega t (D_{am} \cos \omega t - D_{cm} \sin \omega t) dt = \\ = \epsilon_0 \epsilon' \operatorname{tg} \delta \omega \frac{E_m^2}{2} = \epsilon_0 \epsilon'' \omega \frac{E_m^2}{2} = \epsilon_0 \epsilon'' \omega E_{\text{эф}}^2,$$

где $E_{\text{эф}} = E_m / \sqrt{2}$.

Итак, величина p_a определяется квадратом напряженности поля, частотой и фактором потерь ϵ'' либо произведением $\epsilon' \operatorname{tg} \delta = \epsilon''$.

Конденсатор с диэлектриком в переменном поле. Рассмотрим свойства конденсатора с диэлектриком в переменном квазистатическом поле, т. е. для случая, когда длина волны электромагнитного поля значительно больше размеров диэлектрического тела (частота $f < 10^8$ Гц). Такой конденсатор характеризуется комплексной проводимостью \dot{Y} , и сила тока определяется выражением

$$i = S \frac{dD}{dt} = \dot{Y} U.$$

Принимая во внимание (3.17), получаем

$$\dot{Y} = i \omega C_0 \epsilon,$$

а ток, проходящий через конденсатор с диэлектриком, складывается из суммы реактивной составляющей, опережающей напряжение по фазе на $\pi/2$, с амплитудой

$$I_{cm} = S \omega \epsilon_0 \epsilon' E_m = \omega C_0 \epsilon' U_m,$$

и активной составляющей, совпадающей по фазе с напряжением, с амплитудой

$$I_{am} = S \omega \epsilon_0 \epsilon'' E_m = \omega C_0 \epsilon'' U_m.$$

Амплитуда реактивной составляющей I_{cm} возрастает относительно амплитуды тока, проходящего через конденсатор без диэлектрика, $I_{0m} = \omega C_0 U_m$ в ϵ' раз, что эквивалентно росту емкости конденсатора. Следовательно, диэлектрическая проницаемость ϵ' в переменном поле имеет тот же физический смысл, что и в постоянном.

Амплитуда активной составляющей тока, проходящего через конденсатор с диэлектриком, определяет мощность диэлектрических потерь

$$P_a = f \int_0^T I U dt = f \int_0^T (I_{am} \cos \omega t + I_{cm} \sin \omega t) \times \\ \times U_m \cos \omega t dt = \frac{I_{am} U_m}{2} = \epsilon'' \omega C_0 \frac{U_m^2}{2}.$$

Мощность диэлектрических потерь P_a в некоторых случаях можно определять калориметрически, измеряя количество выделившегося тепла. Более чувствительными являются мостовые и резонансные методы. Наглядное представление о диэлектрических потерях в конденсаторе с диэлектриком в ряде случаев можно получить на основе осциллографических исследований зависимости заряда на обкладках конденсатора Q от напряжения на электродах U .

Для линейного случая такая зависимость имеет вид эллипсоида, в случае сегнетоэлектриков представляет собой петлю гистерезиса, а при наличии разрядов в плоской воздушной прослойке приобретает форму параллелограмма. Однако во всех случаях диэлектрические потери за цикл определяются площадью, ограниченной кривой $Q = f(U)$:

$$P_a = f \int_0^T U dQ = fS \int_0^T U d\sigma.$$

Эквивалентные схемы. Конденсатор с диэлектриком может быть представлен в виде эквивалентной схемы, состоящей из идеальных емкостей и сопротивлений. Известны две простейшие

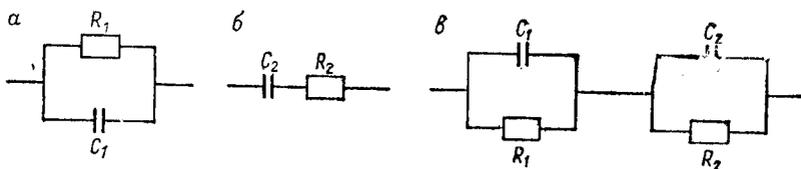


Рис. 57. Эквивалентные схемы для конденсатора с диэлектриком: *a* — параллельная; *б* — последовательная; *в* — последовательно-параллельная.

эквивалентные схемы — параллельная и последовательная (рис. 57). Параллельная схема моделирует разложение полной проводимости конденсатора \dot{Y} на две составляющие:

$$\dot{Y} = i\omega C_0 \dot{\epsilon} = \frac{1}{R_1} + i\omega C_1 = i\omega C_0 \left(\frac{C_1}{C_0} - \frac{i}{R_1 \omega C_0} \right).$$

В соответствии с этим

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_0}, \quad \epsilon'' = (\omega R_1 C_0)^{-1}, \quad \operatorname{tg} \delta = (\omega R_1 C_1)^{-1},$$

где C_0 — емкость конденсатора без диэлектрика; R_1 , C_1 — параметры схемы.

Параллельная эквивалентная схема наиболее естественно описывает диэлектрические потери, обусловленные сквозной проводимостью диэлектрика:

$$R_1 = \frac{h}{\gamma S}, \quad C_1 = \frac{\epsilon' \epsilon_0 S}{h}, \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\gamma}{\omega \epsilon' \epsilon_0}, \quad \epsilon'' = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0}, \quad p_a = \gamma E_{\text{эф}}^2.$$

Последовательная схема воспроизводит разложение полного сопротивления \dot{Z} на две составляющие:

$$\dot{Y} = i\omega C_0 \dot{\epsilon} = \frac{1}{\dot{Z}} = \frac{1}{R_2 + \frac{1}{i\omega C_2}} = i\omega C_0 \frac{\frac{C_2}{C_0} - iR_2\omega \frac{C_2^2}{C_0}}{1 + (\omega R_2 C_2)^2}.$$

В соответствии с этим

$$\epsilon' = \frac{C_2}{(1 + \text{tg}^2 \delta) C_0}, \quad \epsilon'' = \frac{R_2 \omega C_2^2}{(1 + \text{tg}^2 \delta) C_0}, \quad \text{tg } \delta = \omega R_2 C_2,$$

где R_2, C_2 — параметры схемы.

Последовательную эквивалентную схему можно применять, в частности, для описания потерь в конденсаторе с диэлектриком, обусловленных сопротивлением подводящих проводов и электродов.

Для любого реального конденсатора можно подобрать такие параметры эквивалентных схем, при которых рассчитанные значения ϵ', ϵ'' соответствуют экспериментальным при заданной частоте ω . Однако частотную зависимость $\epsilon'(\omega), \epsilon''(\omega)$, как правило, нельзя предсказать на основе этих эквивалентных схем. Эквивалентные схемы имеют значение при выводе расчетных формул, необходимых для изучения свойств конденсатора с диэлектриком мостовыми или резонансными методами.

§ 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Уравнения Максвелла. При длине волны электромагнитного поля, меньшей или сравнимой с размерами диэлектрического тела ($f > 10^8$ Гц), анализ электромагнитных явлений в веществе следует проводить на основе уравнений Максвелла, которые для модели сплошной среды имеют следующий вид:

$$\text{rot } \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad \text{rot } \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},$$

$$\text{div } \mathbf{D} = \rho, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad \text{div } \mathbf{j} = - \frac{\partial \rho}{\partial t},$$

где \mathbf{E}, \mathbf{H} — напряженность; \mathbf{D} и \mathbf{B} — индукция электрического и магнитного полей соответственно; ρ — плотность объемных зарядов; \mathbf{j} — плотность тока проводимости; $\partial \mathbf{D} / \partial t$ — плотность тока смещения.

Эти уравнения, отражающие результаты экспериментальных исследований электрических и магнитных явлений в веществе, устанавливают связь между напряженностью электрического поля \mathbf{E} и изменением магнитной индукции с течением времени $\partial \mathbf{B} / \partial t$, напряженностью магнитного поля \mathbf{H} и суммой тока проводимости \mathbf{j} с током смещения $\partial \mathbf{D} / \partial t$. Кроме того, в них включены уравнения, отражающие потенциальный характер электри-

ческого поля ($\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho$) и вихревой — магнитного ($\operatorname{div} \mathbf{B} = 0$), а также уравнение сохранения заряда ($\operatorname{div} \mathbf{j} = -\partial \rho / \partial t$). Следует отметить, что суммирование тока смещения $\partial \mathbf{D} / \partial t$ с током проводимости \mathbf{j} во времена Максвелла было гипотезой, блестяще подтвержденной впоследствии открытием и изучением электромагнитных волн в веществе.

Материальные характеристики вещества. Уравнения Максвелла позволяют вычислить значения векторов \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{B} , \mathbf{H} в том случае, если известны зависимости

$$\mathbf{P} = f(\mathbf{E}), \quad \mathbf{M} = f(\mathbf{H}), \quad \mathbf{j} = f(\mathbf{E}), \quad (3.18)$$

где \mathbf{P} — поляризованность (электрический момент единицы объема вещества); \mathbf{M} — намагниченность (магнитный момент единицы объема вещества). Индукцию электрического и магнитного полей с учетом \mathbf{P} и \mathbf{M} определяют из выражений

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3.19)$$

где $\epsilon_0 = 8,85416 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая, а $\mu_0 = 1,256637 \times 10^{-6}$ Г/м — магнитная постоянные.

Зависимости (3.18) являются материальными характеристиками вещества (среды). В простейшем, но практически важном случае наблюдается прямая пропорциональная зависимость между указанными в (3.18) величинами:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad \mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \quad \mathbf{j} = \gamma \mathbf{E},$$

где электрическая χ и магнитная χ_m восприимчивость, а также удельная объемная проводимость γ не зависят от \mathbf{E} или \mathbf{H} . В соответствии с (3.19) в этом случае соблюдается пропорциональность также между \mathbf{D} и \mathbf{E} , \mathbf{B} и \mathbf{H} :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_a \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} = \mu_a \mathbf{H},$$

где ϵ_a , μ_a — абсолютные, ϵ , μ — относительные значения диэлектрической и магнитной проницаемости.

Символический метод и волновые уравнения. Для такого линейного случая в переменном синусоидальном электрическом поле, как уже было показано, можно воспользоваться символическим методом, когда ток, напряженность поля и индукция представляются комплексными величинами, а диэлектрические характеристики определяются комплексной диэлектрической проницаемостью $\dot{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$. Символический метод для линейного случая может быть применен и при анализе уравнений Максвелла, если ввести комплексную магнитную проницаемость

$$\dot{\mu} = \mu' - i\mu'',$$

где μ' — упругая (учитывает намагниченность), μ'' — вязкая (учитывает магнитные потери) составляющие.

Для большинства диэлектриков за исключением ферритов можно считать $\mu \approx 1$.

Уравнения Максвелла для синусоидально изменяющегося во времени электромагнитного поля в случае однородного изотропного диэлектрика без свободных зарядов можно записать в виде

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{H}} &= i\omega \dot{\epsilon}_a \dot{\mathbf{E}}, & \operatorname{div} \dot{\mathbf{D}} &= \dot{\epsilon}_a \operatorname{div} \dot{\mathbf{E}} = 0, \\ \operatorname{rot} \dot{\mathbf{E}} &= -i\omega \dot{\mu}_a \dot{\mathbf{H}}, & \operatorname{div} \dot{\mathbf{H}} &= 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Вычисляя $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{H}}$, $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{E}}$, принимая во внимание $\operatorname{div} \dot{\mathbf{H}} = \operatorname{div} \dot{\mathbf{E}} = 0$ и учитывая очевидное тождество

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{a} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{a} - \nabla^2 \mathbf{a},$$

из (3.20) получаем волновые уравнения, которые характеризуют распространение электромагнитных волн в диэлектрической среде:

$$\nabla^2 \dot{\mathbf{E}} = -\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a \omega^2 \dot{\mathbf{E}}, \quad \nabla^2 \dot{\mathbf{H}} = -\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a \omega^2 \dot{\mathbf{H}}. \quad (3.21)$$

Плоская электромагнитная волна (бегущая). В частном случае, когда мгновенные значения векторов $\dot{\mathbf{E}}$, $\dot{\mathbf{H}}$ зависят только

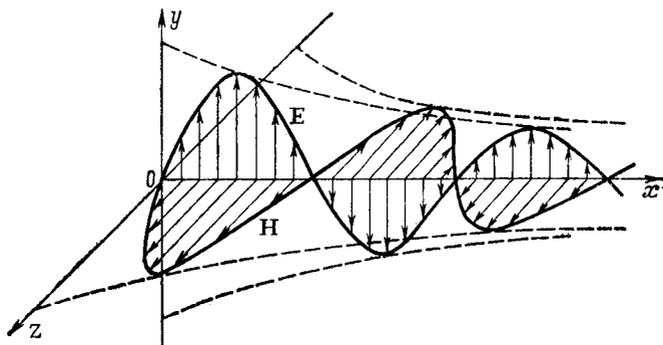


Рис. 58. Бегущая плоская поперечная электромагнитная волна в диэлектрике.

от одной координаты x , но не изменяются в направлении двух других координатных осей y и z , из (3.21) следуют уравнения плоской электромагнитной волны:

$$\frac{d^2 \dot{\mathbf{E}}}{dx^2} = -\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a \omega^2 \dot{\mathbf{E}}, \quad \frac{d^2 \dot{\mathbf{H}}}{dx^2} = -\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a \omega^2 \dot{\mathbf{H}}. \quad (3.22)$$

Анализ уравнений Максвелла позволяет установить, что векторы $\dot{\mathbf{E}}$, $\dot{\mathbf{H}}$, \mathbf{x} образуют тройку взаимно перпендикулярных векторов (последовательность $x \rightarrow E_y \rightarrow H_z$ соответствует правовинтовой системе), а отношение компонент напряженностей электрического и магнитного полей, называемое волновым со-

противлением среды, определяют по формуле

$$Z = E_y/H_z = -E_z/H_y = \sqrt{\dot{\mu}_a/\dot{\epsilon}_a}.$$

Решение уравнений (3.22) характеризует, таким образом, плоскую поперечную бегущую волну (рис. 58) и может быть записано в следующем виде:

$$\begin{aligned} \dot{E} &= E_m \exp(-\alpha x) \exp[i(\omega t - \beta x)], \\ \dot{H} &= H_m \exp(-\alpha x) \exp[i(\omega t - \beta x)], \end{aligned} \quad (3.23)$$

где α — коэффициент затухания; β — фазовая постоянная распространения.

Амплитуда бегущей волны экспоненциально убывает с изменением расстояния за счет диэлектрических и магнитных потерь.

Можно ввести комплексную постоянную распространения $\dot{\gamma} = \alpha + i\beta$, которую с учетом уравнений (3.22), (3.23) находят по формуле

$$\dot{\gamma} = i\omega \sqrt{\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a}.$$

В безграничном диэлектрике без потерь $\epsilon'' = 0$, $\mu'' = 0$, $\alpha = 0$ и $\beta = \omega \sqrt{\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a}$. Фазовая скорость распространения волны $v_\phi = dx/dt = \omega/\beta$, а длина волны $\lambda = 2\pi/\beta$.

Стоячая электромагнитная волна. Падая на границу раздела двух сред *A* и *B*, бегущая электромагнитная волна частично проходит через эту границу (преломляется), частично отражается от нее, если $Z_A \neq Z_B$. В результате интерференции (сложения) падающей и отраженной от границы волн образуются стоячие электромагнитные волны. Связь между направлением распространения падающей, отраженной и преломленной волн определяется законами Снеллиуса:

$$\sin \varphi = \sin \varphi'; \quad \sin \varphi = \frac{\dot{\gamma}_2}{\dot{\gamma}_1} \sin \psi,$$

где φ , φ' , ψ — углы падения, отражения и преломления соответственно, а $\dot{\gamma}_1$, $\dot{\gamma}_2$ — комплексные постоянные распространения для сред *A* и *B*.

Коэффициенты отражения $r_E = E_1/E_0$, $r_H = H_1/H_0$ и прохождения $t_E = E_2/E_0$, $t_H = H_2/H_0$ определяются уравнениями Френеля. В частности, при нормальном падении луча на поверхность раздела двух сред ($\varphi = \varphi' = \psi = 0$)

$$r_E = -r_H = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1}, \quad t_E = \frac{Z_2}{Z_1}, \quad t_H = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1}.$$

В результате сложения падающей и отраженной волн в данном случае получаем стоячую волну, для которой

$$\begin{aligned} E_{y1} &= E_0 \exp(i\omega t) [\exp(-\dot{\gamma}_1 x) + r_0 \exp(\dot{\gamma}_1 x)], \\ H_{z1} &= \frac{E_0}{Z_1} \exp(i\omega t) [\exp(-\dot{\gamma}_1 x) - r_0 \exp(\dot{\gamma}_1 x)], \end{aligned}$$

где $r_0 = r_E = -r_H$.

Форма стоячей волны зависит прежде всего от значения коэффициента отражения $r_0 = (Z_2 - Z_1)/(Z_2 + Z_1)$. Отражение полностью отсутствует и стоячая волна не образуется, если $Z_2 = Z_1$ (это «условие невидимости» границы раздела двух сред $r_0 = 0$). Полное отражение соответствует условию $Z_2 \ll Z_1$, например, на границе раздела диэлектрика и металла. В этом случае $r_0 \approx -1$, и для диэлектрика без потерь

$$E_{y1} = 2E_0 \sin \omega t \sin \frac{2\pi x}{\lambda_1},$$

$$H_{z1} = \frac{2E_0}{Z_1} \cos \omega t \cos \frac{2\pi x}{\lambda_1}.$$

В такой стоячей волне (рис. 59) точкам $x = n\lambda_1/2$ соответствуют узлы электрического и пучности магнитного полей, а промежуточным точкам $x = m\lambda_1/4$, наоборот, пучности электриче-

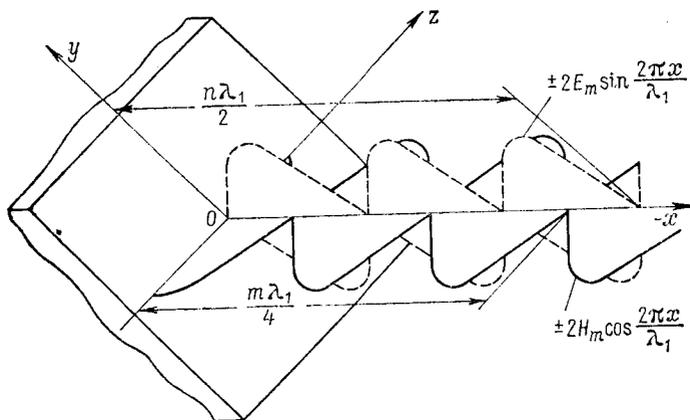


Рис. 59. Стоячая электромагнитная волна в диэлектрике.

ского и узлы магнитного полей (здесь $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, $m = 1, 3, 5, \dots$, отсчет координаты x ведется от границы раздела, узлом называется минимальное значение амплитуды, а пучностью — максимальное).

Энергия поля в стоячей и бегущей волнах. В стоячей электромагнитной волне (в диэлектрике без потерь) напряженность электрического и магнитного полей во всем пространстве меняется с изменением времени по синусоидальному закону, но со сдвигом по фазе на $\pi/2$. Поэтому с течением времени энергия периодически переходит из электрической в магнитную и обратно. В бегущей электромагнитной волне плотность энергии в любой точке пространства распределяется поровну между электри-

ческим и магнитным полями, т. е. в диэлектрике без потерь

$$W_E = W_H = \frac{W}{2} = \frac{e_a E_y^2}{2} = \frac{\mu_a H_z^2}{2},$$

поскольку $E_y/H_z = \sqrt{\mu_a/e_a}$.

При наличии потерь энергии, а также при неполном отражении от границы раздела распределение напряженности электрического и магнитного полей в стоячей волне выражается более сложными формулами, с помощью которых определяют характеристики диэлектрика по результатам экспериментального исследования стоячей волны.

Волноводы. Для передачи электромагнитной энергии в технике СВЧ широко используются волноводы — металлические трубы или диэлектрические полосы (стержни) определенного

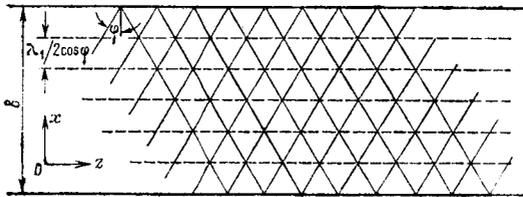


Рис. 60. Интерференция волн в простейшем волноводе.

сечения. Электромагнитные волны, попадая в волновод, многократно отражаются от его стенок, и в результате интерференции создается сложная картина распределения электрических и магнитных полей. Однако в отличие от обычной стоячей электромагнитной волны падающие и отраженные электромагнитные лучи не перпендикулярны стенкам волновода, а направлены под некоторым углом φ . В результате интерференционная картина перемещается вдоль волновода с фазовой скоростью

$$v_\phi = \frac{dz}{dt} = \frac{\omega \lambda_1}{2\pi \sin \varphi} = \frac{v_r}{\sin \varphi},$$

где v_r — групповая скорость падающей волны.

Распространение электромагнитной энергии в направлении падающей волны происходит со скоростью v_r . Следовательно, энергия распространяется вдоль волновода со скоростью

$$v_w = v_r \sin \varphi = v_\phi \sin^2 \varphi.$$

Простейшим волноводом могут служить две плоские параллельные металлические пластинки (рис. 60). Если пространство между ними заполнено диэлектриком без потерь с волновым сопротивлением Z_1 , то картина распределения электрических и

магнитных полей характеризуется следующими выражениями:

$$E_{y1} = 2E_0 \sin \left(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda_1} \sin \varphi \right) \sin \frac{2\pi x \cos \varphi}{\lambda_1},$$

$$H_{z1} = \frac{2E_0}{z_1} \cos \left(\omega t - \frac{2\pi z}{\lambda_1} \sin \varphi \right) \cos \frac{2\pi x \cos \varphi}{\lambda_1}.$$

Узлы электрического (лучности магнитного) поля находятся от поверхности металлических пластин на расстоянии $x = n\lambda_1/(2 \cos \varphi)$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Волновод может передавать энергию без существенных потерь, если узлы электрического поля располагаются на обеих пластинах, т. е. если по толщине волновода укладывается целое число отрезков $\Delta x = \lambda_1/(2 \cos \varphi)$.

На практике наибольшее распространение получили волноводы прямоугольного сечения. В зависимости от ориентации векторов \mathbf{E} и \mathbf{H} относительно направления распространения энергии Z различают два типа волн в волноводе: ПЕ при $\mathbf{E} \perp Z$ и ПМ при $\mathbf{H} \perp Z$. Число полуволн, укладываемых по высоте a волновода, обозначают через m ($m = 0, 1, 2, 3, \dots$), а число полуволн, укладываемых по ширине b , — через n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$). Интерференционная картина перемещается по волноводу с постоянной распространения $\dot{\gamma}'_1 \neq \dot{\gamma}_1$, которая должна быть комплексным или мнимым числом:

$$\dot{\gamma}'_1 = \sqrt{\dot{\gamma}_1^2 + \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} = i \sqrt{\omega^2 \dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a - \left[\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2\right]}.$$
(3.24)

Из (3.24) следует, что для прямоугольного волновода существует критическая частота

$$\omega_{кр} = \sqrt{\frac{(m\pi/a)^2 + (n\pi/b)^2}{\dot{\epsilon}_a \dot{\mu}_a}},$$

ниже которой постоянная распространения $\dot{\gamma}'_1$ становится вещественной величиной, и поэтому распространение волн, характеризуемых числами m, n , становится невозможным.

Резонаторы. Короткозамкнутый с обеих сторон отрезок волновода является резонатором: при резонансной частоте в нем образуется стоячая волна, и потери энергии оказываются минимальными (эти потери тем меньше, чем больше добротность резонатора Q). Для исследования резонансных свойств резонатора необходимо изучить, как зависит мощность возникающих в нем электромагнитных колебаний от частоты генератора (при фиксированных размерах резонатора) или от длины резонатора (перемещение в нем поршня при фиксированной частоте генератора). Добротность резонатора определяют по форме резонансной кривой (рис. 61):

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f_{1/2}} = \frac{x_0}{\Delta x_{1/2}},$$

где f_0 — резонансная частота резонатора; x_0 — его резонансная длина; $\Delta f_{1/2}$ и $\Delta x_{1/2}$ — ширина резонансной кривой между точками со значением энергии $W = W_{\max}/2$.

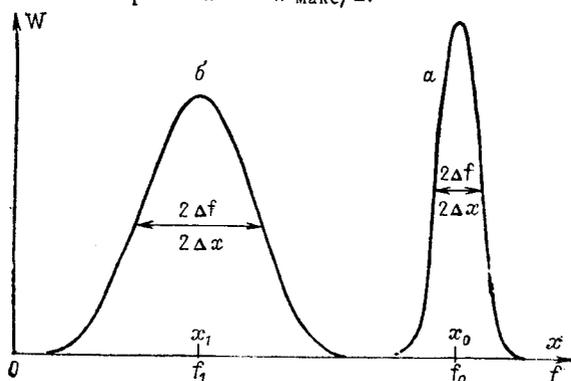


Рис. 61. Форма резонансных характеристик резонаторов при отсутствии (а) и наличии (б) диэлектрика в резонаторе.

Методы исследования диэлектриков на СВЧ. Различают оптические, волноводные и резонансные методы исследования характеристик диэлектриков на СВЧ. Оптические методы наиболее удобны для использования в диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых длин волн ($3 \cdot 10^{10} \div 3 \cdot 10^{11}$ Гц). В этом случае исследуются отражение и прохождение электромагнитных волн для плоскопараллельных диэлектрических пластинок и определяется комплексный показатель преломления

$$\dot{\nu} = \nu(1 - ik),$$

где $\nu = \lambda_0/\lambda = c/v$ — показатель преломления; λ_0 и c — длина волны и фазовая скорость электромагнитного излучения в вакууме; λ и v — те же величины в диэлектрике; $k = \alpha/\beta$ — коэффициент поглощения.

Соотношение Максвелла $\dot{\nu} = \sqrt{\dot{\epsilon}}$ устанавливает связь между составляющими $\dot{\nu}$ и $\dot{\epsilon}$:

$$\epsilon' = \nu^2(1 - k^2), \quad \epsilon'' = 2\nu^2k, \quad \text{tg } \delta = \frac{2k}{1 - k^2}.$$

Волноводные методы применяют в сантиметровом диапазоне длин волн ($3 \cdot 10^9 \div 3 \cdot 10^{10}$ Гц). В этом случае рассматриваются электромагнитные волны в волноводах, частично или целиком заполненных диэлектриком. В дециметровом и метровом диапазонах длин волн (от 0,05 до 10 м) свойства диэлектриков можно исследовать с помощью коаксиальных линий, которые отличаются от волноводов с круглым сечением наличием центрального расположенного по оси проводника.

При изучении свойств газов и жидкостей волновод целиком заполняют веществом, определяют комплексную постоянную распространения $\dot{\gamma}'$ и с помощью (3.24) рассчитывают комплексную диэлектрическую проницаемость $\dot{\epsilon}$. В случае твердых диэлектриков волновод, как правило, заполняют частично, например, помещают в него пластинку диэлектрика толщиной h , которая вплотную примыкает к короткозамыкающей стенке. Электрическое поле в волноводе регистрируется с помощью зонда, который перемещается вдоль оси z , и при этом устанавливают смещение узлов стоячей волны Δz , вызванное внесением измеряемого образца, а также коэффициент бегущей $K_6 = E_{\text{мин}}/E_{\text{макс}}$ или коэффициент стоячей $K_c = E_{\text{макс}}/E_{\text{мин}}$ волн ($E_{\text{мин}}$ — поле в узле, $E_{\text{макс}}$ — поле в пучности). По этим данным с помощью сложных трансцендентных выражений рассчитывают постоянную распространения $\dot{\gamma}'$, а затем и $\dot{\epsilon}$.

Резонансные методы измерений отличаются хорошей чувствительностью и высокой точностью. В этом случае изучают резонансные кривые до и после внесения диэлектрика в резонатор (или в колебательный контур). По смещению резонансной частоты находят диэлектрическую проницаемость ϵ' , а по изменению добротности контура — тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$. Например, если резонатор целиком заполняется диэлектриком, то связь между изменением резонансной частоты и диэлектрической проницаемостью определяется соотношением

$$\frac{\epsilon - 1}{2} = \frac{f_0 - f_1}{f_0},$$

где f_0 и f_1 — резонансная частота пустого и заполненного диэлектриком резонатора. Величину $\text{tg } \delta$ диэлектрика в этом случае получают из выражения

$$\text{tg } \delta = \frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0},$$

где Q_0 и Q_1 — добротность пустого и заполненного диэлектриком резонатора.

Итак, во всем диапазоне частот от инфразвуковых до сверхвысоких (а также в оптической области спектра) комплексная диэлектрическая проницаемость $\dot{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$ характеризует свойства диэлектрика, хотя методы исследования $\dot{\epsilon}$ могут быть разными в зависимости от интервала частот. Изучение температурно-частотной зависимости $\dot{\epsilon}$ в широком диапазоне частот и температур является одним из основных методов изучения механизма процессов, обуславливающих поляризацию диэлектрика. Такие исследования называют диэлектрической спектроскопией.

§ 4. ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Вычисление среднего момента методами статистической физики. В газообразной диэлектрике молекулы расположены на достаточно большом расстоянии друг от друга, и поэтому можно считать, что на каждую молекулу действует среднее макроскопическое поле E (иной результат, как будет показано далее, получается в случае конденсированных сред). Установим связь между диэлектрической проницаемостью газа и характеристиками молекул, воспользовавшись методами статистической физики.

В статистической физике устанавливают распределение вероятностей различных состояний молекулярной системы и на основе этого рассчитывают параметры, характеризующие среднее стационарное макроскопическое (термодинамическое) состояние. Наиболее общим является каноническое распределение (распределение Гиббса), когда вероятность dF нахождения системы в данном состоянии для классического случая определяется функцией Гамильтона $H(p, q)$ — суммой кинетической

$$T(p, q) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij}(q) \dot{q}_i \dot{q}_j$$

и потенциальной $U(q)$ энергии (здесь q, p — обобщенные координаты и импульсы):

$$dF = \frac{\exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma},$$

где $d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$ — элемент объема фазового пространства.

Среднее значение проекции электрического момента на направление поля получают путем интегрирования произведения $M_E(q) dF$ по всему фазовому объему:

$$\overline{M_E} = \frac{\int M_E(q) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}{\int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma}. \quad (3.25)$$

Поскольку электрический момент зависит только от координат, то выражение (3.25) можно проинтегрировать по всем импульсам, получив распределение по Больцману:

$$\overline{M_E} = \frac{\int M_E(q) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sqrt{|a|} dq}{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sqrt{|a|} dq}, \quad (3.26)$$

где $|a|$ — определитель из коэффициентов a_{ij} , входящих в выражение кинетической энергии $T(p, q)$.

Потенциальная энергия $U(q, E)$ включает в себя энергию системы частиц при отсутствии электрического поля $U_0(q)$ и энергию взаимодействия дипольного момента с электрическим полем — $M_E E$, т. е.

$$U(q, E) = U_0(q) - M_E E. \quad (3.27)$$

Из соотношения (3.27) следует

$$M_E = - \frac{\partial U}{\partial E}. \quad (3.28)$$

Подставляя выражение (3.28) в формулу (3.26), имеем

$$\overline{M_E} = kT \frac{\partial \ln Z_N}{\partial E}, \quad (3.29)$$

где $Z_N = A \int \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) d\Gamma$ — статистическая сумма (в квантовомеханическом случае $Z_N = \sum_n \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right)$, W_n — энергия n -го квантового состояния); A — коэффициент.

Ориентационная поляризуемость. Если газообразный диэлектрик состоит из полярных молекул, которые имеют перманентные (не зависящие от поля) дипольные моменты μ , то при отсутствии электрического поля диполи ориентированы хаотично (все направления диполей равновероятны), и поэтому поляризованность $P = 0$. Электрическое поле оказывает ориентирующее действие на диполи, а процесс теплового движения, наоборот, стремится нарушить их упорядоченное расположение. В результате действия этих двух факторов устанавливается стационарное состояние с частичной ориентацией диполей в направлении электрического поля и дополнительной поляризацией молекул.

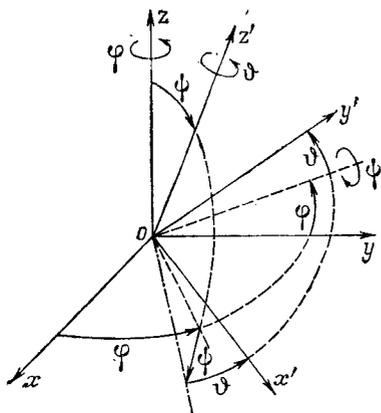


Рис. 62. Углы Эйлера, определяющие положение молекулы в пространстве.

Степень ориентации молекул можно оценить, пользуясь приведенными соотношениями статистической физики. Любую молекулу можно характеризовать системой координат $x'y'z'$ и дипольным моментом, который в индексных обозначениях имеет вид

$$m'_s = \mu_s + \alpha_s E'_s, \quad (3.30)$$

где s означает x' , y' или z' ; μ_s , $\alpha_s E'_s$ — компоненты перманентного дипольного и индуцированного моментов и α_s — компонента поляризуемости.

Ориентация молекулы (рис. 62) относительно пространственных координат x, y, z определяется углами Эйлера φ, θ, ψ , * а кинетическая энергия молекулы

$$T = \frac{1}{2} M (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2} [A (\dot{\theta} \sin \psi - \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi)^2 + B (\dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi)^2 + C (\dot{\psi} + \dot{\varphi} \cos \theta)^2], \quad (3.31)$$

где M — масса; A, B, C — моменты инерции молекулы.

С учетом выражения (3.31) получаем определитель

$$|a| = M^3 ABC \sin^2 \theta. \quad (3.32)$$

Подставляя соотношения (3.30) и (3.32) в формулу (3.29), в линейном приближении находим

$$\bar{m}_E \approx E \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right).$$

Следовательно, $P = n \bar{m}_E$ и

$$\epsilon_0 (\epsilon - 1) = \frac{P}{E} = n \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right), \quad (3.33)$$

где n — число молекул в единице объема; $\alpha = 1/3 (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$; $\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2}$.

Итак, диэлектрическая проницаемость ϵ определяется усредненной по всем направлениям поляризуемостью $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ и модулем дипольного момента $\mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2}$. При этом величина $\mu^2/(3kT)$ характеризует вклад в поляризуемость молекулы, обусловленный дипольной ориентацией, и поэтому называется ориентационной поляризуемостью: $\alpha_{ор} = \mu^2/(3kT)$.

Функция Ланжевена. Если не ограничиваться линейным приближением для молекул, обладающих только перманентным моментом μ , то в результате усреднения по распределению Больцмана получим

$$\bar{m}_E = \frac{\int A \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right) \mu \cos \theta d\Omega}{\int A \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right) d\Omega} = \mu L(u),$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла относительно направления электрического поля E ; $L(u) = \text{cthu} - 1/u$ — функция Ланжевена (рис. 63). Здесь $u = \mu E/(kT)$ — безразмерная величина.

С увеличением u функция Ланжевена стремится к насыщению ($L(u) \rightarrow 1$ при $u \rightarrow \infty$), что соответствует ориентации всех диполей в направлении поля. Однако на практике это, как

* φ — угол между плоскостями xOz и zOz' , θ — угол между плоскостями $x'Oz'$ и zOz' , ψ — угол между осями Oz и Oz' .

правило, не наблюдается, так как обычно $\mu E \ll kT$. В таком случае $L(u) \approx u/3$, т. е. справедливо линейное приближение $\bar{m}_E = \alpha_{ор} E$, где $\alpha_{ор} = \mu^2 / (3kT)$.

Молекулярная поляризация.

Умножая выражение (3.33) на молярный объем M/d , можно получить формулу для молекулярной поляризации (в случае газообразных диэлектриков):

$$\Pi = \frac{(\epsilon - 1)M}{3d} = \frac{N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)}{3\epsilon_0}, \quad (3.34)$$

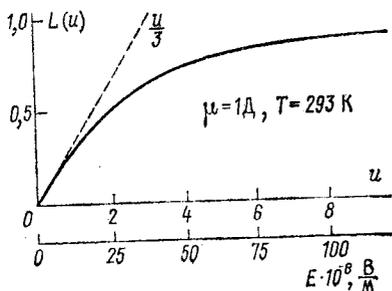


Рис. 63. Функция Ланжевена.

где N_A — число Авогадро; M — молекулярная масса; d — плотность.

Исследование зависимости ϵ и d от температуры позволяет определить упругую поляризуемость $\alpha_{упр}$ и перманентный дипольный момент μ по графику $\Pi = f(1/T) = A + B/T$ (рис. 64):

$$\alpha_{упр} = \alpha_s + \alpha_a = 3\epsilon_0 A / N_A = 4,4 \cdot 10^{-35} A, \quad \Phi \cdot \text{м}^2,$$

$$\mu = 3 \sqrt{\epsilon_0 k B / N_A} = 4,27 \cdot 10^{-29} \sqrt{B}, \quad \text{Кл} \cdot \text{м}^2,$$

где α_s — электронная, α_a — атомная составляющие поляризуемости.

Поляризуемость α обычно выражается в см^3 , а дипольный момент μ — в $10^{-18} \text{ г}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{с}^{-1} = 1$ дебай (1 Д). Расстояние между ионами в молекуле имеет порядок 10^{-8} м, заряд — порядок $10^{-10} \text{ г}^{1/2} \cdot \text{см}^{3/2} \cdot \text{с}^{-1} = 3,34 \cdot 10^{-20}$ Кл, а дипольный момент $\mu \approx er$ составляет обычно доли или единицы дебая.

По характеру зависимости $\Pi = f(1/T)$ все молекулы согласно Дебаю делятся на неполярные, состоящие обычно из одинаковых атомов или симметрично расположенных ионов (например, O_2 , N_2 , CO_2 , CS_2 ; в этом случае $\mu = 0$, а величина Π не зависит от температуры), и на полярные, состоящие из несимметрично расположенных ионов разного знака (например, H_2O ,

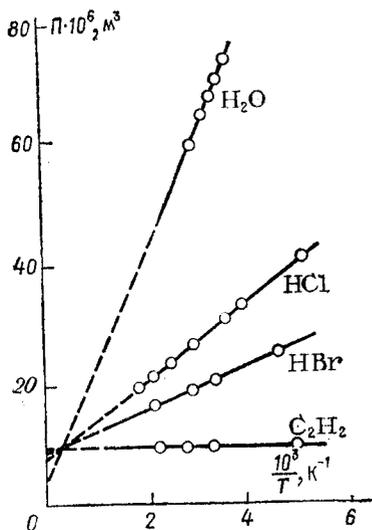


Рис. 64. Зависимость $\Pi = f(1/T)$ для газообразных диэлектриков.

NaCl, HBr; в этом случае $\mu \neq 0$ и молекулярная поляризация линейно зависит от $1/T$).

Поле Лорентца. В жидком и твердом диэлектриках напряженность действующего на молекулу (ион) электрического поля E_d отлична от E . Это обусловлено взаимодействием молекул на близких расстояниях и в первом приближении может быть рассчитано методом Лорентца, в котором макроскопически вычисленный вклад $-E_1$ в поле E_d от некоторой области пространства объемом V вокруг данной i -й молекулы заменяется величиной E_2 , представляющей собой сумму полей всех диполей в объеме V . Таким образом, $E_d = E + E_1 + E_2$.

Напряженность поля E_1 трудно рассчитать, если принять во внимание связанные заряды на поверхности выделенной области пространства объемом V при условии $P = \text{const}$ (рис. 65): $\sigma_{св} = \pm P \cos \vartheta$, где ϑ — угол между направлением нормали к поверхности области и вектором P .

Для сферы

$$E_1 = \int_0^\pi \frac{P}{2\epsilon_0} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{P}{3\epsilon_0}.$$

Для прямоугольного параллелепипеда с ребрами A, B, C в поле, параллельном ребру C ,

$$E_1 = \frac{P}{\pi\epsilon_0} \int_0^{A/2} dy \int_0^{B/2} C \left(x^2 + y^2 + \frac{C^2}{4}\right)^{-3/2} dx = \\ = \frac{2P}{\pi\epsilon_0} \text{arctg} \frac{AB}{C \sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}.$$

Напряженность поля E_2 вычисляют путем суммирования полей, действующих на данную i -ю молекулу со стороны всех j -х диполей, находящихся в объеме V :

$$E_2 = \sum_j \frac{3(p_j \cdot r_{ij}) r_{ij} - r_{ij}^2 p_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^5}, \quad (3.35)$$

где $p_j = \alpha_j E_j$ — дипольный момент i -й молекулы или иона; E_j — поле, действующее на j -ю частицу, при этом суммирование проводится по всем молекулам (ионам) в пределах объема V .

В простейшем случае при параллельной ориентации всех диполей p_j в кристаллах с кубической структурой (NaCl, CsCl),

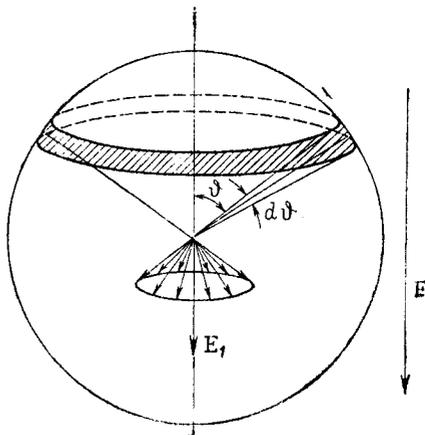


Рис. 65. Схема вычисления поля Лорентца при сферической форме выделенного объема.

а также в аморфных диэлектриках при хаотическом расположении параллельных диполей \mathbf{p}_j сумма (3.35) в пределах сферы или куба равна нулю ($\mathbf{E}_2 = 0$). В таком случае получаем действующее поле Лорентца:

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon + 2}{3} \mathbf{E}. \quad (3.36)$$

Уравнение Клаузиуса — Моссотти. Пределы его применимости. Если в единице объема содержится n молекул (атомов) с поляризуемостью α , то под действием поля \mathbf{E}_d каждая молекула приобретает дипольный момент $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_d$, а поляризованность \mathbf{P} и диэлектрическая проницаемость ϵ определяются соотношениями

$$\mathbf{P} = n\alpha \mathbf{E}_d, \quad \epsilon_0(\epsilon - 1) = \frac{P}{E} = n\alpha \frac{E_d}{E}. \quad (3.37)$$

Подставляя соотношение (3.36) в формулу (3.37), получаем уравнение Клаузиуса — Моссотти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0}, \quad (3.38)$$

или, умножая правую и левую части этого уравнения на молярный объем, находим молекулярную поляризацию для конденсированных сред:

$$\Pi = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0}. \quad (3.39)$$

В оптической области спектра обычно измеряют показатель преломления $n = \sqrt{\epsilon}$, а молекулярная поляризация чаще называется молекулярной рефракцией:

$$R = \frac{(n^2 - 1) M}{(n^2 + 2) d}.$$

Выражение (3.39), равно как и (3.34) для газов, можно применять с целью экспериментальной оценки поляризуемости молекул α по результатам измерения диэлектрической проницаемости ϵ . Однако необходимо убедиться в справедливости этого выражения, что можно сделать, проверив, выполняется ли предсказываемая формулой (3.39) независимость молекулярной поляризации от числа молекул в единице объема. Для неполярных веществ такая независимость подтверждается экспериментальными данными. Например, молекулярная поляризация бензола в газообразном ($27,01 \cdot 10^6 \text{ м}^3$), жидком ($26,62 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, $t = 10^\circ \text{C}$) и твердом ($26,70 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, $t = -5^\circ \text{C}$) состояниях практически одинакова. Аналогично для газообразного кислорода $\Pi = 3,869 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, а для жидкого — $\Pi = 3,878 \cdot 10^6 \text{ м}^3$, хотя плотность их различается более чем в 1000 раз. Следовательно, соотношение Клаузиуса — Моссотти можно применять для расчета поляризуемости α молекул неполярных веществ по результатам измерения диэлектрической проницаемости ϵ .

В случае полярных веществ для получения соотношения Клаузиуса — Моссотти — Дебая, казалось бы, достаточно подставить

в выражение (3.39) суммарное значение упругой $\alpha_{\text{упр}} = \alpha_3 + \alpha_a$ и ориентационной $\alpha_{\text{ор}} = \mu^2 / (3kT)$ поляризуемости:

$$\Pi = \frac{(\epsilon - 1) M}{(\epsilon + 2) d} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \quad (3.40)$$

Однако проверка показала, что соотношение (3.40) несостоятельно применительно к жидким диэлектрикам: расчет ϵ жидкости по (3.40) с использованием известных значений α и μ приводит к абсурдным результатам (например, для воды $\epsilon_{\text{расч}} = -2,83$, для нитробензола $\epsilon_{\text{расч}} = -3,75$). Это обусловлено сильным взаимодействием диполей, их взаимной ориентацией, в результате чего $E_2 \neq 0$ и действующее поле отличается от поля Лорентца.

Приближенное соотношение (3.40) можно использовать только для сжатых газов и разбавленных растворов полярных жидкостей в неполярных растворителях. В последнем случае дипольные молекулы находятся на большом расстоянии друг от друга, поэтому силы их взаимодействия невелики.

Оценка дипольного момента молекул методом разбавленных растворов. Молекулярную поляризацию раствора $\Pi_{12} = \frac{(\epsilon - 1)(M_1 f_1 + M_2 f_2)}{(\epsilon + 2) d}$ и растворителя $\Pi_1 = \frac{(\epsilon_1 - 1) M}{(\epsilon_1 + 2) d}$ устанавливают экспериментально, а затем вычисляют молекулярную поляризацию растворенного вещества:

$$\Pi_2 = \frac{\Pi_{12} - f_1 \Pi_1}{f_2},$$

где $f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, $f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ — молекулярная концентрация; M_1 , M_2 — молекулярные массы растворителя и растворенного вещества; d — плотность.

Определив Π_2 при разных значениях температуры и воспользовавшись уравнением Клаузиуса — Моссотти — Дебая, по температурной зависимости $3\epsilon_0 \Pi_2 / N_A = \alpha_2 + \mu^2 / (3kT)$ можно определить α_2 и μ , как это делается для газообразных диэлектриков. Если оказывается, что Π_2 зависит от концентрации f_2 (происходит ассоциация дипольных молекул в группы), то измерения необходимо проводить при возможно меньших значениях f_2 . Полученные результаты экстраполируют затем на случай бесконечного разбавления.

Теория Онзагера. Для описания поляризации полярных жидких диэлектриков Л. Онзагером была предложена модельная теория, более строго учитывающая действие электрического поля на полярные молекулы жидкости. Онзагером использована простейшая сферическая модель молекулы радиусом a с поляризуемостью α и точечным дипольным моментом μ . Предполагается, что молекула окружена непрерывной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ .

Напряженность действующего поля, полученная из решения уравнения Лапласа, может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$\mathbf{E}_d = g\mathbf{E} + f\mathbf{m},$$

где $g = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}$, $f = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3}$. Здесь первое слагаемое обусловлено действием приложенного поля \mathbf{E} с учетом поляризации им диэлектрика, окружающего данную молекулу. Второе слагаемое связано с поляризацией диэлектрика полем дипольного момента данной молекулы \mathbf{m} , который складывается из перманентного μ и индуцированного $\alpha\mathbf{E}_d$ моментов:

$$\mathbf{m} = \mu + \alpha\mathbf{E}_d.$$

Л. Онзагер обратил внимание, что составляющая действующего поля $f\mathbf{m}$ не дает вклада в момент сил $\mathbf{L} = \mathbf{m} \times \mathbf{E}_d$, стремящийся повернуть молекулу, а поле $g\mathbf{E}$ не оказывает ориентирующего действия на индуцированный момент $\alpha'\mathbf{E}$, где $\alpha' = g\alpha/(1 - f\alpha)$ — эффективная поляризуемость молекулы. Следовательно, рассматривая распределение дипольных моментов молекул по углу θ , в выражении для больцмановской энергии следует оставить только вклад поля \mathbf{E} , обусловленный вращающим моментом:

$$U = U_0 - \mu^*E \cos \theta,$$

где $\mu^* = g\mu/(1 - f\alpha)$; θ — угол между \mathbf{E} и μ .

Принимая во внимание больцмановское распределение дипольных моментов молекул по углу θ , для средней проекции момента на направление поля (в линейном приближении) получаем

$$\bar{m}_E = \left[\alpha' + \frac{\mu'\mu^*}{3kT} \right] E,$$

где $\mu' = \mu/(1 - f\alpha)$ — момент молекулы, находящейся в окружении других молекул. Отсюда вытекает

$$\varepsilon_0(\varepsilon - 1) = \frac{P}{E} = n \left[\alpha' + \frac{\mu'\mu^*}{3kT} \right],$$

и после подстановки значений α' , μ' , μ^* имеем

$$\frac{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = \frac{3n}{1 - f\alpha} \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT(1 - f\alpha)} \right].$$

Для неполярных диэлектриков $\mu = 0$, и поэтому

$$\frac{3n\varepsilon}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)} = \frac{1}{\alpha} - \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3}.$$

Для полярных диэлектриков, определяя приближенно поляризуемость α по формуле Лоренц — Лорентца

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0(v^2 - 1)}{n(v^2 + 2)}$$

и считая, что молекулы занимают весь объем $4\pi a^3 n/3 = 1$, получаем формулу, позволяющую рассчитать дипольный момент:

$$\mu^2 = \frac{9kT\epsilon_0(\epsilon - \nu^2)(2\epsilon + \nu^2)}{n\epsilon(\nu^2 + 2)^2}. \quad (3.41)$$

Правильность теории Онзагера подтверждается экспериментальными данными. В случае неполярных диэлектриков наблюдается прямолинейная зависимость величины $\frac{3n\epsilon}{\epsilon_0(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}$ от $\frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1}$ (рис. 66). По наклону прямой линии определяется радиус молекулы a , а по пересечению с осью ординат — поляризуемость α . Например, для сероуглерода $\alpha = 7,26 \text{ \AA}^3$, $a = 2,32 \text{ \AA}$.

В случае полярных веществ расчетные значения дипольного момента по Онзагеру хорошо согласуются с точными данными, полученными путем исследования диэлектрической проницаемости паров этих веществ или методом разбавленных растворов. Например, для нитробензола рассчитанное значение $\mu = 4,1 \text{ Д}$ сохраняется неизменным в широком интервале температур от точки плавления (-5°C) до точки кипения (211°C) и согласуется с данными, полученными на основе исследования диэлектрической проницаемости пара.

Однако теория Онзагера основана на ряде произвольных допущений: молекула — сфера радиусом a , вне сферы диэлектрик представляется непрерывной средой, определение поляризуемости α и радиуса сферы a весьма приближенное. Она неприменима для оценки дипольного момента молекул ассоциирующихся жидкостей (вода, спирты). Более строгой является статистическая теория поляризации.

Статистическая теория поляризации. Формула Кирквуда. Строгий анализ поляризации диэлектрика на основе статистической физики был выполнен Дж. Кирквудом, Г. Фрелихом, Харрисом, Х. Олдером, А. Букингеймом и др. С этой целью в диэлектрике выделяется сферическая область объемом V , размеры которой достаточно велики, чтобы внешнюю по отношению к сфере часть образца можно было рассматривать в виде непрерывной среды с диэлектрической проницаемостью ϵ и диэлектрические

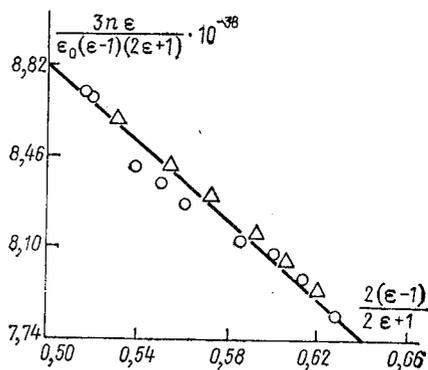


Рис. 66. Сравнение рассчитанной по теории Онзагера (линия) зависимости $3n\epsilon/[\epsilon_0(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)]$ от $2(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ с экспериментальными данными (точки).

свойства сферы не отличались от свойств образца диэлектрика в целом.

Проекция среднего электрического момента \bar{M}_E сферы на направление макроскопического поля \mathbf{E} рассчитывается с учетом распределения по Больцману:

$$\bar{M}_E = \frac{\int \mathbf{M}(X) \cos \vartheta \exp \left[-\frac{U(X, \mathbf{E})}{kT} \right] dX}{\int \exp \left[-\frac{U(X, \mathbf{E})}{kT} \right] dX}, \quad (3.42)$$

где X — совокупность координат заряженных частиц, находящихся в пределах сферы; $U(X, \mathbf{E})$ — потенциальная энергия системы, зависящая от координат частиц X и напряженности поля \mathbf{E} ; $\mathbf{M}(X) = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$ (здесь e_i — заряд i -й частицы, \mathbf{r}_i — ее координата).

Зависимость энергии $U(X, \mathbf{E})$ от напряженности поля \mathbf{E} можно представить в следующем виде:

$$U(X, \mathbf{E}) = U(X) - \mathbf{M}(X) \cdot \mathbf{G} = U(X) - \left[\frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \right] M(X) E \cos \vartheta, \quad (3.43)$$

где $U(X)$ — энергия системы частиц при отсутствии поля \mathbf{E} и заданной конфигурации X ; $\mathbf{M}(X) \cdot \mathbf{G}$ — энергия электростатического взаимодействия дипольного момента сферы $\mathbf{M}(X)$ с полем полости \mathbf{G} , создаваемым внутри поллой сферы в диэлектрике.

После подстановки соотношения (3.43) в выражение (3.42) вычисляем в линейном приближении по \mathbf{E} средний электрический момент \bar{M}_E . В результате усреднения по всем возможным ориентациям $\mathbf{M}(X)$ (что эквивалентно замене $\cos^2 \vartheta$ на $1/3$) получаем

$$\epsilon_0(\epsilon - 1) = \frac{\bar{M}_E}{VE} = \frac{\epsilon \bar{M}^2}{(2\epsilon + 1) V kT}, \quad (3.44)$$

где

$$\bar{M}^2 = \frac{\int M^2(X) \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX}{\int \exp \left[-\frac{U(X)}{kT} \right] dX}$$

— средний квадрат флуктуационного дипольного момента сферы при отсутствии напряженности электрического поля \mathbf{E} .

Дальнейшая конкретизация выражения (3.44) может быть выполнена на основе естественного предположения, что сферическая область состоит из nV молекул («ячеек»), дающих одинаковый вклад в \bar{M}_E . В этом случае, как можно убедиться, $\bar{M}^2 = nV \overline{m m^*}$, где $m^*(x_j)$ представляет собой средний момент всей сферы при фиксированном моменте $m(x_j)$ j -й ячейки. Тогда из (3.44) вытекает

$$\epsilon_0(\epsilon - 1) = \frac{\epsilon n \overline{m m^*}}{(2\epsilon + 1) kT}.$$

Следует отметить, что m^* отличается от m только в том случае, если существенную роль играют короткодействующие (не дипольные) силы или если молекула имеет не сферическую форму. Знание этих факторов необходимо для расчета m^* .

В теории Кирквуда сфера выбирается таким образом, чтобы помимо центральной молекулы она включала лишь Z молекул ближайшего окружения. Если направление дипольного момента каждой из Z молекул составляет угол γ с направлением μ центральной молекулы, то

$$\mu^* = \mu (1 + Z \overline{\cos \gamma}),$$

где $\overline{\cos \gamma}$ — среднее по всем Z молекулам значение $\cos \gamma$. Кроме того, поляризация электронного смещения в этой теории вводится в виде показателя преломления ν , а диэлектрик представляется в виде сферических молекул. В таком случае поле полности

$$G = \frac{3\epsilon E}{2\epsilon + \nu^2},$$

и дипольный момент одиночной молекулы (в вакууме)

$$\mu_v = \frac{3\mu}{\nu^2 + 2}.$$

С учетом этих допущений получаем формулу Кирквуда

$$\epsilon - \nu^2 = \frac{\epsilon (\nu^2 + 2)^2 n \mu_v^2 (1 + Z \overline{\cos \gamma})}{9 (2\epsilon + \nu^2)},$$

которая отличается от формулы Онзагера множителем $(1 + Z \overline{\cos \gamma})$, учитывающим взаимную ориентацию соседних молекул за счет сил близкодействия.

Методы статистической физики позволяют установить связь между диэлектрической проницаемостью ϵ или квадратом показателя преломления ν^2 и характеристиками молекул (атомов, ионов), поляризуемостью α и дипольным моментом μ . В основе теоретического анализа лежит усреднение ориентаций дипольных моментов молекул по распределению Больцмана. Задача решается наиболее просто для газообразных диэлектриков, когда действующее поле можно считать равным среднему макроскопическому. В случае конденсированных сред действующее поле отличается от среднего макроскопического, и последовательное усложнение задачи о действующем поле приводит к формулам Клаузиуса — Моссотти, Онзагера, Кирквуда. Границы применимости этих выражений устанавливаются путем сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными.

§ 5. ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ АТОМОВ, ИОНОВ, МОЛЕКУЛ

Поляризуемость атомов. Метод молекулярных пучков. Экспериментальное исследование поляризуемости и дипольного момента дает ценные сведения о строении атомов, ионов, молекул. Электронную поляризуемость атомов инертных газов определяют по формуле Клаузюса — Моссотти $\alpha_s = \epsilon_0(v^2 - 1)M/(N_A d)$ на основе тщательных измерений показателя преломления $v = \sqrt{\epsilon}$ инертного газа. Например, для атомов He, Ne, Ar, Kr, Xe электронная поляризуемость α_s составляет 0,202; 0,392; 1,629; 2,46; $4,00 \text{ \AA}^3$ соответственно.

Все другие атомы образуют молекулы, поэтому по показателю преломления соответствующего газа устанавливают поляризуемость молекулы, но не отдельных атомов. Поляризуемость отдельных атомов может быть определена методом молекулярных пучков по отклонению S пучка в неоднородном электрическом поле E с градиентом dE/dz (рис. 67):

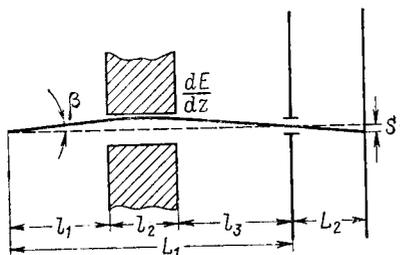


Рис. 67. Траектория атомного пучка при определении поляризуемости атомов газа.

где

$$\alpha = \frac{2mv^2 \cos^2 \beta L_1 S}{l_2 L_2 (l_2 + 2l_1) E dE/dz},$$

$$\sin 2\beta = \frac{l_2 (l_2 + 2l_3) \alpha E dE/dz}{mv^2 L_1}$$

(обычно β мало, поэтому можно принять $\cos^2 \beta \approx 1$).

Рефракция сложных молекул. Электронная поляризуемость сложных молекул α_m определяет рефракцию R_m , рассчитываемую по показателю преломления: $R_m = \frac{(v^2 - 1) M}{(v^2 + 2) d}$. Анализ опытных данных показывает, что рефракция молекулы является суммой рефракций отдельных ее частей — связей, атомов или групп:

$$R_m = \sum_i R_i, \text{ т. е. } \alpha_m = \sum_i \alpha_i. \quad (3.45)$$

Так, для D -линии Na ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$) $R_{C-H} = 1,704 \cdot 10^{-6}$, $R_{C-C} = 1,210 \cdot 10^{-6}$, $R_{C=C} = 4,153 \cdot 10^{-6}$, $R_{C \equiv C} = 6,03 \cdot 10^{-6}$, $R_{C-Cl} = 6,51 \cdot 10^{-6}$, $R_{C=O} = 3,32 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, $R_{O-H} = 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ для спиртов, $R_{O-H} = 1,80 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ для кислот.

Пользуясь правилом аддитивности, эти значения можно получить, сопоставляя рефракции веществ в пределах гомологических рядов. Например, в ряду предельных углеводородов рефракция молекулы возрастает в среднем на $4,618 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ при удлинении цепи на один углеродный атом, т. е. при добавлении

группы CH_2 или одной связи $\text{C}-\text{C}$ и двух связей $\text{C}-\text{H}$. Следовательно, $R_{\text{CH}_2} = R_{\text{C}-\text{C}} + 2R_{\text{C}-\text{H}} = 4,618 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Зная рефракцию молекулы $R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}$ и рефракцию группы CH_2 , нетрудно вычислить рефракцию связи $\text{C}-\text{H}$:

$$R_{\text{C}-\text{H}} = 1/4 [R_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}} - (n-1)R_{\text{CH}_2}] = 1,704 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Соответственно рефракция связи $\text{C}-\text{C}$

$$R_{\text{C}-\text{C}} = R_{\text{CH}_2} - 2R_{\text{C}-\text{H}} = 1,210 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Необходимо отметить, что рефракция двойных и тройных связей отличается от удвоенной и утроенной рефракции одинарной связи на величину, называемую инкрементом:

$$|\text{=}| = R_{\text{C}=\text{C}} - 2R_{\text{C}-\text{C}} = 1,733 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3,$$

$$|\text{=}| = R_{\text{C}\equiv\text{C}} - 3R_{\text{C}-\text{C}} = 2,398 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Повышенная поляризуемость двойных и тройных связей обусловлена рыхлым строением электронных оболочек.

На основе правила аддитивности (3.45) с учетом рефракций связей или атомов может быть выполнен расчет рефракции сложной молекулы. Для проверки правильности представлений о ее строении экспериментальные значения рефракции молекулы сопоставляются с расчетными.

Для некоторых непредельных соединений обнаруживается существенное различие между $R_{\text{изм}}$ и $R_{\text{расч}}$:

$$R_{\text{изм}} - R_{\text{расч}} = EM.$$

Величина EM называется экзальтацией молекулярной рефракции, если $R_{\text{изм}} - R_{\text{расч}} > 0$, и депрессией, если $R_{\text{изм}} - R_{\text{расч}} < 0$. Например, в случае дибромстирола $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2$ имеем $M = 262 \text{ г}$, $d_{20^\circ} = 1,7742 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $n = 1,6225$. Следовательно, $R_{\text{изм}} = \frac{(n^2-1)M}{(n^2+2)d} = 52,03 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. В то же время $R_{\text{расч}} = \sum_i R_i = 8R_{\text{C}} + 6R_{\text{H}} + 2R_{\text{Br}} + 4|\text{=}| = (8 \cdot 2,418 + 6 \cdot 1,100 + 2 \cdot 8,865 + 4 \cdot 1,733) \cdot 10^{-6} = 50,62 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Таким образом, экзальтация рефракции в данном случае $EM = R_{\text{изм}} - R_{\text{расч}} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$.

Строгие способы расчета R , непосредственно учитывающие экзальтацию или депрессию рефракции, основаны на использовании приближенных квантовомеханических методов.

Дипольные моменты сложных молекул. В первом приближении выполняется правило аддитивности (в данном случае предполагается векторное суммирование):

$$\mu_m = \sum_i \mu_i,$$

где μ_i — дополнительные моменты отдельных атомных групп. Например, $\mu_{\text{OH}} = 1,58$, $\mu_{\text{NH}} = 1,66$, $\mu_{\text{CH}} = 0,4$, $\mu_{\text{CH}_2} = 0,4$, $\mu_{\text{CO}} = 1,12$ —

для эфиров, $\mu_{CO}=2,70$ — для кетонов, $\mu_{CCl}=2,05$ и $\mu_{CBr}=2,04$ — для предельных соединений, $\mu_{CCl}=\mu_{CBr}=1,55$ Д — для замещенных бензола.

Сравнивая расчетное значение μ_m с экспериментальным, как и при анализе рефракции R_m , можно проверить гипотезы о строении рассматриваемой молекулы. При этом следует учитывать, что в ряде случаев наблюдается отклонение от правила аддитивности, которое можно свести к двум основным случаям — индукционному эффекту (возрастанию дипольного момента молекулы с увеличением размера углеводородного радикала, подсоединенного к полярной группе) и эффекту сопряжения (отклонению расчетного значения μ от экспериментального под влиянием сопряженных двойных связей). Например, в гомологическом ряду $R-Cl$ проявляется индукционный эффект, вызванный смещением электронной плотности под влиянием электроотрицательного атома хлора:

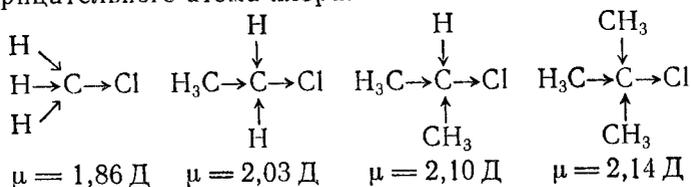
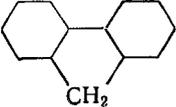


Таблица 6

Вещество	Изомеры			
	орто-	мета-	пара-	
Дихлорбензол $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Cl}$	$\mu_{\text{расч. Д}}$	2,76	1,55	0
	$\mu_{\text{изм. Д}}$	2,27	1,48	0
Нитроанилин $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	$\mu_{\text{расч. Д}}$	3,64	4,74	5,21
	$\mu_{\text{изм. Д}}$	4,26	4,85	6,17
Бромацетилен $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\mu = 0$, несмотря на асимметрию молекулы			
Флуорен 	$\mu = 0,65 \text{ Д} \neq 0$ несмотря на симметричное строение молекулы			

В таких веществах, как нитроанилин, дихлорбензол, бром-ацетилен и др., отмечается эффект сопряжения, который в одних случаях приводит к уменьшению, в других — к увеличению экспериментального значения μ по сравнению с расчетным (табл. 6)

Внутримолекулярное вращение. Средний дипольный момент молекул может изменяться с повышением температуры в результате внутримолекулярного вращения. Например, в процессе теплового движения в молекуле дихлорэтана группы CH_2Cl могут поворачиваться относительно связи $\text{C}-\text{C}$, занимая одно из положений равновесия, соответствующих минимумам потенциальной энергии (рис. 68). Дихлорэтан, таким образом, представляет собой смесь двух поворотных изомеров. Поскольку $W_1 < W_2$, то $\varphi_1 = \pm\pi$, $\mu_1 = 0$ соответствуют стабильным, а $\varphi_2 = \pm \frac{\pi}{3}$, $\mu_2 = 3,40 \text{ Д}$ — метастабильным состояниям. С повышением температуры концентрация f_2 метастабильных состояний увеличивается по сравнению с концентрацией f_1 стабильных ($f_1 + f_2 = 1$):

$$\frac{f_2}{f_1} = \exp\left(-\frac{\Delta W_{12}}{kT}\right), \quad (3.46)$$

где ΔW_{12} — разность энергий молекулы в этих состояниях.

С учетом (3.46) и выражения молекулярной поляризации смеси

$$\Pi = f_1 \Pi_1 + f_2 \Pi_2 = \frac{N_A (f_1 \mu_1^2 + f_2 \mu_2^2)}{9\varepsilon_0 kT} = \frac{\mu_{\text{эф}}^2 N_A}{9\varepsilon_0 kT},$$

где $\mu_{\text{эф}} = \mu_2 \sqrt{f_2}$, получаем соотношение, характеризующее температурную зависимость эффективного среднего дипольного момента:

$$\mu_{\text{эф}}^2 = \frac{\mu_2^2}{\exp\left(\frac{\Delta W_{12}}{kT}\right) + 1}.$$

С помощью этого соотношения, получив экспериментально зависимость $\Pi = f(T)$, можно вычислить энергию активации (для дихлорэтана $\Delta W_{12} \approx 1,0 \text{ ккал/моль} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$).

Теоретический расчет поляризуемости и дипольных моментов. Успехи современной квантовой механики в ряде случаев позволяют рассчитывать поляризуемость и дипольные моменты атомов, ионов, молекул теоретически. При квантовомеханическом анализе поляризации среднее значение проекции дипольного момента молекулы на направление поля E вычисляется с

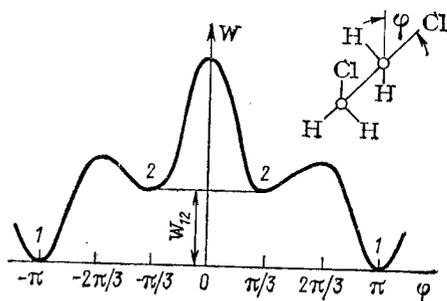


Рис. 68. Зависимость потенциальной энергии от угла поворота в молекуле дихлорэтана.

помощью теории возмущений и квантовой статистики. В уравнении Шредингера $(\hat{H}_0 - m_z E)\psi = W\psi$ роль возмущения играет потенциальная энергия $-m_z E$. Здесь ψ — волновая функция для электронов в атоме (молекуле); W — полная энергия; \hat{H}_0 — гамильтониан атома (молекулы) при отсутствии электрического поля.

Применяя теорию возмущений, получаем выражение полной энергии в виде ряда по степеням E :

$$W = W_n^0 - E(n|m_z|n) + E^2 \sum_{n'}' \frac{|(n'|m_z|n)|^2}{W_n^0 - W_{n'}^0} + \dots, \quad (3.47)$$

где $(n|m_z|n) = \int \psi_n^{0*} m_z \psi_n^0 dv$ — диагональный, а $(n'|m_z|n)$ — недиагональный матричные элементы дипольного момента m_z ; величины с верхним индексом «0» относятся к решению невозмущенного уравнения Шредингера $\hat{H}_0 \psi_n^0 = W_n^0 \psi_n^0$.

Дифференцируя (3.47) по E , для проекции дипольного момента атома (молекулы) в n -м квантовом состоянии имеем

$$(m_z)_n = -\frac{dW}{dE} = (n|m_z|n) + (n|\alpha|n)E + \dots, \quad (3.48)$$

где $(n|\alpha|n) = \frac{2}{\hbar} \sum_{n'}' \frac{|(n'|m_z|n)|^2}{\omega_{n'n}}$ — матричный элемент поляризуемости молекулы в n -м состоянии; $\omega_{n'n} = (W_{n'}^0 - W_n^0)/\hbar$ — частота перехода между состояниями n' и n .

Выражение (3.48) аналогично классическому определению дипольного момента молекулы: первое слагаемое $(n|m_z|n)$ соответствует перманентному дипольному моменту μ , а второе $(n|\alpha|n)E$ — индуцированному αE . Однако в отличие от классического описания квантовомеханический анализ открывает путь к вычислению значений μ и α , если известны волновые функции ψ_n^0 и энергии W_n^0 невозмущенного состояния молекулы.

Уравнение Шредингера точно решается для водородоподобного атома, в котором потенциальная энергия электрона в поле ядра равна $\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Выражение для энергии W в рамках теории возмущений с точностью до квадратичных по E членов имеет вид

$$W = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2n^2} + \frac{3\hbar^2E(n_\xi - n_\eta)n}{2meZ} - \frac{\hbar^6 E^2 n^4 [17n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9n_m^2 + 19]}{16m^3 Z^4 e^6}, \quad (3.49)$$

где $n = n_\xi + n_\eta + n_m + 1$ — главное квантовое число; n_ξ, n_η — параболические и n_m — угловое квантовые числа.

В выражении (3.49) первое слагаемое характеризует оптические термы атома водорода при отсутствии поля E , второе —

линейный Штарк-эффект, третье — квадратичный Штарк-эффект (расщепление линий в оптическом спектре под действием поля). Дифференцируя соотношение (3.49) дважды по E , находим

$$\alpha_n = -\frac{d^2W}{dE^2} = \frac{\hbar^6 n^4 [17n^2 - 3(n_\xi - n_\eta)^2 - 9n_m^2 + 19]}{8m^3 Z^4 e^6}.$$

При невысокой температуре подавляющая часть атомов водорода находится в самом низшем энергетическом состоянии: $n = 1$, $n_\xi = n_\eta = n_m = 0$, т. е. для водорода ($Z = 1$)

$$\alpha = \frac{9\hbar^6}{2m^3 e^6} = \frac{9a_0^3}{2} \approx 0,663 \text{ \AA}^3,$$

где $a_0 = \hbar^2 / (me^2)$ — радиус орбиты Бора.

Этот результат соответствует экспериментальным данным, полученным методом молекулярных пучков, однако, отличается от результатов классического расчета поляризуемости для планетарной модели атома водорода (электрон движется по круговой орбите радиусом a_0 вокруг ядра), согласно которому $\alpha_{\text{кл}} = a_0^3$. Различие между результатами классического и квантовомеханического расчета обусловлено тем, что в действительности электрон движется не по орбите Бора, а «размазан» в пространстве (рис. 69).

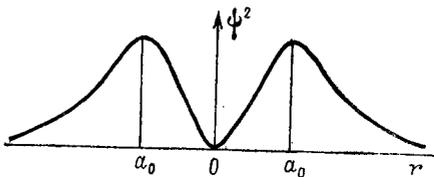


Рис. 69. Радиальное распределение электронной плотности в атомах водорода

Электронная плотность отлична от нуля при $r > a_0$. Эта часть электронного облака дает большой вклад в поляризуемость.

Более сложные атомы и молекулы представляют собой системы многих тел, поэтому уравнение Шредингера можно решить только приближенными методами. В этом случае сопоставление расчетных и экспериментальных значений поляризуемости может служить одним из способов проверки правильности применяемых приближенных методов. Например, в 1961 г. К. Шварц с помощью ЭВМ получил расчетное значение поляризуемости атома гелия $\alpha_{\text{He}} = 0,2050 \pm 0,0001 \text{ \AA}^3$, а экспериментальное значение, по данным А. Далгарно и А. Кингстона, составляет $\alpha_{\text{He}} = 0,2051 \text{ \AA}^3$. Совпадение этих значений подтверждает правильность использованных в данном случае приближенных методов квантовомеханического расчета.

Итак, в случае неполярных диэлектриков поляризуемость атомов, молекул может быть определена по молекулярной поляризации $\Pi = \frac{(e-1)M}{(e+2)d}$. По молекулярной поляризации могут быть получены также поляризуемость α и дипольный момент μ полярных молекул в случае газообразных диэлектриков и

разбавленных растворов полярных веществ в неполярных жидкостях. Теоретическая оценка поляризуемости на основе решения уравнения Шредингера выполняется точными методами для атома водорода и приближенными — для других атомов и молекул. В случае более сложных молекул существенное значение приобретают правила аддитивности рефракций и дипольных моментов.

§ 6. РЕЗОНАНСНАЯ И РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Типы диэлектриков. Существует три характерных типа диэлектриков:

а) неполярные вещества с гомополярными связями в молекулах;

б) неполярные вещества с преобладанием ионного типа связи между атомами;

в) полярные вещества, молекулы которых имеют группы, обладающие постоянным дипольным моментом.

В диэлектриках, принадлежащих к первому типу, значение диэлектрической проницаемости ϵ' вплоть до ультрафиолетовой (УФ) области спектра почти не зависит от частоты. Значения статической ϵ_s и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрической проницаемости близки и приближенно равны квадрату показателя преломления: $\epsilon_s \approx \epsilon_\infty \approx \nu^2$. Во всем интервале частот практически отсутствует поглощение электромагнитной энергии, т. е. $\epsilon'' = 0$. Однако в УФ-области спектра наблюдается характерное изменение (дисперсия) диэлектрической проницаемости, сопровождаемое поглощением энергии (максимум ϵ''): зависимости $\epsilon' = f(\omega)$ и $\epsilon'' = f(\omega)$ в этом случае относятся к резонансной поляризации, при которой дисперсионная частота, соответствующая максимуму ϵ'' , не зависит от температуры. Поляризация в этих диэлектриках обусловлена смещением электронных оболочек относительно ядер, и дисперсионная частота, находящаяся в УФ-области, определяется частотами электронных переходов с одной орбиты на другую.

В диэлектриках, относящихся ко второму типу, наблюдаются дисперсия диэлектрической проницаемости и поглощение энергии резонансного типа в инфракрасной (ИК) области спектра ($f = 10^{12} \div 10^{13}$ Гц). При этом $\epsilon_s > \epsilon_\infty \approx \nu^2$. Например, для кристалла NaCl $\epsilon_s = 5,77$, $\epsilon_\infty \approx \nu^2 = 2,32$. В этих диэлектриках наряду с электронной имеется ионная составляющая поляризации, непосредственно связанная с движением (колебаниями) ионов в молекулах или кристаллах.

В диэлектриках третьего типа различие между значениями ϵ_s и $\epsilon_\infty = \nu^2$ может быть весьма существенным. В этом случае в области радиочастот отмечаются релаксационная поляризация и потери: с возрастанием частоты значение ϵ' уменьшается, а

значение ϵ'' проходит через максимум, положение которого зависит от температуры. Ширина максимума релаксационной поляризации значительно больше, чем в случае резонансной.

Резонансная дисперсия и абсорбция. Форма линий, характеризующих зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ при резонансной дисперсии и абсорбции, может быть удовлетворительно описана на основе простой классической модели Друде — Лорентца. Согласно этой модели заряженная частица с массой m и зарядом e , способная смещаться в электрическом поле, представляется в виде гармонического осциллятора с затуханием. Уравнение движения частицы вдоль оси x в переменном электрическом поле $E = E_m \exp(i\omega t)$ имеет вид

$$m\ddot{x} + f\dot{x} + \kappa x = eE_m \exp(i\omega t), \quad (3.50)$$

где κ — коэффициент квазиупругой силы; f — коэффициент силы трения, учитывающий рассеяние энергии движущейся частицы, вызванное ее взаимодействием с частицами окружения.

Решая (3.50) для стационарного периодического режима, получаем

$$x = \frac{eE_m \exp(i\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega f}, \quad (3.51)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\kappa/m}$ — резонансная частота колебаний осциллятора.

Для газообразных диэлектриков ($E_d \approx E$) из (3.51) следует

$$\epsilon_0(\dot{\epsilon} - 1) = \frac{P}{E} = \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega f},$$

где $P = nex$ и n — концентрация частиц.

Вычислим теперь вещественную ϵ' и коэффициент при мнимой части ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости $\dot{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$:

$$\epsilon_0(\epsilon' - 1) = \frac{ne^2 m (\omega_0^2 - \omega^2)}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 f^2}, \quad \epsilon_0 \epsilon'' = \frac{ne^2 \omega f}{m^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 f^2}.$$

Эти зависимости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ представлены на рис. 70. Пунктирной линией изображена зависимость $\epsilon' - 1 = f(\omega)$ при

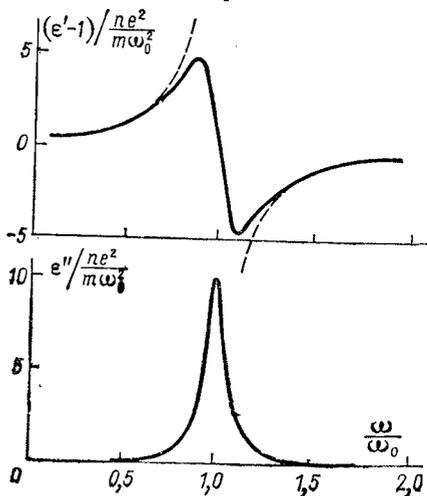


Рис. 70. Зависимость ϵ' и ϵ'' от частоты при резонансной дисперсии и абсорбции.

отсутствии затухания ($f = 0$):

$$\epsilon_0(\epsilon' - 1) = \frac{ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (3.52)$$

Согласно (3.52) в области резонанса (при $\omega \rightarrow \omega_0$) частотная зависимость диэлектрической проницаемости имеет разрыв $\epsilon(\omega_0) \rightarrow \pm \infty$. При учете затухания ($f \neq 0$) в области резонанса вместо разрыва отмечается переход от положительных значений $\epsilon' - 1$ к отрицательным, а фактор потерь проходит через максимум, ширина которого возрастает с увеличением f (рис. 70).

Анализ ИК-спектров щелочно-галогидных кристаллов. Резонансная дисперсия и поляризация наблюдаются в области ИК-спектра для ионной составляющей и в области УФ-спектра

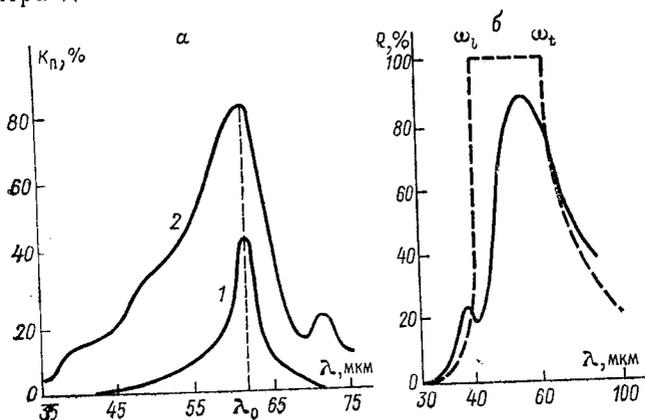


Рис. 71. Зависимость K_p и R от λ для кристаллов NaCl разной толщины (сплошная линия — экспериментальные данные, пунктирная — расчетные).

для электронной. Приведенные формулы (3.50) — (3.52) и их модификации успешно используются для анализа экспериментальных данных. Например, модель Друде — Лорентца применима для описания диэлектрической дисперсии и абсорбции щелочно-галогидных кристаллов в ИК-области спектра. Дисперсионная частота ω_0 может быть определена по положению мак-

Таблица 7

Параметр	LiF	NaF	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr
$\omega_0 \cdot 10^{-13}, \text{с}^{-1}$	5,78	4,64	3,09	2,52	2,20	2,67	2,13
ϵ_s	6,0	5,62	5,99	6,60	4,68	4,78	4,78
ϵ_∞	1,92	1,74	2,25	2,62	2,91	2,13	2,33

сумма коэффициента поглощения K_n этих кристаллов в ИК-области (рис. 71). Значения ω_0 , ϵ_s , ϵ_∞ для ряда кристаллов приведены в табл. 7.

Помимо спектров поглощения в ИК-области исследуются спектры отражения, т. е. зависимость коэффициента отражения R от частоты. Согласно формулам Френеля при нормальном падении луча $R = \left| \frac{\hat{\nu} - 1}{\hat{\nu} + 1} \right|^2$, где $\hat{\nu} = \sqrt{\hat{\epsilon}}$ — комплексный показатель преломления.

Для кристаллов формула резонансной дисперсии без потерь может быть записана в виде

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2}. \quad (3.53)$$

Согласно (3.53) в интервале от ω_0 до $\omega_l = \omega_0 \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_\infty}$ диэлектрическая проницаемость $\epsilon < 0$. Следовательно, в этом интервале частот показатель преломления чисто мнимый и $R = 1$: на основании формулы (3.53) полоса полного отражения должна быть расположена в интервале $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_l$. На самом деле, хотя полоса интенсивного отражения действительно находится в этом интервале, всегда имеем $R < 1$. Это обусловлено поглощением энергии, поэтому

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_0^2 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega f}.$$

Зависимости коэффициента отражения R и составляющих комплексного показателя преломления $\hat{\nu} = \nu(1 - ik) = \sqrt{\hat{\epsilon}}$ от длины волны λ , построенные с учетом поглощения, согласуются с экспериментальными данными для NaCl при $f/\omega_0 = 0,045$ (рис. 71).

Дисперсионные формулы. Вдали от резонансной частоты ω_0 фактор потерь $\epsilon'' \approx 0$, однако остается заметной зависимость показателя преломления от длины волны. Эта зависимость описывается дисперсионными формулами, представляющими собой преобразованное в той или иной форме выражение (3.52) для показателя преломления $\nu = \sqrt{\epsilon}$. Известны, например, дисперсионные формулы Коши

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots,$$

Зельмейера

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

и Кеттелера — Гельмгольца

$$\nu^2 = \nu_\infty^2 + \frac{B_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{B_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

С помощью дисперсионных формул можно определить ϵ_∞ , т. е. квадрат показателя преломления ν_∞^2 при экстраполяции на

бесконечную длину волны (нулевую частоту). Кроме того, сравнивая эти формулы с экспериментальными данными, можно выделить слагаемые, характеризующие электронную и атомную (ионную) поляризацию.

Переходные процессы при резонансной и релаксационной поляризации. При внезапном включении постоянного поля E движение заряженных частиц описывается уравнением

$$m\ddot{x} + f\dot{x} + \kappa x = eE, \quad (3.54)$$

которое позволяет проанализировать процесс установления резонансной поляризации. Решая уравнение (3.54), можно получить зависимость поляризованности от времени в виде, изображенном на рис. 72: происходит затухание колебаний поляризованности P относительно стационарного значения $P_s = ne^2E/\kappa$. Чем больше затухание, характеризуемое коэффициентом f , тем быстрее устанавливается стационарное значение $P = P_s$.

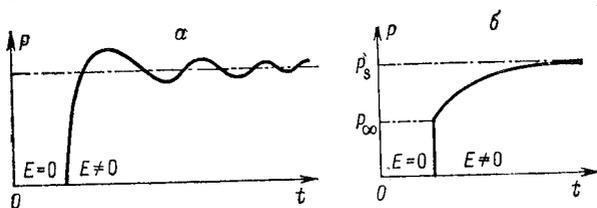


Рис. 72. Установление резонансной (а) и релаксационной (б) поляризации при внезапном увеличении поля от $E=0$ (при $t < 0$) до $E = \text{const}$ (при $t > 0$).

В пределе при очень большом значении f наблюдается аperiодический процесс установления P (рис. 72). В этом случае первым слагаемым в уравнении (3.54) можно пренебречь, и тогда получаем уравнение для установления релаксационной поляризации

$$f\dot{x} + \kappa x = eE, \quad (3.55)$$

откуда следует

$$P = P_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right],$$

где $P_s = \frac{ne^2E}{\kappa}$, $\tau = \frac{f}{\kappa}$ — время релаксации.

Релаксационная поляризация характерна для полярных диэлектриков, в которых стационарное распределение диполей по углам, соответствующее заданной величине E , устанавливается постепенно, в результате вращательно-диффузионного вращения молекул или дипольных групп. Этот диффузионный процесс определяется двумя факторами — ориентацией диполей в направлении электрического поля и дезориентирующим действием теплового движения.

Анализ релаксационной поляризации и потерь в переменном электрическом поле проводится с учетом зависимости поляризации от времени при внезапном изменении поля и на основе принципа суперпозиции.

Релаксационная поляризация и потери. В соответствии с принципом суперпозиции каждое изменение напряженности поля ΔE_i вызывает независимое изменение поляризованности ΔP_i , а для определения суммарных значений $E(t)$, $P(t)$ все приращения следует алгебраически сложить. При произвольной зависимости поля от времени можно представить $E(t)$ и индукцию $D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t)$ в виде интегралов

$$E(t) = \int_{-\infty}^{u=t} \frac{dE}{du} du, \quad D(t) = \int_{-\infty}^{u=t} \frac{dD}{du} du,$$

где интегрирование проводится по всему интервалу времени u от $u = -\infty$ до данного момента времени t .

Установление поляризации со временем t , если в момент u создано поле E , в общем виде можно охарактеризовать выражением

$$P(t) = P_{\infty} + (P_s - P_{\infty})[1 - \varphi(t - u)], \quad (3.56)$$

где $P_{\infty} = \epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1)E$ — практически мгновенно устанавливающаяся составляющая поляризованности, связанная с упругой поляризуемостью — смещением ионов и электронных оболочек атомов; $P_s - P_{\infty} = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})E$ — релаксационная составляющая поляризованности; $\varphi(t - u)$ — функция последдействия.

С учетом соотношения (3.56) производную $\frac{dD}{du} = \epsilon_0 \frac{dE}{du} + \frac{dP}{du}$ можно представить в виде

$$\frac{dD}{du} = \epsilon_0 \epsilon_{\infty} \frac{dE}{du} + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})[1 - \varphi(t - u)] \frac{dE}{du}.$$

Интегрируя это выражение по частям, находим

$$\frac{D(t)}{\epsilon_0} = \epsilon_{\infty} E(t) + \int_{-\infty}^t \alpha(t - u) E(u) du, \quad (3.57)$$

где $\alpha(t - u) = -(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\varphi'(t - u)$ — функция спадания.

Выражение (3.57) определяет функцию $D(t)$ при любой форме зависимости $E(t)$. Функция $\alpha(t)$ является характеристикой диэлектрика и в конечном счете показывает, как изменяется поляризованность диэлектрика при внезапном создании (или уничтожении) поля.

Для синусоидально изменяющегося со временем поля $\dot{E}(t) = E_m \exp(i\omega t)$, введя новую переменную $x = t - u$, из выражения (3.57) получаем

$$\dot{D}(t) = \epsilon_0 \dot{E}(t) = \epsilon_0 \dot{E}(t) [\epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(x) \exp(-i\omega x) dx].$$

Следовательно, комплексная диэлектрическая проницаемость

$$\dot{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(x) \exp(-i\omega x) dx. \quad (3.58)$$

Выделяя вещественную и мнимую части, находим

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(x) \cos \omega x dx,$$

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha(x) \sin \omega x dx.$$

Функции $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ не могут быть независимыми, поскольку они определяются одной и той же функцией спадаания $\alpha(t)$. С помощью преобразования Фурье может быть показано, что

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon''(\mu) \mu d\mu}{\mu^2 - \omega^2},$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\epsilon'(\mu) - \epsilon_{\infty}] \omega d\mu}{\omega^2 - \mu^2},$$

где μ — переменная интегрирования, имеющая размерность частоты ω .

Такого типа выражения широко применяются в оптике и называются соотношениями Крамерса — Кронига.

Теория потерь Дебая. Характер зависимости $\dot{\epsilon}(\omega)$ определяется видом функции $\alpha(t)$. В простейшем случае, когда установление релаксационной поляризации со временем описывается выражением (3.55), функция последствия $\varphi(t) = \exp(-\frac{t}{\tau})$, а функция спадаания

$$\alpha(t) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3.59)$$

Подставляя соотношение (3.59) в выражение (3.58), получаем

$$\dot{\epsilon}(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.60)$$

откуда следует

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \epsilon''(\omega) &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \operatorname{tg} \delta(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_{\infty} + \omega^2\tau^2}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Выражения (3.60), (3.61) представляют собой формулы теории потерь Дебая, которая характеризует релаксационную поляризацию и потери в диэлектриках с одним временем релаксации τ .

Зависимость $P(t) = P_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$, лежащая в основе теории потерь Дебая, может быть выведена на примере двух

простейших молекулярных моделей, характеризующих установление релаксационной поляризации, — модели перехода заряженных частиц в диэлектрике от одного положения равновесия к другому через потенциальный барьер U в процессе тепловых колебаний и модели установления ориентации диполей в вязкой полярной жидкости. В первом случае время релаксации определяется высотой потенциального барьера U , и его зависимость от температуры характеризуется выражением

$$\tau = \frac{\pi}{\omega_0} \exp\left(\frac{U}{kT}\right),$$

где ω_0 — круговая частота колебаний заряженной частицы в положении равновесия. Во втором случае время релаксации пропорционально вязкости жидкости, т. е. также экспоненциально зависит от температуры. Это утверждение о зависимости вре-

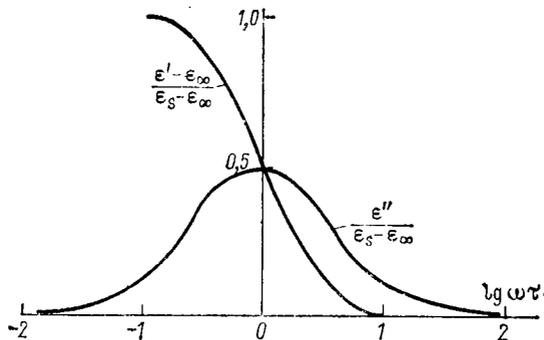


Рис. 73. Зависимость ϵ' и ϵ'' от частоты и времени релаксации по теории потерь Дебая.

мени релаксации τ от температуры T подтверждается в основном экспериментальными данными.

Согласно теории потерь Дебая для всех диэлектриков зависимости функций $\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ и $\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ от $\lg \omega\tau$ должны иметь одинаковую форму (рис. 73), а зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ характеризуется полуокружностью, опирающейся, как на диаметр, на отрезок $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ по оси абсцисс (рис. 74). Нанося экспериментальные точки на рис. 74, в каждом конкретном случае можно убедиться, справедлива ли теория потерь Дебая для данного диэлектрика.

Как видно из рис. 73, максимум ϵ'' находится при значении $\lg \omega_m\tau = 0$, т. е. $\tau = 1/\omega_m$. Таким образом, по положению максимума ϵ'' на графике $\epsilon'' = f(\omega)$ можно определить время релаксации τ . Если при данной частоте ω исследуется зависимость ϵ' , ϵ'' от температуры, то в результате резкой экспоненциальной зависимости $\tau = f(T)$ кривые $\epsilon'' = f(T)$ также имеют максимум

при температуре T_m , при которой выполняется условие $\tau = 1/\omega$. Этой области температуры соответствует и область дисперсии ϵ' : с увеличением температуры ϵ' возрастает от ϵ_∞ до ϵ_s , а затем несколько уменьшается, поскольку ϵ_s тоже зависит от температуры (ориентационная поляризуемость $\alpha_{op} = \frac{\mu^2}{3kT}$, и поэтому ϵ_s уменьшается с ростом T).

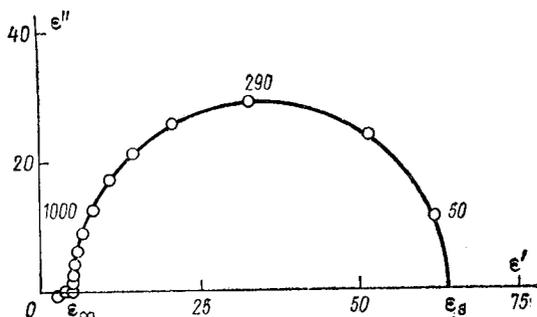


Рис. 74. Круговая диаграмма по Дебаю для n -процесса при $t = 140^\circ\text{C}$. Числа у точек — частота в герцах.

Величина $\text{tg } \delta$ также проходит через максимум, однако $\omega_m \text{tg } \delta$ отличается от $\omega_m \epsilon''$. Действительно, из условия $\frac{\partial \text{tg } \delta}{\partial \omega} = 0$ по формулам теории потерь Дебая получаем

$$\omega_m \text{tg } \delta = \frac{\sqrt{\epsilon_s \epsilon_\infty}}{\tau}, \quad \text{tg } \delta_m = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2 \sqrt{\epsilon_s \epsilon_\infty}}.$$

Распределение по времени релаксации. Не во всех случаях, однако, экспериментальные данные согласуются с результатами теории потерь Дебая. Максимум $\epsilon'' = f(\omega)$ часто оказывается более широким, а значение ϵ''_m меньше значения $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$, предсказываемого теорией. Соответственно при построении зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ точки не ложатся на полуокружность, опирающуюся, как на диаметр, на отрезок $\epsilon_s - \epsilon_\infty$. Обычно такое несоответствие объясняют предположением, что в диэлектрике существует несколько групп дипольных частиц, которые различаются как вкладом, вносимым в релаксационную поляризацию, так и временем релаксации τ . Предполагая непрерывное распределение диполей по временам релаксации, выражение для вклада в величину $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ от дипольных групп, для которых время релаксации находится в пределах от τ до $\tau + d\tau$, можно записать в следующем виде:

$$d(\epsilon_s - \epsilon_\infty) = y(\tau) d\tau,$$

где $y(\tau) = \frac{d(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{d\tau}$ — функция распределения по времени релаксации.

С учетом распределения по времени релаксации частотные зависимости ϵ' и ϵ'' выражаются соотношениями

$$\begin{aligned} \epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty &= \int_0^\infty \frac{y(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \epsilon''(\omega) &= \int_0^\infty \frac{y(\tau) \omega \tau d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Эти соотношения заменяют выражения теории потерь Дебая для случая, когда имеет место распределение по времени релаксации, описываемое функцией $y(\tau)$.

При обработке экспериментальных данных обычно исходят из тех или иных предположений о виде функции распределения

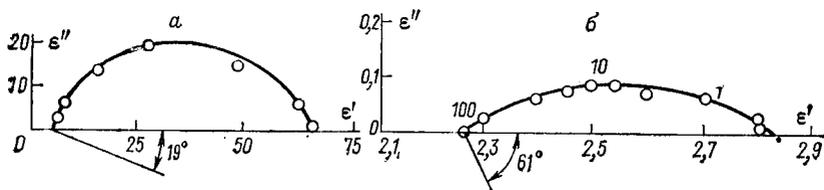


Рис. 75. Диаграммы братьев Коул для глицерина при $t = 50^\circ\text{C}$ (а) и для трансформаторного масла при $t = 0^\circ\text{C}$ (б). Числа у точек — частота в мегагерцах.

$y(\tau)$ или характере зависимости $\epsilon''(\omega)$. В настоящее время широко используется метод братьев Коул. Для многих веществ зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ имеет вид дуги окружности, опирающейся на отрезок $\epsilon_s - \epsilon_\infty$, а радиус окружности, проведенный в точку ϵ_s или ϵ_∞ , составляет с осью абсцисс угол $\beta\pi/2$ (рис. 75). Зависимость $\epsilon''(\omega)$ в этом случае может быть записана в виде

$$\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\beta}},$$

где τ_0 — среднее время релаксации; β — параметр, характеризующий распределение по времени релаксации.

Простую функцию $y(\tau)$ можно получить, если предположить, что число релаксаторов равномерно распределяется по высоте потенциального барьера U в некотором интервале от U_0 до $U_0 + u_0$. В этом случае $y(\tau) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{kT}{u_0\tau}$ в интервале $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ и $y(\tau) = 0$ вне этого интервала. Здесь $\tau_1 = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0}{kT}\right)$,

$\tau_2 = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 + u_0}{kT}\right)$. После подстановки $y(\tau)$ в соотношения (3.62) и интегрирования получаем

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 - \frac{kT}{2u_0} \ln \frac{1 + \omega^2 \tau_2^2}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \right],$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{kT}{u_0} \left[\arctg(\omega \tau_2) - \arctg(\omega \tau_1) \right].$$

Зависимости $\varepsilon''(\omega)$, построенные по этим формулам при разных отношениях τ_1/τ_2 , представлены на рис. 76. С ростом τ_1/τ_2

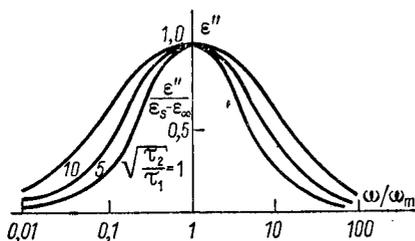


Рис. 76. Зависимость $\varepsilon'' = f(\omega)$ при равномерном распределении релаксаторов по высоте потенциального барьера в пределах $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$.

ширина максимума ε'' увеличивается, а высота его уменьшается. Это качественно соответствует наблюдаемым на опыте отклонениям от теории потерь Дебая.

§ 7. ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В ДИЭЛЕКТРИКАХ С РАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ

Зависимость диэлектрических свойств от строения вещества в газообразном и жидком состоянии. Характер температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\hat{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon''$ определяется природой диэлектрика, поэтому исследование их иногда называют диэлектрической спектроскопией. Наиболее прост анализ результатов таких исследований в случае газообразных диэлектриков, когда действующее поле приблизительно равно среднему макроскопическому ($E_d \approx E$) и диэлектрическая проницаемость ε непосредственно связана с поляризуемостью и дипольным моментом молекул соотношением Клаузиуса — Моссотти — Дебая.

Таким образом, по результатам измерения диэлектрической проницаемости, как уже указывалось в данном параграфе, можно определять поляризуемость и дипольный момент молекул. Диэлектрические потери, как правило, не обнаруживаются. Исключение составляют резонансные потери в ИК- и УФ-диапазонах (вращательные, колебательные спектры и спектры, связанные с электронными переходами).

В случае жидких диэлектриков уравнение Клаузиуса — Моссотти справедливо только для неполярных веществ, когда $\mu = 0$ и $\varepsilon = v^2$. Поляризуемость молекул, как и в случае газообразных

диэлектриков, определяют по результатам исследования диэлектрической проницаемости или показателя преломления. Исследование вращательных, колебательных и электронных спектров дает представление о строении и структуре молекул.

Для полярных жидкостей формула Клаузиуса — Моссотти — Дебая неприменима. Связь между поляризуемостью, дипольным моментом молекул и диэлектрической проницаемостью во многих случаях описывается формулой Онзагера. Однако теория Онзагера неприменима для ряда жидкостей (вода, спирты и другие ассоциирующиеся жидкости). В таких случаях приходится пользоваться статистической теорией поляризации, которая не устанавливает простой связи между диэлектрической проницаемостью и характеристиками молекул.

На температурно-частотной зависимости ϵ для полярных жидкостей обнаруживается характерная область релаксационной поляризации и потерь. Для некоторых жидкостей зависимость $\epsilon'' = f(\epsilon')$ имеет вид полуокружности, т. е. применима теория потерь Дебая, а время релаксации оказывается пропорциональным вязкости жидкости. Однако во многих случаях существует распределение по времени релаксации, и экспериментальные данные могут быть описаны диаграммами братьев Коул либо еще более сложными функциями.

Диэлектрические свойства ионных кристаллов. Более подробно следует остановиться на анализе особенностей поляризации и потерь в твердых диэлектриках. В случае ионных кристаллов электронная поляризуемость ионов в результате их взаимодействия может существенно отличаться от электронной поляризуемости ионов в свободном состоянии. Например, Дж. Тессманом, А. Каном и У. Шоккли был выполнен подробный анализ данных, характеризующих показатель преломления для 20 щелочно-галлоидных кристаллов. Ими было установлено, что формула Лорентц — Лоренца является приближенной, и методом наименьших квадратов были рассчитаны средние значения поляризуемости ионов. Оказалось, что поляризуемость катионов в кристаллах, как правило, больше, а анионов меньше, чем в свободном состоянии (табл. 8).

Таблица 8

Поляризуемость ионов, \AA^3	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\alpha_{\text{кр}}$ по Тессману, Кану, Шоккли . . .	0,029	0,41	1,33	1,98	3,34	0,64	2,96	4,16	6,43
$\alpha_{\text{св}}$ по Паулингу . . .	0,029	0,179	0,83	1,40	2,42	1,04	3,66	4,77	7,10

Причины различия поляризуемости ионов α в свободном состоянии и в кристалле были исследованы А. Руффом на основе приближенного квантовомеханического анализа. Им выведены

соотношения, позволившие вычислить поляризуемость ионов в кристалле, и теоретически обоснованы наблюдаемые изменения поляризуемости ионов в результате их взаимного влияния в кристалле.

Диэлектрические свойства кристаллов существенно зависят от динамики решетки. Движение ионов в решетке происходит согласованно, и его можно представить в виде совокупности нормальных колебаний. В каждом нормальном колебании все ионы движутся с одинаковой частотой, однако амплитуды смещений разных типов ионов различны. В кристаллах, содержащих разноименно заряженные ионы, различаются акустические и оптические ветви нормальных колебаний. При акустических колебаниях фазы соседних ионов близки, а в случае оптических

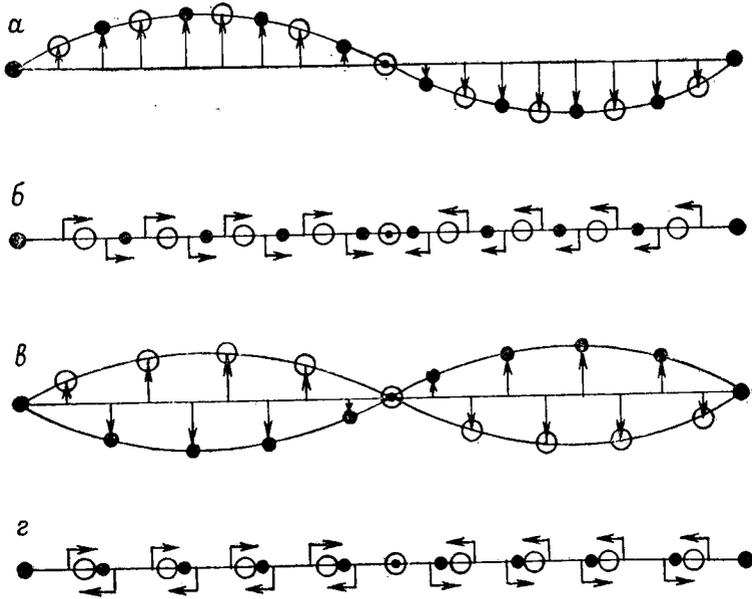


Рис. 77. Продольные (б, г) и поперечные (а, в) оптические (в, г) и акустические (а, б) колебания решетки для одномерной модели.

разноименно заряженные ионы движутся в противофазе. Частота акустических колебаний убывает с уменьшением волнового вектора $k = 2\pi/\lambda$ (с возрастанием длины волны λ) и стремится к нулю при $k \rightarrow 0$. Частота оптических колебаний значительно больше, чем акустических, и возрастает с убыванием k , стремясь к определенному значению при $k \rightarrow 0$. Различают продольные и поперечные колебания решетки: в первом случае направления движения ионов и распространения волны совпадают, во втором они взаимно перпендикулярны (рис. 77).

Акустические колебания решетки обуславливают тепловые и механические свойства кристаллов, а оптические — поляриза-

ционные явления, поскольку при смещении ионов в противофазе возникает значительный дипольный момент. Длинноволновые поперечные оптические колебания, взаимодействующие с инфракрасным электромагнитным излучением, определяют форму инфракрасных спектров отражения и поглощения. Длинноволновые продольные оптические колебания играют значительную роль в процессе рассеяния электронов (рассеяние на квантах колебаний — фононах). Расчет диэлектрической проницаемости ионных кристаллов тесно связан с анализом оптических колебаний решетки и инфракрасных спектров кристалла.

При продольных и поперечных оптических колебаниях в диэлектрике распространяются волны поляризации, причем в первом случае дипольные моменты направлены параллельно распространению волн, а во втором — перпендикулярно ему. Этому различию соответствует и разница значений среднего макроскопического поля. Согласно электростатическому расчету для поперечных волн $\mathbf{E} = 0$, т. е. $\mathbf{D} = \mathbf{P}$, тогда как для продольных $\mathbf{E} = -\mathbf{P}/\epsilon_0$, или $\mathbf{D} = 0$.

Уравнения колебаний ионов в бинарных ионных кристаллах и выражение поляризованности согласно модели точечных поляризуемых ионов (М. Борна и К. Хуана) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} M_+ \ddot{\mathbf{x}}_+ &= -\kappa(\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_-) + Ze\mathbf{E}_d, \\ M_- \ddot{\mathbf{x}}_- &= \kappa(\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_-) - Ze\mathbf{E}_d, \\ \mathbf{P} &= [Ze(\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_-) + (\alpha_+ + \alpha_-)\mathbf{E}_d]/V_{\text{я}}, \end{aligned} \quad (3.63)$$

где $\pm Ze$ — заряд; M_{\pm} — масса; α_{\pm} — электронная поляризуемость ионов; κ — коэффициент квазиупругой силы; $V_{\text{я}}$ — объем, приходящийся на пару ионов (объем ячейки); $\mathbf{E}_d = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$ — действующее поле Лорентца (для кристаллов кубической симметрии). Вводя обозначения $\mathbf{w} = \sqrt{\frac{\bar{M}}{V_{\text{я}}}}(\mathbf{x}_+ - \mathbf{x}_-)$, $\bar{M} = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$, из выражения (3.63) получаем феноменологические уравнения

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{w}} &= b_{11}\mathbf{w} + b_{12}\mathbf{E}, \\ \mathbf{P} &= b_{21}\mathbf{w} + b_{22}\mathbf{E}, \end{aligned} \quad (3.64)$$

где для модели Борна

$$\begin{aligned} b_{11} &= -\frac{\kappa}{\bar{M}} + \frac{(Ze)^2/(3\epsilon_0 \bar{M} V_{\text{я}})}{1 - (\alpha_+ + \alpha_-)/(3\epsilon_0 V_{\text{я}})}, \\ b_{12} = b_{21} &= \frac{Ze/(\bar{M} V_{\text{я}})^{1/2}}{1 - (\alpha_+ + \alpha_-)/(3\epsilon_0 V_{\text{я}})}, \\ b_{22} &= \frac{(\alpha_+ + \alpha_-)/V_{\text{я}}}{1 - (\alpha_+ + \alpha_-)/(3\epsilon_0 V_{\text{я}})}. \end{aligned}$$

Решая уравнения (3.64) для различных частных случаев, устанавливаем связь коэффициентов b_{ij} с экспериментально определяемыми характеристиками, что позволяет оценивать параметры молекулярной модели:

а) в случае поперечных оптических колебаний $\mathbf{E} = 0$, поэтому $\ddot{\mathbf{w}} = b_{11}\mathbf{w}$, откуда следует $\mathbf{w}_l = \mathbf{w}_{ml} \exp(i\omega_l t)$, и частота поперечных колебаний $\omega_l = \sqrt{-b_{11}}$;

б) в случае продольных оптических колебаний $\mathbf{E} = -\mathbf{P}/\epsilon_0$, поэтому $\ddot{\mathbf{w}} = \left(b_{11} - \frac{b_{12}b_{21}}{b_{22} + \epsilon_0}\right)\mathbf{w}$, откуда следует $\mathbf{w}_l = \mathbf{w}_{ml} \exp(i\omega_l t)$,

и частота продольных колебаний $\omega_l = \sqrt{-b_{11} + \frac{b_{12}b_{21}}{b_{22} + \epsilon_0}}$. Очевидно, что $\omega_l > \omega_i$;

в) в случае вынужденных колебаний в электрическом поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_m \exp(i\omega t)$ поляризованность \mathbf{P} и смещение \mathbf{w} изменяются синусоидально во времени с частотой ω , т. е. $\mathbf{P} = \mathbf{P}_m \exp(i\omega t)$ и $\mathbf{w} = \mathbf{w}_m \exp(i\omega t)$. Подставив в феноменологические уравнения эти выражения и исключив \mathbf{w}_m , найдем

$$\mathbf{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}\right)\mathbf{E}.$$

Поскольку $\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\mathbf{E}$, то зависимость диэлектрической проницаемости от частоты

$$\epsilon_0(\epsilon - 1) = b_{22} + \frac{b_{12}b_{21}}{-b_{11} - \omega^2}$$

соответствует обычной формуле резонансной дисперсии

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - (\omega/\omega_0)^2},$$

где

$$\omega_0 = \sqrt{-b_{11}} = \omega_l, \quad b_{22} = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1), \quad b_{12} = b_{21} = \omega_0 \sqrt{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}.$$

Коэффициенты b_{11} , b_{12} , b_{21} , таким образом, непосредственно зависят от экспериментально определяемых характеристик — дисперсионной частоты ω_0 (оценивается по ИК-спектрам поглощения и отражения), высокочастотной ϵ_∞ и статической ϵ_s диэлектрической проницаемости. Вместе с тем эти же коэффициенты в рамках модели Борна связаны с молекулярными характеристиками — зарядом Ze , поляризуемостью α_\pm , приведенной массой M и объемом элементарной ячейки. Следовательно, нетрудно установить непосредственную связь между молекулярными характеристиками и экспериментально определяемыми величинами. Действительно, в рамках модели Борна из приведенных выражений вытекают соотношения Лиддена — Сакса — Тейлора

$$\left(\frac{\omega_l}{\omega_t}\right)^2 = \frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}$$

и соотношения Сигети

$$(Ze)_{эф} = \frac{3\omega_0}{\epsilon_\infty + 2} \sqrt{\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \bar{M} V_n},$$

$$\beta_{эф} = \frac{3V_n(\epsilon_\infty + 2)}{\bar{M} R_0 \omega_0^2 (\epsilon_s + 2)},$$

где $\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp}$ — сжимаемость; $\beta_{эф}$ и $(Ze)_{эф}$ — расчетные («эф-фективные») значения сжимаемости и заряда иона.

Если модель Борна правильно отражает свойства бинарных ионных кристаллов, то значения отношений $(Ze)_{эф}/(Ze) = S$ и $\beta_{эф}/\beta$ должны быть близки к единице (S — параметр эффективности). Проверка показала, однако, что в большинстве случаев $S < 1$ (варьируется от 0,5 до 1,0 для разных кристаллов), а значение отношения $\beta_{эф}/\beta$ приближается к единице. Такое расхождение свидетельствует о приближенном характере модели точечных поляризуемых ионов. В 1958 г. Б. Диком и А. Оверхаузером была предложена более сложная, оболочечная, модель иона. В оболочечной модели каждый ион представляется в виде остова (ядро и электроны внутренних орбит) и электронной оболочки (электроны внешних орбит), при этом учитываются силы взаимодействия только остовов, только оболочек, остовов и оболочек.

В кристаллах с более сложной структурой действующее поле уже отличается от поля Лорентца. Однако строгая периодичность расположения ионов дает возможность вычислить действующие поля практически для любой кристаллической структуры. Применение современных ЭВМ облегчает решение этой задачи.

Диэлектрические свойства полимеров. Исследование диэлектрических свойств полимеров является одним из наиболее чувствительных методов изучения строения и теплового движения макромолекул.

В результате экспериментального исследования растворов полимеров можно определить дипольный момент полярных макромолекул M . Величина его зависит как от дипольного момента моновзвена μ_0 , так и от особенностей внутримолекулярного движения. При свободном вращении дипольных групп (отсутствие корреляции в расположении дипольных моментов соседних звеньев) каждая из них вносит независимый вклад в ориентационную поляризуемость, поэтому

$$\alpha_{ор} = \frac{Nn\mu_0^2}{3kT} = \frac{NM^2}{3kT},$$

где N — число макромолекул в единице объема; n — число звеньев в макромолекуле; $M = \sqrt{n\mu_0^2}$ — дипольный момент макромолекулы в целом.

Наличие заторможенности внутримолекулярного движения учитывается фактором корреляции g , так что

$$M = \sqrt{ng\mu_0^2} = \sqrt{n\mu_{\text{эф}}^2},$$

т. е. вводится понятие эффективного дипольного момента моновена

$$\mu_{\text{эф}}^2 = g\mu_0^2 = \frac{M^2}{n}.$$

Для полиметилметакрилата $g = 0,55$, для полиметилакрилата $g = 0,68$, для поливинилацетата $g = 0,82$.

Для большинства аморфных полярных полимеров отмечаются две области дисперсии диэлектрической проницаемости и соответственно два релаксационных максимума фактора потерь:

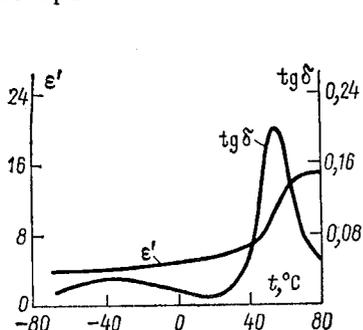


Рис. 78. Зависимость ϵ' и $\text{tg } \delta$ от температуры для полиметилвинилкетона при частоте 1000 Гц.

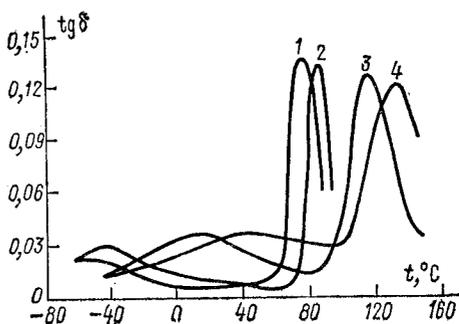


Рис. 79. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для поливинилпропионата при разных частотах.

1—50; 2—800 Гц; 3—50; 4—500 кГц.

а) в области высокоэластического состояния ($T > T_c$) — дипольно-сегментальная релаксация, обусловленная сегментальным тепловым движением макромолекул;

б) в области стеклообразного состояния ($T < T_c$) — дипольно-групповая релаксация, связанная с тепловым движением дипольных групп при неподвижной основной цепи.

Характерные примеры зависимостей ϵ' и $\text{tg } \delta$ от $t^\circ\text{C}$ приведены на рис. 78, 79. Максимум $\text{tg } \delta$ для дипольно-сегментальных потерь уже и выше, чем для дипольно-групповых, а дисперсия диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ в области дипольно-групповой релаксации весьма мала и в некоторых случаях на кривых $\epsilon' = f(T)$ не заметна. Зависимости $\epsilon'' = f(\epsilon')$ для полимерных диэлектриков изображаются дугами окружности. Следовательно, теория потерь Дебая с одним временем релаксации неприменима, и для характеристики распределения по времени релаксации можно воспользоваться соотношением братьев

Коул. Для дипольно-групповых потерь параметр распределения $\beta \approx 0,2 \div 0,3$, для дипольно-сегментальных потерь в аморфных полимерах $\beta \approx 0,7 \div 0,8$.

В случае кристаллизующихся полимеров наблюдаются два или три максимума $\text{tg } \delta$ (рис. 80, 81). Максимумы $\text{tg } \delta$ в неполярных полимерах обусловлены наличием примесных полярных групп, например, групп СО в полиэтилене, которые появляются при изготовлении и обработке этого материала. Их обнаруживают по полосе поглощения на частоте 1720 см^{-1} в ИК-спектре полиэтилена. Релаксационные максимумы $\text{tg } \delta$ для полиэтилена имеют следующую природу (рис. 81): α — низкочастотная релаксация, которая не обнаруживается у закаленного аморфного

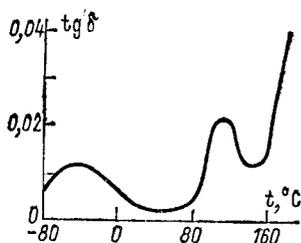


Рис. 80. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для полиэтилен-терефталата при частоте 1000 Гц.

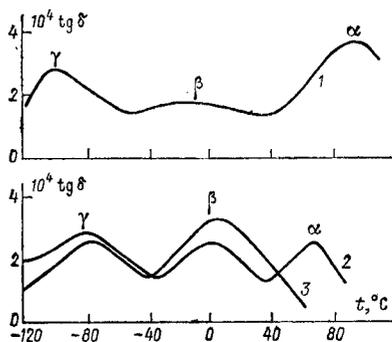


Рис. 81. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для линейного ПЭНД (1), разветвленного ПЭВД (2) и закаленного полиэтилена (3) при частоте 10 кГц.

образца ПЭ, следовательно, относится к процессам в кристаллической фазе; β — среднечастотная релаксация, не наблюдаемая для линейного ПЭНД и обусловленная, следовательно, наличием разветвлений; γ — высокочастотная релаксация, обусловленная, вероятно, дипольно-групповыми потерями в аморфной фазе полиэтилена.

Время релаксации τ , определяемое по положению максимума фактора потерь ($\tau = 1/\omega_m$), уменьшается с ростом температуры. Зависимость $\lg \tau = f(1/T)$ для дипольно-групповой релаксации изображается прямой линией (рис. 82), т. е.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_a}{kT}\right),$$

где $W_a \approx 10\text{--}20$ ккал/моль $= 4,2 \div 8,4 \cdot 10^5$ Дж/моль — энергия активации. В случае дипольно-сегментальной релаксации эта зависимость криволинейна, а в области высоких температур оба релаксационных максимума сближаются вплотную. Для полиэтилена (кристаллизующегося полимера) трем максимумам $\text{tg } \delta$

на графике $\lg \tau = f(1/T)$ соответствуют три прямые линии, а значения энергии активации $W_{a\gamma} = 11$ ккал/моль $= 4,6 \times 10^4$ Дж/моль, $W_{a\beta} = 39$ ккал/моль $= 1,6 \cdot 10^5$ Дж/моль, $W_{a\alpha} = 25$ ккал/моль $= 1,0 \cdot 10^5$ Дж/моль (рис. 83).

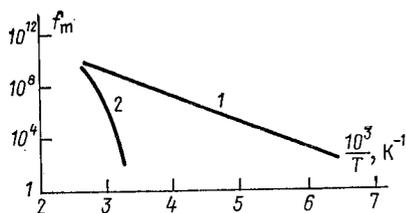


Рис. 82. Зависимость $\lg f_m = f(1/T)$ для дипольно-групповой (1) и дипольно-сегментальной (2) релаксации в полиметилметакрилате.

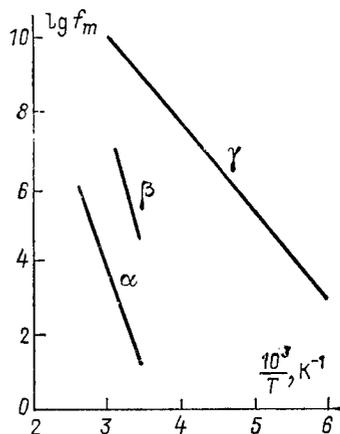


Рис. 83. Зависимость $\lg f_m = f(1/T)$ для полиэтилена.

Величина и положение максимумов $\lg \delta$ в полимерных диэлектриках определяются в первую очередь природой, химическим строением мономерного звена (дипольным моментом, по-

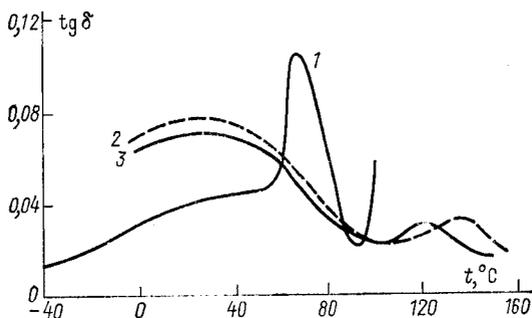


Рис. 84. Зависимость $\lg \delta = f(T)$ для изотактического (1), синдиотактического (2) и атактического (3) полиметилметакрилата.

движностью боковых групп). Если дипольный момент полярной группы жестко связан с основной цепью, то обнаруживаются только дипольно-сегментальные потери (полиортохлорстирол). Стереорегулярность строения молекул полимера оказывает

влияние на характер зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$. Например (рис. 84), для атактического и синдиотактического полиметилметакрилата максимум $\operatorname{tg} \delta$ в области дипольно-групповой релаксации значительно выше, чем в области дипольно-сегментальной. У изотактического полиметилметакрилата эти максимумы смещены и соотношение между ними такое же, как и для других полимеров — выше максимум дипольно-сегментальных потерь.

При растяжении полимера увеличивается время дипольно-сегментальной релаксации (максимумы $\operatorname{tg} \delta$ смещаются в область более высоких значений температуры), но время дипольно-групповой релаксации не изменяется (рис. 85). Пластификация поливинилхлорида дифенилом снижает

температуру стеклования и уменьшает время дипольно-групповой и дипольно-сегментальной релаксации, а также величину $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-групповых потерь (рис. 86). Увеличение длины боковых групп в гомологическом ряду гребнеобразных полимеров ослабляет тормозящее действие хребтов макромолекул,

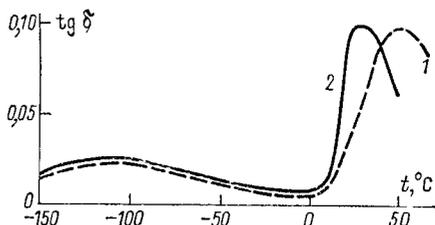


Рис. 85. Зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ для растянутого (1) и нерастянутого (2) образца полиметилметакрилата при частоте 1000 Гц.

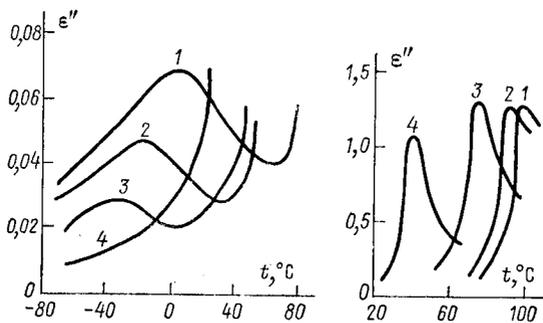


Рис. 86. Зависимость $\epsilon'' = f(T)$ поливинилхлорида с разным содержанием дифенила.
1—0; 2—1; 3—6; 4—20%.

что аналогично действию пластификаторов. В результате максимумы $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-сегментальных потерь смещаются в сторону меньших значений температуры (рис. 87). Все перечисленные факты служат подтверждением того, что в аморфных полимерах одна область релаксации обусловлена движением сегментов молекул, а другая — перемещением боковых полярных групп.

Современная теория диэлектрической релаксации в полимерных диэлектриках развивается на основе представлений о существовании двух механизмов внутрицепной подвижности: крутильных или деформационных колебаний, амплитуда кото-

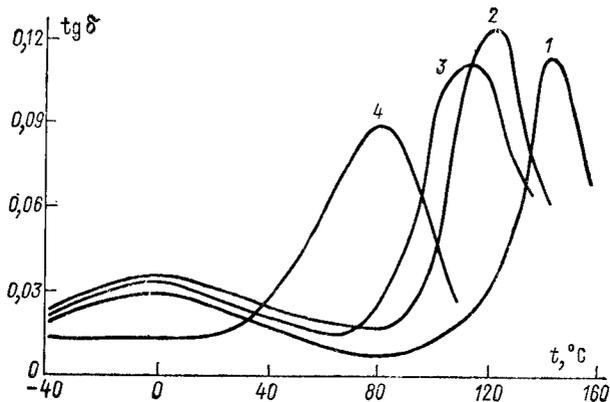


Рис. 87. Зависимость $\text{tg } \delta = f(T)$ для полимеров с разной длиной боковых групп.
1—этиль; 2—пропиаль; 3—бутираль; 4—октиаль.

рых возрастает с увеличением длины цепи, и скачкообразных поворотов дипольных групп или звеньев (поворотная изомерия). Теоретические исследования в этом направлении широко

проводились японскими (К. Ямафуджи) и советскими (М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Б. Птицын и др.) учеными.

Диэлектрические свойства стекол. Значение диэлектрической проницаемости ϵ_s большинства стекол в зависимости от состава колеблется от 3,7 (плавленый кварц) до 16 (некоторые боросиликатные стекла). Значение квадрата показателя преломления стекол ν^2 находится в пределах $2 \div 4$. Неравенство $\nu^2 < \epsilon_s$ свидетельствует о наличии в стек-

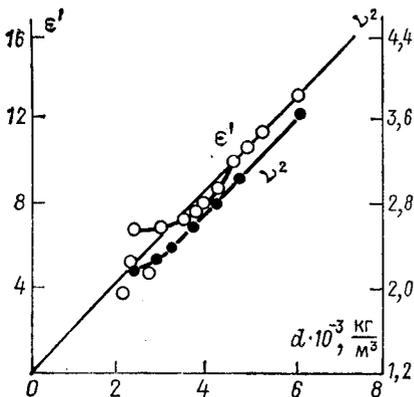


Рис. 88. Зависимость $\epsilon' = \epsilon_s$ и ν^2 от плотности стекла.

лах ионной составляющей поляризации: дисперсия диэлектрической проницаемости (уменьшение от ϵ_s до $\epsilon_\infty \approx \nu^2$) происходит в ИК-области спектра. Релаксационная составляющая при измерениях диэлектрической проницаемости, как правило, не

обнаруживается. Только для одного из типов обожженного технического натрийсиликатного стекла при температуре 150 °С отмечается четко выраженная дисперсия диэлектрической проницаемости со временем релаксации $\tau \approx 2 \cdot 10^{-4}$ с. Вероятно, это связано с локальной миграцией ионов Na^+ из одного положения равновесия в другое. По характеру такая зависимость $\epsilon' = f(\omega)$ соответствует максвелловой релаксации, наблюдаемой в неоднородных диэлектриках.

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s и квадрат показателя преломления n^2 , зависящие от состава стекла, изменяются почти пропорционально его плотности (рис. 88). В тройных стеклах при замене одного щелочного иона другим изменение ϵ_s происходит по кривой с минимумом (рис. 89). Интересно отметить, что минимуму ϵ' соответствует минимум $\text{tg } \delta$ и максимум удельного сопротивления, т. е. поляризация стекол тесно связана с локальной миграцией (перемещениями) щелочных ионов, входящих в состав стекла.

Типичная для стекол зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры и частоты характеризуется эмпирическими соотношениями

$$\text{tg } \delta = A \exp(BT), \quad \text{tg } \delta = C\omega^{-D},$$

где A , B , C , D — коэффициенты.

Таким образом, величина $\text{tg } \delta$ экспоненциально возрастает с увеличением температуры и убывает по степенному закону с возрастанием частоты. Релаксационные максимумы, характерные для полимерных диэлектриков, в рассматриваемом случае не наблюдаются.

Обычно выделяют четыре механизма диэлектрических потерь в стеклах:

1) потери проводимости, для которых $\text{tg } \delta = \gamma / (\epsilon' \epsilon_0 \omega)$. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры и частоты в этом случае при $D = 1$ соответствует эмпирическим соотношениям (3.65). Однако расчетное значение $\text{tg } \delta = \gamma / (\epsilon' \epsilon_0 \omega)$ согласуется с экспериментальным только при повышенных температурах и сравнительно небольших частотах. При комнатной температуре $\gamma / (\epsilon' \epsilon_0 \omega) < \text{tg } \delta_{\text{экс.}}$. Следовательно, в стеклах должны существовать и иные механизмы потерь;

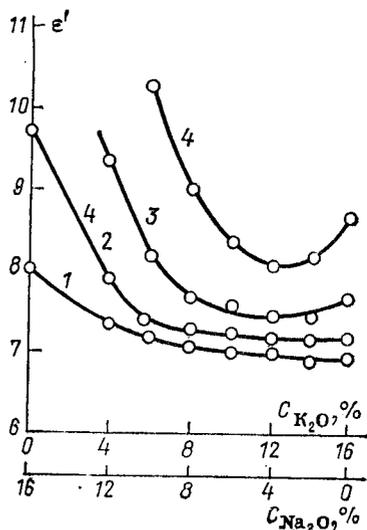


Рис. 89. Зависимость ϵ' от концентрации щелочных примесей Na_2O и K_2O в стекле при разных температурах.

1—25; 2—100; 3—150; 4—200 °С.

2) квазидипольные релаксационные потери с достаточно широким распределением по времени релаксации, вызванные ограниченными перемещениями ионов щелочных металлов, преодолевающих потенциальные барьеры. В соответствии с экспери-

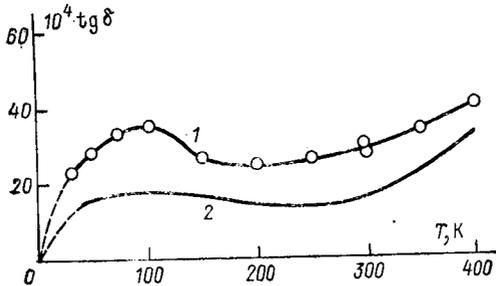


Рис. 90. Зависимость $\text{tg } \delta = f(T)$ в случае деформационных потерь в стеклах при разных частотах.
1— $15 \cdot 10^6$; 2— 10^8 Гц.

ментальными данными при гауссовом распределении по высоте потенциальных барьеров релаксационные максимумы отсутствуют, а зависимость $\text{tg } \delta$ от частоты и температуры описывается выражением

$$\text{tg } \delta = \text{tg } \delta_0 \exp [-bT \ln(\tau_0 \omega)],$$

подобным эмпирическим соотношениям (3.65);

3) деформационные потери, обнаруживаемые при низких температурах и характеризующиеся пологим максимумом $\text{tg } \delta$ (рис. 90) с энергией активации $W_a \approx 0,1$ эВ. Эти потери определяются, по-видимому, небольшими деформациями кислородных мостиков;

4) вибрационные потери, связанные с колебаниями составляющих структурную сетку атомов и влияющие на поглощение в ИК-области спектра.

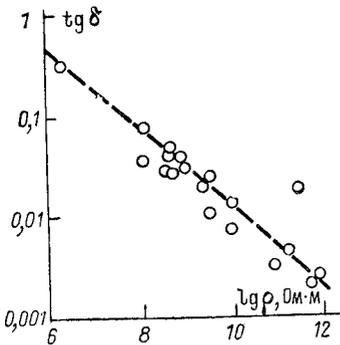


Рис. 91. Корреляция между значениями $\lg \rho$ и $\lg (\text{tg } \delta)$ для стекол.

Значительная доля потерь в стеклах при обычных температурах и частотах обусловлена миграцией ионов: потери проводимости и релаксационные потери в связи с этим часто объединяют термином «миграционные». Миграционные потери определяются подвижностью ионов, поэтому существует прямая корреляция между значением $\text{tg } \delta$ и значением удельного сопротивления (рис. 91).

Диэлектрические свойства веществ, как показано в данном параграфе, зависят от структуры диэлектрика и строения молекул. Изучение температурно-частотных зависимостей ϵ' и ϵ'' (или ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$) позволяет получить важные данные о строении диэлектриков, характере теплового движения и на их основе выбрать или создать диэлектрики с нужными для практики свойствами.

Особое место занимают неоднородные многокомпонентные диэлектрики — керамика, стекловолокнистые и слюдосодержащие материалы, бумага и бумажнопропитанная изоляция и др. Диэлектрические свойства этих материалов определяются свойствами компонентов и границ их раздела. Подробное обсуждение этих вопросов выходит за рамки данной книги.

ГЛАВА IV

ПРОБОЙ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Во всех диэлектриках в сильных электрических полях нарушается стационарный режим электропроводности и возникает процесс, называемый пробоем. Развитие пробоя подготавливает условия для резкого возрастания силы тока, протекающего через образец диэлектрика, в результате чего образуется канал пробоя, обладающий высокой электропроводностью. В канале пробоя вещество находится в состоянии плазмы (совокупность электронов и ионов). В этой области наблюдаются излучение, звуковые эффекты, вызванные распространением ударных волн, а в газах при достаточной мощности источника — дуговой или тлеющий стационарный разряд. В газообразном или жидком диэлектрике после завершения пробоя (т. е. после разрядки или отключения источника напряжения) происходит рекомбинация электронов и ионов. Вследствие этого такие диэлектрики возвращаются в исходное состояние. Однако в органических жидкостях могут появляться продукты химического разложения. В твердом диэлектрике после пробоя остается проплавленный сквозной канал.

§ 1. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОБОЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Для изучения пробоя используют электроды различной формы (рис. 92), между которыми помещают диэлектрик, установки высокого напряжения (постоянного, переменного, импульсного), а также различные приборы, регистрирующие пробивное напряжение $U_{пр}$ и время развития пробоя τ (вольтметры, осциллографы и т. д.). Для скоростной фоторегистрации развития канала пробоя применяется современная аппаратура

с разрешающей способностью по времени в несколько наносекунд и по расстоянию в несколько микрометров.

Испытания диэлектриков на пробой проводят в однородном и неоднородном электрических полях. Однородность электрического поля между электродами сравнительно несложно обеспечить для газообразных и жидких диэлектриков, заполняющих все межэлектродное пространство. В этом случае поверхности электродов достаточно придать определенную форму — использовать сферические электроды, радиус которых R значительно превышает расстояние h между их ближайшими точками, либо, что лучше, — электроды Роговского, форма которых соответствует эквипотенциальным поверхностям, рассчитанным аналитически из условия однородности электрического поля в средней части между электродами. В случае твердых диэлектриков для создания приблизительно однородного поля

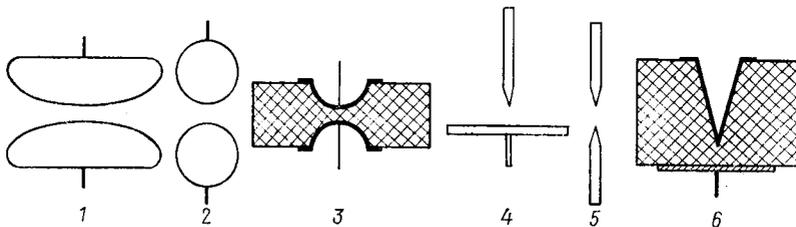


Рис. 92. Образцы электродов для испытаний на пробой в однородном и неоднородном электрических полях.

1—электроды Роговского; 2—сферические; 3—полусферические выемки; 4—острие против плоскости; 5—два острия; 6—коническое углубление против плоскости.

образцы приходится подвергать механической обработке — высверливать или выдавливать лунки со сферической поверхностью. Такая обработка может нарушить структуру диэлектрика, поэтому качество образцов приходится контролировать.

Испытания диэлектриков на пробой в однородном электрическом поле проводят для установления простейших закономерностей этого процесса и изучения его механизма. Однако исследование пробоя в неоднородном электрическом поле представляет больший интерес, поскольку на практике весьма трудно, а порой невозможно обеспечить достаточную однородность электрического поля. Неоднородность поля обеспечивается использованием электродов типа острие — острие или острие — плоскость. Значения $U_{пр}$ в неоднородном поле оказываются значительно меньше, чем в однородном, поскольку вблизи электрода с малым радиусом кривизны напряженность поля повышается по сравнению со средним значением $E_{ср} = U/h$.

Технические испытания на пробой плоских образцов диэлектрика проводят обычно с применением прижимных или напыленных электродов в виде дисков, помещая образцы в диэлек-

трическую жидкость. Поскольку электрическая прочность жидкости (а тем более газа) меньше, чем у твердого диэлектрика, то у краев электродов или в зазоре между твердым диэлектриком и электродом еще при $U < U_{пр}$ происходят краевые разряды. Электрическое поле у поверхности твердого диэлектрика будет неоднородным, что облегчает развитие пробоя. Для предупреждения краевых разрядов с целью более благоприятного распределения поля образцы помещают в жидкую среду с высокой диэлектрической проницаемостью (при переменном напряжении) или с высокой удельной проводимостью (при постоянном напряжении). Это ослабляет напряженность электрического поля в окружающей диэлектрик среде и позволяет повысить начальное напряжение краевых разрядов. Для выравнивания напряженности электрического поля на практике используют полупроводящие пленки.

Испытания диэлектриков на пробой можно проводить переменным, выпрямленным и импульсным напряжением. В первых двух случаях оно обычно повышается с определенной скоростью, с расчетом, чтобы пробой произошел за время $t \sim 10-20$ с от начала повышения напряжения. Такие испытания называются кратковременными. Иногда напряжение поднимают ступенчато, с выдержкой на каждой ступени в течение времени Δt . Для оценки надежности электрической изоляции, исследования процесса электрического старения — постепенного ухудшения свойств диэлектрика под действием электрического поля — образцы подвергают длительным испытаниям. В последнем случае напряжение на электродах либо резко возрастает до испытательного значения U_A и определяется соответствующее ему время до пробоя — время жизни τ_A , либо очень медленно увеличивается с постоянной скоростью $\beta = \frac{dU}{dt}$ до тех пор, пока по истечении времени τ_B при напряжении $U_B = \beta\tau_B$ не произойдет пробой диэлектрика (испытания непрерывно повышающимся напряжением).

При импульсных испытаниях используются одиночные прямоугольные импульсы (исследуется зависимость $\tau = f(U)$), одиночные импульсы с линейно нарастающим на фронте импульса напряжением (устанавливается зависимость $\tau = f(\beta)$, где $\beta = \frac{dU}{dt}$), периодические импульсы (определяется число их до пробоя при заданных параметрах импульса), а при технических испытаниях — стандартные импульсы с заданным соотношением между длительностью переднего фронта импульса и временем спада напряжения на «хвосте» волны. Применение того или другого метода обуславливается задачами эксперимента либо техническими условиями испытаний.

Одна из особенностей пробоя диэлектриков состоит в том, что значения $U_{пр}$ и τ характеризуются, как правило, весьма

значительным разбросом. Пробой возникает на участках диэлектрика, ослабленных теми или иными дефектами, поэтому значения $U_{пр}$, и особенно τ , для одинаковым образом изготовленных образцов в одних и тех же условиях испытаний могут различаться в несколько раз (иногда в десятки раз). Поэтому испытания на пробой приходится проводить многократно, а полученные результаты подвергать статистической обработке.

При статистическом анализе экспериментальных данных, характеризующих $U_{пр}$ или τ партии образцов диэлектрика, прежде всего устанавливают интегральное распределение образцов по величине $U_{пр}$ или τ , т. е. зависимость вероятности отказов $Q = m/N$ (или безотказной работы $P = 1 - Q = (N - m)/N$) от напряжения U или времени τ . Здесь N — число испытанных образцов, m — число образцов, которые оказались пробитыми при достижении определенного значения U или τ . Для построения эмпирических кривых $Q = f(U)$ или $Q = f(\tau)$ весь интервал разбивают на $N + 1$ равных отрезков ΔQ . Таким образом определяют N значений ординат, которым соответствуют абсцис-

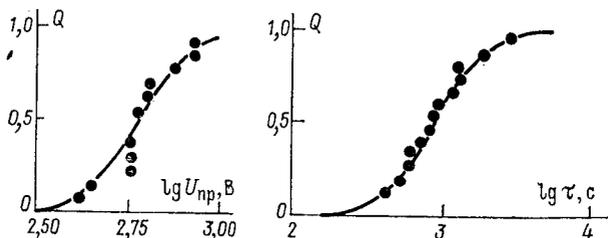


Рис. 93. Распределение вероятности отказов по значениям пробивного напряжения и времени жизни.

сы — значения величин $U_{пр}$ (или τ), расположенные в порядке возрастания в виде вариационного ряда

$$U_{пр1} \leq U_{пр2} \leq \dots \leq U_{прi} \leq \dots \leq U_{прN},$$

т. е. значение $U_{прi}$ соответствует ординате Q , разделяющей i -й и $(i + 1)$ -й отрезки ΔQ (рис. 93).

Сравнение эмпирических интегральных кривых (зависимостей $Q = f(\tau)$) с различными аналитическими выражениями функций распределения случайных величин показывает, что для характеристики разброса значений $U_{пр}$ или τ могут быть использованы:

1) нормальное распределение $Q = 0,5[1 + \Phi(x)]$,

$$\text{где } \Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right) dy, \quad y = \frac{(U - U_{ср})}{\sigma}, \quad U_{ср} = \frac{\sum_N U_i}{N}$$

среднее значение $U_{пр}$; $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_N (U_i - U_{ср})^2}{N - 1}}$ — дисперсия (сред-

нее квадратичное отклонение). Время жизни или время развития пробоя обычно не подчиняется нормальному распределению;

2) логарифмически нормальное распределение, которое отличается от нормального только тем, что в качестве величины y в нем фигурирует $y = \frac{\lg U - \lg U_{cp}}{\sigma_{\lg U}}$ либо $y = \frac{\lg \tau - \lg \tau_{cp}}{\sigma_{\lg \tau}}$

(средние значения и дисперсию также вычисляют для логарифмов этих величин);

3) распределение Вейбулла $Q(U, \tau) = 1 - \exp(-CU^a\tau^b)$, где a, b, C — коэффициенты. В последнее время распределение Вейбулла особенно широко применяется для оценки экспериментальных данных, характеризующих надежность изоляции;

4) двойное экспоненциальное распределение

$$Q(\tau) = 1 - \exp\{-\exp[a(\tau - \tau_0)]\},$$

где a, τ_0 — коэффициенты. С помощью этого распределения анализируется начальный участок кривой $Q(\tau)$, соответствующий малой вероятности отказов.

Проверка применимости распределения того или иного типа проще всего может быть выполнена путем построения зависимостей $Q(U, \tau)$ на вероятностной бумаге, по осям которой функции U, τ, Q отложены таким образом, чтобы экспериментальные точки укладывались на прямую при соответствии данному распределению. Например, в случае распределения Вейбулла используют линейную зависимость

$$\ln \ln(1 - Q) = \ln C + a \ln U + b \ln \tau.$$

§ 2. ПРОБОЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Методика экспериментального исследования искрового разряда. Пробой газа при нормальном и повышенном давлении представляет собой искровой разряд, который характеризуется быстрым распространением в разрядном промежутке узких, извилистых, ярко светящихся каналов пробоя. Исследование искрового разряда проводится фотографированием на разных стадиях развития этого процесса с применением высокоскоростных методов, изучением начальных стадий с помощью камеры Вильсона, осциллографированием тока разрядки при импульсных испытаниях. При этом широкое применение находят фотоумножители, электронно-оптические преобразователи, спектрометры для анализа излучения разряда, особенно на начальных стадиях.

Электронные лавины и стримеры. Исследование искрового разряда с помощью камеры Вильсона позволяет обнаружить его на начальных стадиях, когда свечение практически отсутствует.

В камеру Вильсона, которая заполняется исследуемым газом с добавлением некоторого количества паров воды или других

веществ, помещают электродное устройство. Одновременно с подачей импульса напряжения на электроды резко уменьшают давление газа в камере. В результате адиабатического охлаждения водяные пары конденсируются на ионах, возникающих при ионизации газа на начальных стадиях пробоя.

При большой чувствительности камеры Вильсона и малой длительности импульса напряжения в разрядном промежутке наблюдаются следы, оставленные электронными лавинами, растущими от катода к аноду со скоростью $v \approx 1,25 \cdot 10^5$ м/с. После того как лавина достигнет анода, от него к катоду с гораздо большей скоростью $v \approx (3 \div 4) \cdot 10^6$ м/с распространяется положительный стример. Иногда стример возникает в некоторой точке между катодом и анодом, продвигаясь к катоду либо к аноду (в последнем случае стример называется отрицательным). В отличие от лавин стримеры распространяются зигзагообразно, сопровождаясь более значительной ионизацией газа. Поэтому для их обнаружения можно пользоваться камерой Вильсона с меньшей чувствительностью.

Когда стример перекроет разрядный промежуток и соединит электроды проводящим каналом, в месте его соприкосновения с катодом образуется яркое пятно. По каналу со скоростью $v \approx 10^7 \div 10^8$ м/с пробегает сильный импульс тока, и образуется ярко светящийся главный канал искры.

Стримерная теория пробоя. В образовании и распространении стримеров, по предположению Г. Ретера, Дж. Мика и Л. Леба, существенную роль играют фотоионизация газа и объемный заряд, образованный положительными ионами, которые остаются в области лавины после ухода электронов. Плотность объемного заряда, концентрация возбужденных молекул в лавине экспоненциально нарастают с увеличением расстояния x от катода. В интервале dx на расстоянии x число актов ионизации (т. е. число положительных ионов и вновь появившихся электронов) согласно теории Таунсенда равно $\alpha_T \exp(\alpha_T x) dx$, где α_T — коэффициент ударной ионизации. По мере распространения к аноду лавина расширяется, при этом радиус сечения $r = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{2Dx}{\mu E}}$, где $t = \frac{x}{\mu E}$ — время прорастания лавины до расстояния x ; μ , D — подвижность и коэффициент диффузии электронов. Поэтому концентрация ионов в «головке» лавины составляет $n = \frac{\alpha_T \exp(\alpha_T x)}{\pi r^2}$. Предполагая, что основная часть объемного заряда находится в сферической области радиуса r в головке лавины, Мик приближенно рассчитывает поле объемного заряда E_1 по формуле

$$E_1 = \frac{e \alpha_T \exp(\alpha_T x)}{3\pi \epsilon_0 r}, \quad (4.1)$$

где e — заряд иона.

Возбужденные молекулы, образуемые одновременно с ионизацией, переходя в нормальное состояние, испускают кванты света — фотоны, которые излучаются в окружающее пространство из области объемного заряда. Фотоны вызывают фотоионизацию молекул газа, и вновь образовавшиеся дочерние лавины под действием поля E_1 движутся к головке лавины-родоначальницы. Такой процесс повторяется многократно: новые дочерние лавины возникают в точках, все более близких к катоду, и, сливаясь друг с другом, образуют мощный стример, растущий от анода к катоду (рис. 94). Для распространения стримера через весь разрядный промежуток достаточно, чтобы

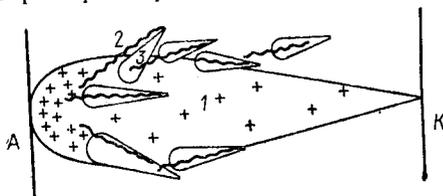


Рис. 94. Схема образования положительного стримера.

1 — лавина-родоначальница; 2 — фотоны, вызывающие фотоионизацию; 3 — вторичные лавины, образующие стример.

каждая дочерняя лавина перемещалась лишь на небольшую долю этого расстояния. Следовательно, скорость роста стримера может значительно превышать скорость роста электронной лавины.

Условием образования стримера, по предположению Мика, является равенство поля объемного заряда

E_1 и средней напряженности поля E , т. е. $E_1 = E$. Исходя из этого Мик и Леб с учетом (4.1) получили условие пробоя в виде

$$E_{\text{пр}} = 5,27 \cdot 10^{-5} \frac{\alpha_T \exp(\alpha_T h)}{\sqrt{h/p}}.$$

Результаты расчетов по этой формуле при атмосферном давлении (табл. 9) показывают, что для коротких промежутков

Таблица 9

h , м	$n \cdot 10^{-18}$, м ⁻³	$U_{\text{пр. расч}}$, кВ	$U_{\text{пр. эксп.}}$, кВ
0,001	19	5,2	4,6
0,005	6,4	18,2	17,1
0,01	3,7	32,2	31,6
0,025	2,3	70	73
0,05	1,5	132	138
0,1	0,9	243	265
0,15	0,7	363	386
0,20	0,6	474	510

$U_{\text{пр. расч}} > U_{\text{пр. эксп.}}$, для длинных — $U_{\text{пр. расч}} < U_{\text{пр. эксп.}}$, а в интервале $0,01 \text{ м} \leq h \leq 0,10 \text{ м}$ наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Расхождение между расчетными и экспериментальными данными в области малых h обусловлено тем, что теория Мика не учитывает процессы ион-электронной эмиссии из катода, характеризуемые коэффициентом γ_T в теории Таунсенда. Причина расхождения между $U_{\text{пр. расч}}$ и $U_{\text{пр. эксп}}$ при $h > 0,10$ м связана, видимо, с тем, что для развития стримера кроме условия $E_1 = E$ необходимо, чтобы плотность электронов в головке лавины была не меньше определенного значения (условие Леба) $n \geq 7 \cdot 10^{17}$ 1/м³. Более строгая теория стримерного пробоя развита Дж. Миком, Л. Лебом, Г. Н. Александровым и другими.

Пробой газообразных диэлектриков в однородном электрическом поле. Закон Пашена. Необходимо отметить, что пробивное напряжение газа однозначно зависит от произведения давления p на расстояние h (рис. 95). Этот эмпирический закон,

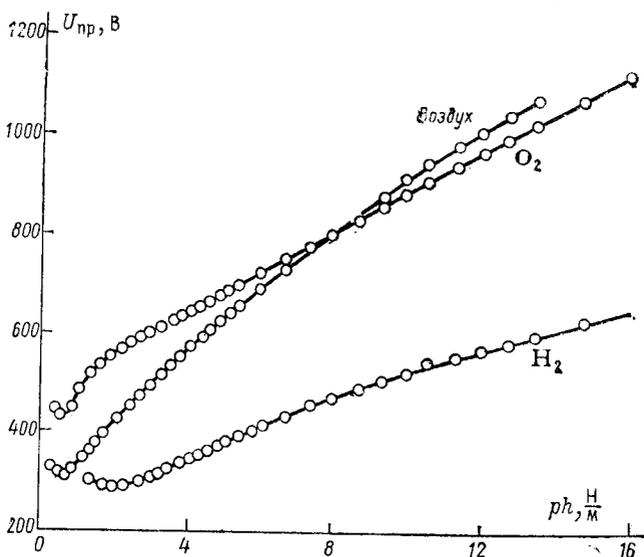


Рис. 95. Кривые Пашена для воздуха, кислорода и водорода.

установленный Пашеном, является следствием правил подобия токов в газе и может быть выведен из теории пробоя газов Таунсенда. Подставляя в условие пробоя $1 - \gamma_T [\exp(\alpha_T h) - 1] = 0$ зависимости $\gamma_T = f_3(E/p)$, $\alpha_T/p = f_1(E/p)$ и принимая во внимание, что $U_{\text{пр}} = E_{\text{пр}} h$, получаем

$$1 - f_3\left(\frac{U_{\text{пр}}}{ph}\right) \left\{ \exp \left[ph f_1\left(\frac{U_{\text{пр}}}{ph}\right) \right] - 1 \right\} = 0,$$

т. е. действительно $U_{\text{пр}} = f(ph)$.

С уменьшением ph величина $U_{\text{пр}}$ сначала уменьшается, достигает минимума, а затем резко возрастает. Теория Таунсенда

позволяет объяснить такой характер зависимости. Пока длина пробега электрона между актами ионизации λ значительно меньше h (при сравнительно больших значениях ph), снижение $U_{пр} = E_{пр}h$ с уменьшением ph обусловлено в свою очередь уменьшением h при $E \approx \text{const}$ ($p = \text{const}$) либо $E_{пр}$ за счет возрастания λ (при $h = \text{const}$). Во втором случае с уменьшением давления при $h = \text{const}$ увеличивается λ , и электрон может приобрести энергию, достаточную для ионизации, при меньших значениях $E_{пр}$. Если длина пробега λ становится сравнимой с расстоянием h (при малых ph), то величина $U_{пр} = E_{пр}h$ резко возрастает с уменьшением как p , так и h . Действительно, достаточное для развития лавины число актов ионизации на

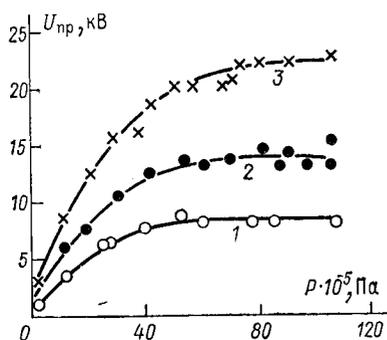


Рис. 96. Зависимость пробивного напряжения азота от давления при разных значениях h .
1—50; 2—100; 3—200 мкм.

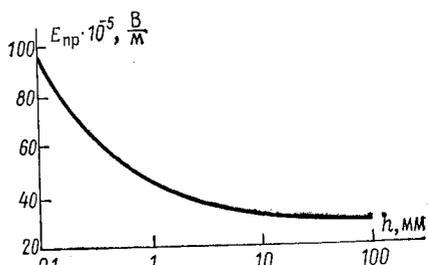


Рис. 97. Зависимость $E_{пр} = f(h)$ для воздуха при нормальном атмосферном давлении.

пути h можно обеспечить только за счет существенного увеличения напряженности поля $E_{пр}$, приводящего к уменьшению λ .

Таким образом, минимум на кривой $U_{пр} = f(ph)$ определяется переходом от одной закономерности изменения $U_{пр}$ с уменьшением ph к другой. Минимальные значения пробивного напряжения $U_{пр. \text{ мин}}$ в однородном электрическом поле для воздуха составляют 327, для водорода — 280, а для углекислого газа — 420 В.

Следует отметить, что в области очень больших значений ph наблюдается отступление от закона Пашена — с увеличением давления значение $U_{пр}$ при данном ph уменьшается, а зависимость пробивного напряжения от давления при данном h становится незначительной (рис. 96). При нормальном атмосферном давлении $U_{пр}$ возрастает не пропорционально h , поэтому пробивная напряженность газа $E_{пр} = U_{пр}/h$ с ростом h уменьшается (рис. 97).

Время развития пробоя. Установлено, что время развития пробоя τ в случае газообразных диэлектриков существенно

уменьшается при радиоактивном или ультрафиолетовом облучении разрядного промежутка. Это позволяет считать, что τ состоит из статистического времени запаздывания $\tau_{ст}$ и времени формирования разряда $\tau_{ф}$: $\tau = \tau_{ст} + \tau_{ф}$.

Статистическое время запаздывания определяется временем ожидания момента появления электрона, который инициирует развитие лавины. Если a — вероятность появления такого электрона в единицу времени, то вероятность $\omega(t)$ развития пробоя

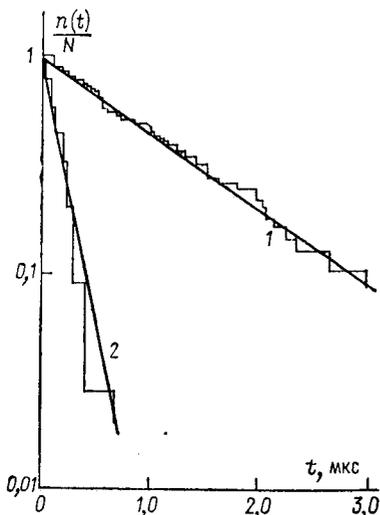


Рис. 98. Зависимость $n(t)/N = f(t)$ при пробое воздушного промежутка $h = 1,1$ мм между сферическими медными электродами диаметром 50 мм. 1 — неочищенные спиртом; 2 — очищенные спиртом электроды

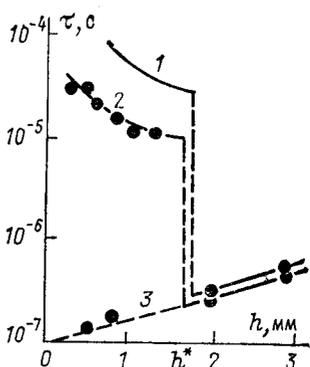


Рис. 99. Зависимость $\tau_{ф} = f(h)$ для воздуха при атмосферном давлении при слабом (1), среднем (2) и сильном (3) облучении катода.

не ранее, чем через промежуток времени t , определяется выражением $\omega(t) = \exp(-at)$, и среднее время статистического запаздывания

$$\tau_{ст} = \int_0^{\infty} \exp(-at) dt = a^{-1}.$$

Экспоненциальная зависимость вероятности развития пробоя $\omega(t)$ от времени подтверждается экспериментальными данными (рис. 98).

С увеличением интенсивности облучения величина a возрастает настолько, что $\tau_{ст}$ уменьшается до ничтожно малого значения ($\tau_{ст} \ll \tau_{ф}$), так что $\tau \approx \tau_{ф}$. При значениях $ph > 270$ Н/м величина $\tau_{ф} = 10^{-7}$ с, а при малых ph возрастает до $10^{-3} \div 10^{-5}$ с (рис. 99). Резкое изменение $\tau_{ф}$ при некотором

значении h^* может указывать на различные механизмы пробоя газа при $h < h^*$ и $h > h^*$. Такая же зависимость времени формирования разряда характерна для твердых диэлектриков.

Пробой газообразных диэлектриков в неоднородном электрическом поле. Зависимость $U_{пр}$ от полярности электродов. Результаты изучения закономерностей пробоя в газообразных диэлектриках при использовании электродов типа острие — острие, острие — плоскость, в виде двух параллельных проводов, провода с малым радиусом по оси полого цилиндра и других имеют особо важное значение для практики. Действительно, в реальных электротехнических конструкциях электрическое поле часто оказывается неоднородным.

В резко неоднородном поле при начальном напряжении короны $U_k \ll U_{пр}$ вблизи электрода с малым радиусом кривизны возникает коронный разряд — прерывистое свечение, сопровождаемое характерным звуком (шипением, потрескиванием). По мере возрастания напряжения область, занятая свечением, расширяется, возникают искры, пронизывающие значительную часть разрядного промежутка, — коронный разряд переходит в кистевой. Пробой происходит, когда одна из искр пронизывает весь разрядный промежуток. Значение пробивного напряжения в неоднородном поле оказывается гораздо меньше, чем в однородном, а при несимметричных электродах (острие — плоскость) в постоянном поле $U_{пр}$ зависит от полярности электродов.

Коронный разряд представляет собой неполный пробой газоразрядного промежутка. Вне коронирующего слоя (во внешней области разряда) ионизация отсутствует, отмечается лишь перемещение положительных и отрицательных ионов, созданных в зоне короны. Сила тока в таком разряде ограничена проводимостью внешней области. Коронный разряд вызывает потери энергии в высоковольтных линиях электропередач, разрушает электрическую изоляцию высоковольтных устройств.

Возникновение коронного разряда перед пробоем в неоднородном поле способствует образованию объемного заряда, с чем и связана зависимость $U_{пр}$ от полярности электродов. При использовании электродов типа острие — плоскость в случае положительного потенциала острия величина $U_{пр}$ меньше, чем при обратной полярности (рис. 100). Различие возрастает с увеличением расстояния и длительности импульса напряжения. Значения $U_{пр}$ для электродов типа острие — острие, равно как и значения $U_{пр}$, полученные для электродов типа острие — плоскость в переменном электрическом поле, близки к значениям, соответствующим положительному потенциалу острия.

Зависимость пробивного напряжения от полярности и длительности импульса при использовании электродов типа острие — плоскость можно объяснить следующим образом. При коронировании в непосредственной близости от острия образуется

положительный объемный заряд, так как обладающие большей подвижностью электроны быстро уходят из коронирующего слоя. В случае положительного потенциала острия наличие такого объемного заряда приведет к увеличению напряженности поля во внешней области короны. Это обуславливает развитие пробоя при более низком значении $U_{пр}$, чем при отрицательной полярности острия, когда объемный заряд уменьшает напряженность поля во внешней области короны. С уменьшением дли-

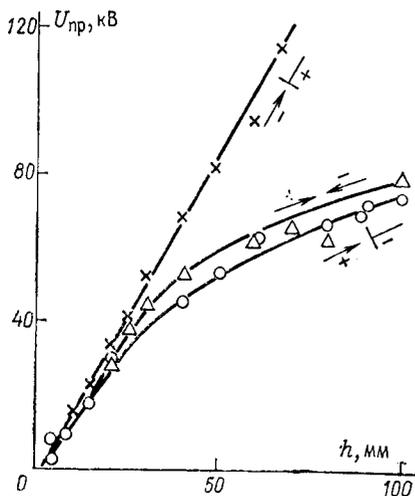


Рис. 100. Зависимость $U_{пр} = j(h)$ для воздуха в неоднородном поле при $\tau \approx 4 \cdot 10^{-3}$ с.

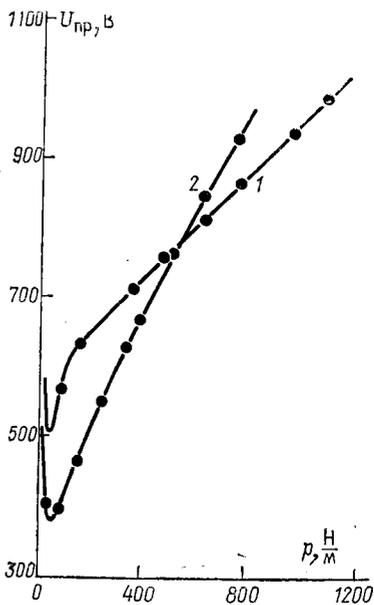


Рис. 101. Зависимость $U_{пр}$ воздуха от давления в промежутке нить — коаксиальный цилиндр при положительном (1) и отрицательном (2) потенциале нити. Радиус нити 1,53 мм, цилиндра — 23 мм.

тельности импульса различие между значениями $U_{пр}$ уменьшается, так как объемный заряд не успевает образоваться. Следует, однако, отметить, что при малых давлениях и расстояниях между электродами роль объемного разряда невелика, и значение $U_{пр}$ может оказаться меньшим при отрицательном потенциале электрода с малым радиусом кривизны. В этом случае облегчается эмиссия электронов из катода, что и приводит к снижению $U_{пр}$ по сравнению со значением $U_{пр}$ при положительном потенциале (рис. 101).

Пробой газов в неоднородном поле при больших расстояниях и давлениях. Электрическое поле между сферическими электро-

дами и плоскостью можно считать приблизительно однородным только при условии $R \gg h$. В этом случае пробой наступает сразу, без возникновения короны, а значение пробивного напряжения существенно превышает значение $U_{пр}$ для электродов типа острие — плоскость. Однако с увеличением расстояния между электродами h поле между сферой и плоскостью становится настолько неоднородным, что значения пробивного напряжения оказываются близкими (даже несколько меньше) значениям $U_{пр}$ для случая электродов типа острие — плоскость (рис. 102). Кроме того, как и в случае электродов типа острие — плоскость, при $U_k < U_{пр}$ на поверхности сферического электрода появляется корона. Таким образом, с увеличением расстояния между сферическим электродом и плоскостью происходит переход от практически однородного к резко неоднородному

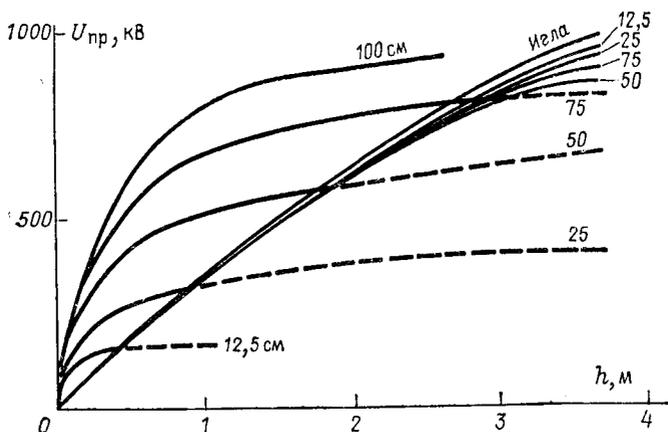


Рис. 102. Зависимость начального напряжения короны (штриховые линии) и пробивного напряжения воздуха (сплошные линии) от расстояния между электродами острие — плоскость при разных диаметрах сферы.

электрическому полю. В связи с этим при больших расстояниях между электродами закругленная форма токопроводящих элементов не влияет на повышение разрядного напряжения высоковольтных установок и систем.

В случае использования электродов типа острие — плоскость зависимость пробивного напряжения газа (азота) от давления имеет максимум при $p \approx 7 \cdot 10^5 - 9 \cdot 10^5$ Па, если острие обладает положительным потенциалом или испытания проводят в переменном поле. При отрицательном потенциале острия максимум отсутствует (рис. 103). Максимум исчезает также при наличии тонкого барьера в промежутке между электродами вблизи катода (например, бумага или слюда толщиной 10—20 мкм). Это подтверждает существенную роль объемного

заряда в развитии пробоя газа в неоднородном поле при положительном потенциале катода. Действительно, барьер, находящийся вблизи катода, препятствует распространению объемного заряда из области ионизации, что ведет к увеличению $U_{пр}$ и исчезновению максимума на кривой $U_{пр} = f(p)$.

Молния. Электрические явления в атмосфере представляют собой грозную разрушающую силу. Ежегодно на земном шаре происходит 45 тыс. гроз, удары трех миллиардов молний приводят к гибели тысяч людей (10 тыс. только в США), вызывают лесные пожары, наносят ущерб городскому и сельскому хозяйству. Один из первых исследователей электрической природы молнии сподвижник М. В. Ломоносова русский ученый Г. В. Рихтер погиб от удара молнии. В настоящее время все здания, сооружения, а также оборудование электрических устройств защищены молниеотводами. Грозозащита находится под непрерывным контролем специальных служб. Однако опасность поражения молнией полностью не устранена, о чем свидетельствует грандиозная катастрофа, нанесшая колоссальный ущерб энергоснабжению Нью-Йорка 13 июля 1977 г.

Молния представляет собой мощный искровой разряд — является длинной электрической искрой. Сила тока молнии достигает более 10^4 А, напряжение — 10^7 В, температура — $3 \cdot 10^4$ °С, скорость распространения ее — до 10^7 м/с.

Концентрация электрических зарядов в атмосфере, обеспечивающая высокую разность потенциалов между грозовым облаком и Землей или между двумя грозовыми облаками, происходит в процессе подъема теплого и влажного воздуха в более холодные слои атмосферы. Грозовые облака имеют высоту до 12—20 км, и образование электрических зарядов начинается при превращении водяных капель в кристаллики льда, т. е. на высоте 2—5 км. Гроза средней силы обладает запасом электрической энергии, сравнимой с энергией, выделившейся при взрыве атомной бомбы в Хиросиме,

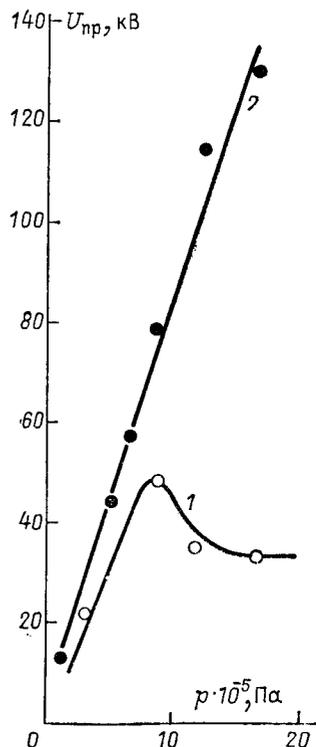


Рис. 103. Зависимость $U_{пр} = f(p)$ для азота при электродах типа острие — плоскость без барьера (1) и с барьером (2) (полярность острья положительная).

но возможны грозы, обладающие в 100 раз большей энергией.

Скоростной фотосъемкой установлено, что единичный разряд молнии может состоять из нескольких десятков импульсов, следующих друг за другом с промежутком ~ 10 мс. Зарождение молнии начинается со стримера, движущегося от облака к Земле (иногда из выступающих на поверхности Земли предметов к облаку) ступенями длиной 5 м с интервалами от 15 до 100 мкс. Такой стример называется ступенчатым лидером, средняя скорость распространения которого составляет $1,5 \cdot 10^5$ м/с.

По мере приближения головки лидера к Земле наблюдается образование встречных проводящих каналов, движущихся от высоких зданий, деревьев, громоотводов и т. д. После слияния лидера с одним из этих каналов от Земли к облаку по созданному им проводящему пути со скоростью 10^7 — 10^8 м/с распространяется свечение главного канала молнии, захватывающее все ответвления. При повторном ударе молнии отмечаются не ступенчатые, а стрельчатые непрерывные лидеры, проходящие по старому каналу. С образованием главного канала искры, или молнии, давление газа в нем резко повышается, возникает ударная сверхзвуковая волна, сопровождающаяся, как во всяком искровом разряде, треском, громом.

Высокочастотный пробой газов. С помощью осциллографических или стробоскопических наблюдений можно установить, что при частоте $f = 50$ Гц разряд возобновляется, проходит через максимум и прерывается на протяжении каждого полупериода. Напротив, при высокочастотном напряжении имеет место непрерывный разряд, пространственные заряды не успевают перестраиваться с изменением направления поля и процессы на катоде перестают играть роль. Если при частоте $f = 50$ Гц пробивное напряжение примерно такое же, как и в постоянном электрическом поле (при сферических или плоскопараллельных электродах), то по мере ее возрастания пробивное напряжение особенно заметно снижается при больших расстояниях и в неоднородном поле. Уменьшение пробивного напряжения при частотах до 1 МГц объясняется накоплением положительного объемного заряда в разрядном промежутке, а уменьшение его в интервале частот 100 ÷ 300 МГц — накоплением в этом промежутке части электронов, производящих ионизацию и не успевающих за половину периода достигнуть анода (такие электроны с изменением направления поля движутся в разных направлениях). Наконец, теория пробоя газа на СВЧ (сантиметровые, дециметровые волны) основывается на предположении, что почти все электроны, производящие ионизацию, не успевают попасть на анод за время, равное полупериоду приложенного напряжения. Эти электроны колеблются в разрядном промежутке, производя ионизацию, и лишь часть их диффундирует в окружающее пространство.

При очень низком давлении ($p \sim 0,1 \text{ Н/м}^2$) и длине волны от 4 до 8 м пробивное напряжение не зависит от природы газа и лишь незначительно меняется с изменением давления. В таком случае вероятность столкновения электрона с молекулами мала, ударная ионизация отсутствует и пробой может быть вызван многократной вторичной эмиссией электронов. Предполагается, что электроны практически без столкновений разгоняются полем по длине разрядного промежутка и при ударе об анод способствуют появлению вторичных электронов. В этот момент меняется направление поля и вторичные электроны, разгоняясь под его действием, выбивают дополнительные вторичные электроны.

Таким образом, в широком диапазоне изменения частоты и давления снижение пробивного напряжения по сравнению с его значением при частоте 50 Гц бывает обусловлено разными факторами, что вызвало к жизни разные теории высокочастотного пробоя газов, каждая из которых находит применение в своей области.

Перекрытие по поверхности твердого диэлектрика в газе. Разряд между проводниками, находящимися в газе и разделенными слоем твердого диэлектрика, чаще всего распространяется по поверхности твердого диэлектрика, т. е. по границе раздела твердый диэлектрик — газ. Такой процесс называется поверхностным пробоем, или перекрытием, и представляет собой пробой газа при искажении поля, обусловленном твердым диэлектриком.

Экспериментальное исследование основных закономерностей поверхностного пробоя было проведено с помощью электродов Роговского, между которыми помещали цилиндрические стержни из твердых диэлектриков так, чтобы торцы их плотно прилегали к электродам, а образующие цилиндры совпадали с направлением линий напряженности электрического поля. В случаях малой относительной влажности воздуха, сравнительно невысоком значении ϵ диэлектрика и хорошем контакте цилиндрических образцов с электродами (посеребренные торцы) напряжение перекрытия $U_{\text{пер}}$ при одинаковой длине разрядного промежутка практически

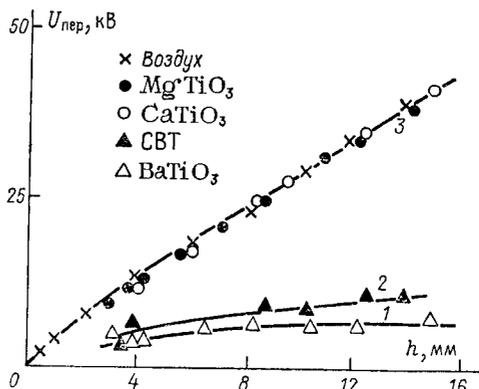


Рис. 104. Зависимость $U_{\text{пер}}$ от длины h цилиндрических образцов диэлектрика, помещенных между электродами Роговского (относительная влажность 39%).

не отличается от пробивного напряжения воздуха $U_{пр}$. Если же такие условия не выполняются, то $U_{пер} < U_{пр}$ (рис. 104). Неполный контакт диэлектрика с электродом, наличие паров влаги в окружающей среде и конденсация воды на поверхности диэлектрика способствуют искажению поля, которое тем значительнее, чем выше ϵ . На практике для устранения поверхностного перекрытия искусственно увеличивают его путь — делают поверхность твердых изоляторов ребристой. Наиболее оптимальные конструкторские решения получают в результате расчета электрических полей для изоляторов различных конструкций, чаще всего путем электрического моделирования.

Использование газообразных диэлектриков в качестве электрической изоляции. Возможность пробоя газа и перекрытия по поверхности диэлектрика приходится учитывать на электрических станциях, в электрических сетях и системах, в различном электро- и радиооборудовании. В ряде случаев (в конденсаторах, трансформаторах, кабелях) удается исключить газообразный диэлектрик, заполняя пустоты более электрически прочным жидким диэлектриком.

Однако существуют и такие устройства, установки, в которых газ используется в качестве основного изоляционного материала (газонаполненные кабели и конденсаторы, электрические аппараты различных типов, включая высоковольтные электростатические генераторы, и т. д.). Поэтому серьезное внимание уделялось сравнению электрической прочности различных газов.

Электрическая прочность газов, как правило, возрастает с увеличением поляризуемости молекул и молекулярной массы. Помимо высокой электрической прочности используемый в качестве изоляции газ должен обладать низкой температурой сжижения, быть химически нейтральным, доступным и недорогим. Наиболее доступным и достаточно инертным газом является азот, широко применяемый в различной аппаратуре. Более высокой электрической прочностью (в 2,5 раза выше, чем у азота или воздуха) обладают два достаточно стабильных газа — фреон (CCl_2F_2) и элегаз (SF_6). Фреон при комнатной температуре можно использовать до давлений $4,9 \cdot 10^5$ Па. Его недостаток заключается в том, что при возникновении коронного разряда происходит диссоциация молекул CCl_2F_2 на компоненты, вызывающие коррозию металлов в присутствии влаги. Элегаз химически более стабилен, и его можно применять при более высоких давлениях (до $24,5 \cdot 10^5$ Па).

С целью повышения пробивного напряжения газообразные диэлектрики обычно используют при повышенном давлении. Однако следует учитывать, что в ряде случаев электро- и радиоаппаратура должна работать на значительной высоте, т. е. при пониженном давлении. Для исключения возможности коронирования и перекрытия по поверхности приходится помещать эту

аппаратуру в герметичную оболочку, создавая внутри нормальное атмосферное или даже повышенное давление. Герметизация аппаратуры также является одним из путей устранения влияния влаги.

§ 3. ПРОБОЙ ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Закономерности пробоя тщательно очищенных диэлектриков. Тщательная очистка жидкости от различных примесей (твердых частиц, влаги, ионов) производится с помощью различных фильтров, достигается многократной перегонкой, распылением в вакууме, выдержкой в электрическом поле (электроочистка) и т. д. В результате содержание примесей доводится до весьма малой концентрации, при которой примеси практически не влияют на электропроводность и электрическую прочность жидкости. Тщательно очищенные жидкости не имеют практического применения, так как дороги и быстро загрязняются, но с успехом используются для изучения физики процессов пробоя жидкости. Такие исследования выполнялись для тщательно очищенного трансформаторного масла, а также для простых органических жидкостей (гексан, гептан, декан и др.) и сжиженных газов (аргон, водород, азот, гелий и т. д.).

Электрическая прочность тщательно очищенных жидких диэлектриков сравнима с электрической прочностью твердых диэлектриков (при испытаниях на импульсах). Она достигает значения $E_{пр} \approx 10^8$ В/м и почти не зависит от давления, температуры, длительности воздействия электрического поля. В определенных пределах $U_{пр}$ линейно возрастает с увеличением толщины слоя жидкости h , поэтому пробивная напряженность $E_{пр} = U_{пр}/h$ является физической характеристикой данного жидкого диэлектрика. Пробой развивается в жидкости с большой скоростью ($E_{пр}$ до $\tau \approx 10^{-6}$ с почти не зависит от времени), и это, как считают, свидетельствует в пользу электронного механизма пробоя.

Наиболее достоверные значения $E_{пр}$, соответствующие электрическому пробояю жидкости, получают при импульсных испытаниях в однородном поле. В этом случае значение $E_{пр}$ превышает $1 \cdot 10^8$ В/м (табл. 10).

Т а б л и ц а 10

Жидкость	h , мкм	$E_{пр} \cdot 10^{-8}$, В/м
Четыреххлористый углерод	36	4,79
Хлороформ	58	2,53
Метиленхлорид	59	2,36
<i>n</i> -гексан	73	2,46
Бензол	69	1,83
Этиловый спирт	80	1,63

Величина $E_{пр}$ жидких диэлектриков при электрическом пробое непосредственно связана с химической природой жидкости. Например, для алифатических (насыщенных) углеводородов (C_nH_{2n+2}) значение $E_{пр}$ закономерно возрастает с увеличением длины углеводородной цепи одновременно с увеличением плотности жидкости d (рис. 105). В соответствии с изменением плотности значение $E_{пр}$ для n -гептана снижается и с повышением температуры. Интенсивное γ -облучение катода ($400 \text{ мКи} = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$), вызывающее появление большого числа электронов в прикатодной области, в отличие от газообразных диэлектриков не оказывает существенного влияния на $E_{пр}$ и τ жидкости.

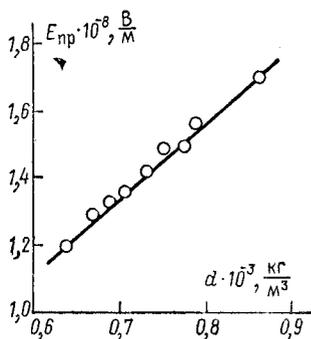


Рис. 105. Зависимость $E_{пр} = f(d)$ для тщательно очищенных жидких углеводородов.

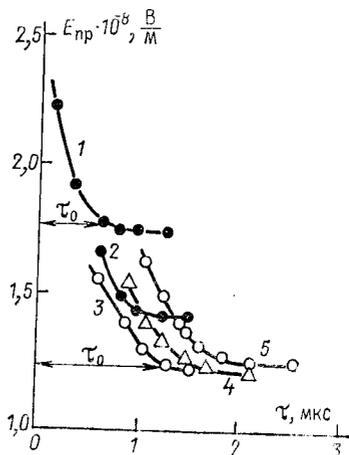
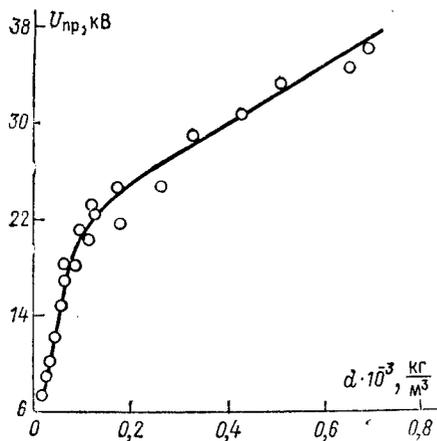


Рис. 106. Зависимость $E_{пр} = f(\tau)$ для тщательно очищенного n -гексана при разных значениях h . 1—33; 2—41; 3—47; 4—54; 5—61, 6—68,5 мкм.



Величина $E_{пр}$ при импульсных испытаниях тщательно очищенного n -гексана не зависит от толщины при $h \geq 45 \text{ мкм}$ и от длительности импульса при $\tau \geq 1-2 \text{ мкс}$, но резко возрастает с уменьшением толщины и длительности импульса при значениях, лежащих ниже указанных границ (рис. 106). Это может

Рис. 107. Зависимость пробивного напряжения $U_{пр}$ от плотности d для CO_2 вблизи критической точки.

свидетельствовать о существенной роли ударной ионизации электронами и электронных лавин в процессе развития пробоя.

Представляют интерес результаты исследования электрической прочности CO_2 в широкой области давлений вблизи критической точки. Величина $U_{\text{пр}}$ зависит от плотности вещества (рис. 107), и зависимость $U_{\text{пр}} = f(d)$ не претерпевает разрыва при переходе от газообразного состояния ($d < 0,15 \cdot 10^3 \div 0,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) к жидкому ($d > 0,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$). Однако резкое изменение наклона кривой $U_{\text{пр}} = f(d)$ в точке перехода указывает на некоторое различие механизма пробоя в жидком и газообразном CO_2 .

Развитие канала пробоя. Гипотезы о механизме пробоя в жидких диэлектриках. В последние годы большое внимание уделяется исследованию развития канала пробоя в жидких диэлектриках. С помощью скоростной фоторегистрации (СФР) показано, что пробой жидкости развивается в виде серии следующих друг за другом вспышек свечения, распространяющихся по каналу, длина которого увеличивается с течением времени. Эти вспышки, названные лидерами, разделены интервалами в 0,25—0,30 мкс. Эффективная средняя скорость движения головки лидера $v \approx 1,5 \cdot 10^4 \text{ м/с}$. Такой характер развития пробоя аналогичен распространению искрового разряда в длинных газовых промежутках с той лишь разницей, что в жидкостях, имеющих большую плотность, ступени развития лидера оказываются более короткими (2÷4 мм вместо нескольких десятков сантиметров в газе). В соответствии со сказанным развитием получили теории пробоя жидких диэлектриков, основанные на предположении об ударной ионизации электронами и развитии электронных лавин, лидеров и стримеров.

Однако в настоящее время использование гипотез об ударной ионизации электронами, полностью подтвержденной для газов, встречает возражения применительно не только к жидким, но даже к твердым диэлектрикам. В случае жидких диэлектриков эти возражения подкрепляются результатами изучения начальных стадий пробоя жидкости с помощью СФР в лучах с лазерной подсветкой. Установлено, что развитие пробоя начинается с формирования оптических неоднородностей в межэлектродном пространстве: в местах образования будущих каналов пробоя жидкость становится малопрозрачной. Наиболее четкие фотографии с разрешением в 1 мкм позволяют обнаружить густое переплетение микроскопических темных нитей — развивающийся пробой древовидной формы. Высказываются предположения, что такие оптические неоднородности связаны с образованием в жидкости газовых пузырей, вызванных ее разогревом токами эмиссии, автоионизацией молекул и емкостными токами. Однако такая гипотеза пока количественно не проанализирована и не приобрела формы теории.

Представления о развитии электронных лавин в жидкости еще не потеряли значения. Основанная на этом предположении теория пробоя жидкости учитывает выражение для плотности тока на катоде, связанного с автоэлектронной эмиссией $j_k = aE_k^2 \exp(-b/E_k)$ (формула Фаулера — Нордгейма), и выражение для плотности тока на аноде $j_a = j_k \exp(\alpha_T' h)$, обусловленного ударной ионизацией электронами. Здесь E_k — напряженность поля у катода; a, b — коэффициенты; α_T' — эффективный коэффициент ударной ионизации, учитывающий прилипание электронов к молекулам жидкости. Экспериментальное

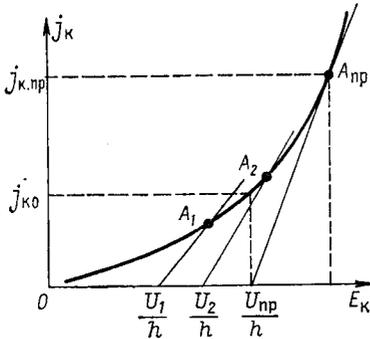


Рис. 108. Схема, иллюстрирующая гипотезу об электрическом пробое жидкостей.

рицательными носителями в жидкости, позволяет установить почти линейную зависимость $E_k = f(j_k)$:

$$E_k = E_{cp} + \frac{j_k [(a_T' h - 1) \exp(a_T' h) + 1]}{4\epsilon\epsilon_0\mu_+ E_{cp}},$$

где μ_+ — подвижность положительных ионов.

Напряженность поля у катода превышает среднюю в результате образования положительного объемного заряда, поскольку электроны, обладающие большей подвижностью, уходят на анод быстрее, чем положительные ионы на катод. С повышением E_k в соответствии с соотношением Фаулера — Нордгейма плотность тока у катода возрастает. В качестве критерия развития пробоя может быть выбрано условие бесконечного возрастания тока, что теоретически возможно при условии касания прямой $E_k = f(j_k)$ и кривой $j_k = f(E_k)$, как показано на рис. 108. К сожалению, в рамках рассмотренной теории исследуется лишь пробивная напряженность поля, но не анализируется сам процесс образования канала пробоя. Проведение такого анализа становится возможным на основе результатов экспериментального

изучение электропроводности жидкости в сильных электрических полях подтверждает справедливость этих выражений для плотности тока (см. гл. II).

Формулировка критерия пробоя жидкости основана на установлении связи между плотностью тока эмиссии и ударной ионизацией, объемным зарядом и напряженностью поля у катода. Приближенное решение уравнения Пуассона $\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0}$, учи-

тывающее объемный заряд, создаваемый положительными и отрицательными носителями в жидкости, позволяет установить почти линейную зависимость $E_k = f(j_k)$:

исследования развития канала современными методами скоростной фоторегистрации.

Пробой жидких диэлектриков, содержащих влагу. На электрическую прочность изолирующих жидкостей, в частности трансформаторного масла, сильное влияние оказывает влага (рис. 109). Выдержка его во влажной атмосфере приводит к снижению, а в сухой атмосфере — к повышенной электрической прочности.

В теории А. Геманта рассматривается пробой жидкого диэлектрика, содержащего влагу в виде эмульсии. Согласно расчетам Геманта под действием электрического поля капельки влаги вытягиваются, приобретая форму эллипсоидов. При достаточно большой напряженности поля вытянутые эллипсоиды соединяются между собой, в результате чего в образовавшемся

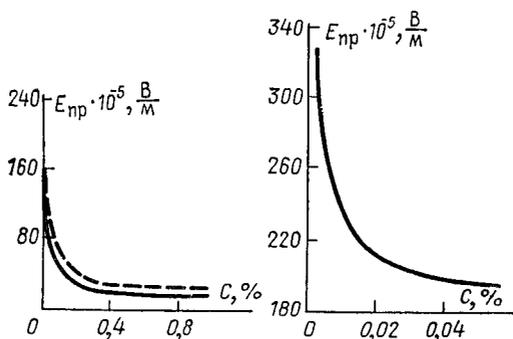


Рис. 109. Зависимость электрической прочности трансформаторного масла от концентрации воды (штриховая линия — расчет по теории Геманта).

при этом канале происходит разряд. Зависимость $E_{пр}$ от концентрации влаги в изолирующей жидкости с учетом электростатических сил и поверхностного натяжения $E_{пр} = f(C)$, рассчитанная Гемантом, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Влияние растворенного газа на электрическую прочность. Экспериментально установлено, что при повышении напряжения в жидкости, содержащей растворенный газ, перед пробоем появляются газовые пузырьки. В результате пробивное напряжение таких жидкостей значительно падает с понижением давления или с приближением к температуре кипения, т. е. в условиях, облегчающих образование газовых пузырьков (рис. 110).

Причины образования газовых пузырьков рассматривались в теориях Н. Эдлера, П. А. Флоренского, Ф. Ф. Волькенштейна. Согласно теории Эдлера вблизи электрода имеется слой жидкости с повышенным удельным сопротивлением, содержащий микроскопические зародыши газовых пузырьков. При прохождении

дении тока через этот слой в сильном электрическом поле выделяется такое количество тепла, что при некотором напряжении указанный слой нагревается до температуры кипения, происходит интенсивное газовыделение и наступает пробой. Исходя из этих соображений Эдлер получает выражение для пробивного напряжения жидкости, содержащей газ:

$$U_{пр} j_{пр} = 2(T_{кип} - T) \frac{\lambda}{h_3},$$

где h_3 — толщина приэлектродного слоя; $j_{пр}$ — плотность тока перед пробоем; λ — удельная теплопроводность жидкости.

По этой формуле можно получить зависимость $U_{пр} = f(T)$, качественно согласующуюся с экспериментальными данными, если известны вольт-амперная характеристика $j = f(U)$ и функция Клаузиуса — Клайперона $T_{кип} = f(p)$. Однако расчет затрудняется отсутствием сведений о толщине приэлектродного слоя h_3 .

В электроизоляционных маслах, температура кипения которых выше температуры разложения (110—120 °С), появление газовых пузырьков перед пробоем может быть связано не с испарением жидкости, а с химическим разложением под влиянием нагревания. Кроме того, образование пузырьков и их рост могут происходить под действием газового разряда. В этом случае

повышается удельный вес, возрастает вязкость масла, увеличивается температура вспышки. Обработка масел воздействием разрядов называется вольтализацией и находит применение в технике.

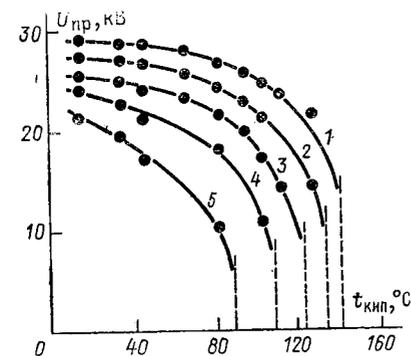


Рис. 110. Зависимость $U_{пр} = f(T_{кип})$ для ксилотола в постоянном электрическом поле при разном давлении. 1— $1 \cdot 10^6$; 2— $0,8 \cdot 10^6$; 3— $0,6 \cdot 10^6$; 4— $0,4 \cdot 10^6$; 5— $0,2 \cdot 10^6$ Па.

В теории Флоренского и Волькенштейна рассматривается процесс увеличения объема газового пузырька у электрода в результате газовыделения из масла под действием газового разряда. При достаточной интенсивности газового разряда пузырьки газа, отрываясь от электрода и перемещаясь в направлении электрического поля, образуют цепочку, вдоль которой развивается канал пробоя.

Пробой жидких диэлектриков, содержащих взвешенные твердые частицы. В работе, выполненной под руководством Я. И. Френкеля, изучался пробой жидких диэлектриков, содержащих металлические частицы. Было установлено, что сначала частицы приобретают положительный заряд, движутся к ка-

тоту, покрывая его толстым рыхлым слоем. Приобретая у катода отрицательный заряд, многие из них движутся к аноду, а с течением времени все пространство между электродами оказывается заполненным агрегатами частиц, образующих мостики. После этого может произойти пробой, если средняя напряженность поля $E_{пр} = U_{пр}/h$ достаточна для пробоя оксидных пленок, покрывающих частицы. Значение $E_{пр}$ возрастает с уменьшением размеров суспендированных частиц (от $4 \cdot 10^5$ до $13 \cdot 10^5$ В/м при уменьшении диаметра алюминиевых частиц в пять раз).

После пробоя частицы с электродов осыпаются на дно сосуда, а между электродами наблюдается тонкая нить — мостик из частиц, сопротивление которой (в случае медных частиц диаметром 40 мкм) составляет около 25 Ом. Мостик сохраняется около часа, а при пропуске тока — и более длительное время.

Изучение пробоя жидких диэлектриков, содержащих влагу, растворенный газ, примеси твердых частиц, весьма важно для практики.

§ 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Три основные формы пробоя твердых диэлектриков. Развитие пробоя в твердых диэлектриках проходит по крайней мере две стадии — подготовительную (стадию потери электрической прочности или формирования разряда) и завершающую (стадию разрушения)*. По природе процессов, определяющих развитие подготовительной стадии, и в соответствии с экспериментальными данными, характеризующими зависимость пробивного напряжения $U_{пр}$ от времени τ , температуры T и других факторов, различают три основные формы пробоя твердых диэлектриков.

1. Электрический пробой обусловлен электронными процессами, происходящими в сильном электрическом поле и приводящими к лавинообразному увеличению концентрации носителей в диэлектрике. Типичным признаком электрической формы пробоя, если обеспечены достаточная однородность диэлектрика и равномерность электрического поля, является слабая зависимость пробивной напряженности от температуры, толщины образца и времени приложения напряжения (при $\tau \geq 10^{-7} \div 10^{-6}$ с). Для исключения различных побочных явлений при изучении электрической формы испытания на пробой проводят импульсным напряжением.

2. Тепловой пробой обусловлен прогрессивно нарастающим выделением тепла в диэлектрике за счет диэлектрических

* Г. А. Воробьев выделяет также третью стадию — послепробойную.

(джоулевых) потерь. Типичными для тепловой формы пробоя являются следующие зависимости:

$$U_{\text{пр}} = U_0 \exp\left(\frac{W_{aU}}{kT}\right), \quad U_{\text{пр}}^2 = \frac{A}{\tau}, \quad U_{\text{пр}} \sim \sqrt{R},$$

где R — активное сопротивление диэлектрика; $W_{aU} = W_{aR}/2$ — энергия активации; τ — время выдержки (длительность импульса); U_0, A — коэффициенты.

Обратная пропорциональная зависимость между $U_{\text{пр}}^2$ и τ обеспечивается при сравнительно малых значениях τ .

В случае тепловой формы пробоя прогрессирующий нагрев можно зарегистрировать непосредственно — по возрастанию температуры либо косвенно — по увеличению проводимости или диэлектрических потерь с течением времени.

3. Электрохимическая форма пробоя (электрическое старение) обусловлена сравнительно медленными изменениями химического состава и структуры диэлектрика, развивающимися под действием электрического поля или разрядов в газовых прослойках и включениях. Основной характеристикой этой формы пробоя является зависимость времени жизни τ от напряжения, частоты и температуры. Для ряда диэлектриков эти зависимости выражаются соотношениями

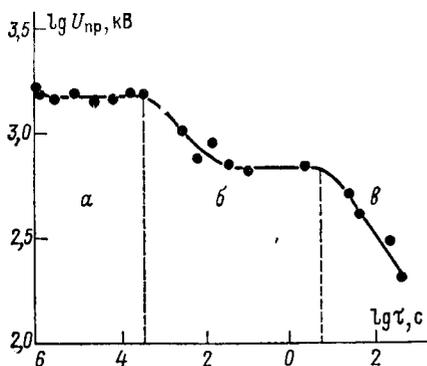


Рис. 111. Зависимость $\lg U_{\text{пр}} = f(\lg \tau)$ для тонких слоев алунда при $T = 1300 \text{ K}$ и $h = 70 \text{ мкм}$.

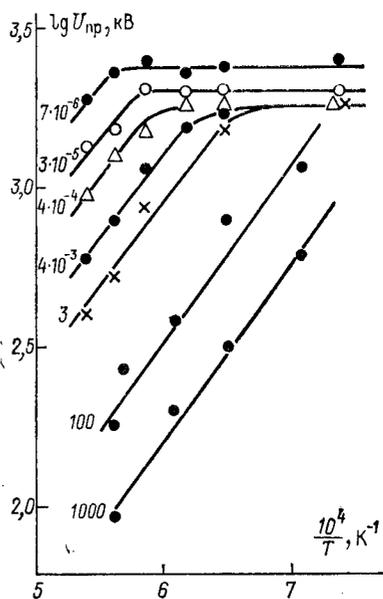


Рис. 112. Зависимость $\lg U_{\text{пр}} = f(1/T)$ для тонких слоев алунда при разных τ (в секундах).

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_{ar}}{kT}\right), \quad \tau = BU^{-m}, \quad \tau f = \text{const.}$$

Механизм процессов, вызывающих разрушение, зависит как от природы диэлектрика, так и от условий испытаний.

Кроме перечисленных трех основных форм пробоя возможны также некоторые другие разновидности или промежуточные его формы — электромеханический, электротермомеханический и др. Однако существование этих разновидностей не доказано окончательно.

В зависимости от условий испытаний в одном и том же диэлектрике могут наблюдаться разные формы пробоя. Например, для тонких слоев алунда (спеченной окиси алюминия) в интервале температур от комнатной до 2000 К и времени τ от 10^{-6} до 10^6 с отмечались все три основные формы пробоя (рис. 111, 112): электрическая — при относительно низкой температуре или в области малых значений τ , тепловая — при повышенной температуре в интервале $10^{-3} \leq \tau \leq 10$ с и электрическое старение — при повышенной температуре и длительных испытаниях ($\tau \gg 10$ с).

Развитие канала при электрическом пробое твердых диэлектриков. Первые сведения о скорости развития канала пробоя в твердом диэлектрике были получены в результате исследования неполного пробоя, при котором канал прорастает не на всю толщину диэлектрика. Это обеспечивается регулировкой длительности импульса напряжения или использованием метода отсечки напряжения, когда испытательный импульс с одного генератора подается одновременно на два приблизительно одинаковых образца (полный пробой одного из них приводит к резкому спаду напряжений, в результате чего канал пробоя в другом образце не успевает прорасти через всю толщину образца).

В настоящее время развитие канала пробоя изучают с помощью скоростной фоторегистрации в режиме покадровой съемки либо с применением развертки во времени. Для исследования начальных стадий развития разряда используют электронно-оптические преобразователи, фотографирование в лучах лазерной подсветки, что позволяет получить разрешение во времени в несколько наносекунд и в пространстве — в несколько микрометров.

Форма каналов неполного пробоя зависит от структуры диэлектрика. В аморфном диэлектрике канал пробоя имеет вид извилистой, ветвящейся линии. В кристалле эти каналы прямолинейны и ориентированы, как правило, в одном из кристаллографических направлений. Например, по данным одной из работ в кристаллах NaCl и KCl в неоднородном поле с острия, обладающего положительным потенциалом, канал распространялся преимущественно в направлении (111) или (110), а с острия, имеющего отрицательный потенциал, — в направлении (100).

Однако направленность канала пробоя в кристаллах зависит от многих факторов, и в частности от температуры.

На начальной стадии развития канал неполного пробоя в кристаллах NaCl имеет диаметр менее 1 мкм и характеризуется прерывистостью. Затем плотность тока достигает $10^8 - 10^9$ А/м², и происходит проплавление канала — расширяет его до диаметра 10—12 мкм. В диэлектрике распространяется ударная волна, которая фиксируется на фотографиях, полученных с помощью лазерной подсветки. При развитии канала неполного пробоя наблюдается свечение прилегающей к нему области, диаметр которой во много раз превосходит диаметр самого канала.

Процесс постепенного прорастания канала можно назвать стадией формирования разряда (потери электрической прочности). Как только проводящий канал касается противоположного электрода, сила тока, протекающего через диэлектрик, резко увеличивается, напряжение на электродах уменьшается, так как возрастает разность потенциалов на внутреннем сопротивлении источника напряжения (или происходит его разрядка, если напряжение снимается с батареи конденсаторов). Этот процесс можно назвать стадией завершения разряда (разрушения). Степень разрушения диэлектрика на этой стадии определяется не только свойствами самого диэлектрика, но и энергией источника, выделяющейся в процессе разряда.

Исследуя зависимость длины каналов неполного пробоя от времени воздействия напряжения, удалось установить скорость прорастания канала v в однородном и неоднородном полях. Результаты исследования показывают (табл. 11), что в кри-

Таблица 11

Вещество	$v \cdot 10^{-4}$, м/с	
	В однородном поле	В неоднородном поле (острие — плоскость)
NaCl		
от анода	2,0	4,4
от катода	0,45	0,4
Воздух		
от анода	150	25
от катода	79	2

сталле, как и в воздухе, скорость развития канала при разряде с анода значительно выше, чем при разряде с катода. Статистический анализ экспериментальных данных свидетельствует, что в твердых диэлектриках в однородном поле канал пробоя ана-

логично прорастанию положительного стримера в газоразрядном промежутке распространяется преимущественно с анода. Однако скорость развития канала в воздухе в 10—100 раз выше, чем в кристалле NaCl и других твердых диэлектриках.

Основные закономерности электрического пробоя щелочно-галоидных кристаллов. Представления о механизме электрической формы пробоя диэлектриков развивались, главным образом, на основе экспериментальных исследований пробоя щелочно-галоидных кристаллов. Эти кристаллы прозрачны, имеют простое строение, многие свойства их достаточно хорошо известны, что облегчает развитие теории пробоя.

Существует ряд данных, указывающих на электронный характер процесса электрического пробоя в твердых диэлектриках. Электронные токи в них могут быть обусловлены прежде всего инжекцией электронов из катода. Такие токи достигают больших значений в идеальных диэлектриках, которые играют роль ловушек электронов. В реальных диэлектриках электроны захватываются ловушками, образуя отрицательный объемный заряд, и значение тока, проходящего через диэлектрик, уменьшается (сила тока ограничена объемным зарядом). При высокой напряженности поля все ловушки должны оказаться заполненными, и плотность тока резко возрастает до значения, присущего диэлектрику без ловушек.

Исследование тока, проходящего через щелочно-галоидные кристаллы при импульсном напряжении, показало, что зависимость $\lg(j/E^2) = f(1/E)$ выражается прямой линией, т. е. справедлива формула Фаулера—Нордгейма для эмиссии электронов под действием поля. Эффективная работа выхода из металла в диэлектрик, определенная по наклону таких прямых, составляет $0,3 \div 0,6$ эВ, что значительно меньше работы выхода из металла в вакуум.

Непосредственные доказательства возможности ударной ионизации электронами в твердых диэлектриках получены при введении электронов с помощью электронного пучка через тонкий катод (100 Å) в кристалл NaCl толщиной от 1,6 до 6,5 мкм. Сила тока, протекающего через кристалл в интервале $5 \cdot 10^7 \leq E \leq 10^8$ В/м, соответствовала силе тока электронного пучка, а при $E > 10^8$ В/м наблюдалось возрастание ее, связанное с ударной ионизацией. Как это и должно быть при ударной ионизации, рост силы тока был более резким в более толстых образцах кристаллов (рис. 113).

Высокая скорость развития канала пробоя, схожесть с развитием стримеров при разряде в газах, как и в случае газообразных диэлектриков, зависимость пробивного напряжения от полярности электродов в неоднородном поле ($U_{пр}$ меньше в случае положительного потенциала острия) позволяют предполагать, что пробой твердых диэлектриков, как и разряд в газах, обладает лавинно-стримерным механизмом развития. Это

предположение подтверждается также результатами исследования зависимости пробивного напряжения от толщины, температуры, а также зависимости времени развития пробоя от толщины диэлектрика. Действительно, исследование зависимости $E_{пр} = f(h)$ для щелочно-галогидных кристаллов, а также для полимерных диэлектриков показало наличие упрочнения (возрастание

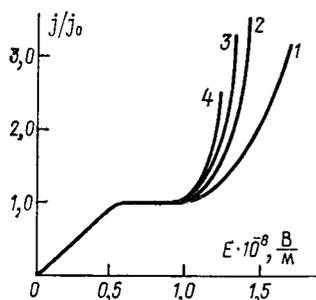


Рис. 113. Зависимость тока от напряженности электрического поля в кристаллах при разных h . 1—1,6; 2—3,2; 3—4,5; 4—6,6 мкм.

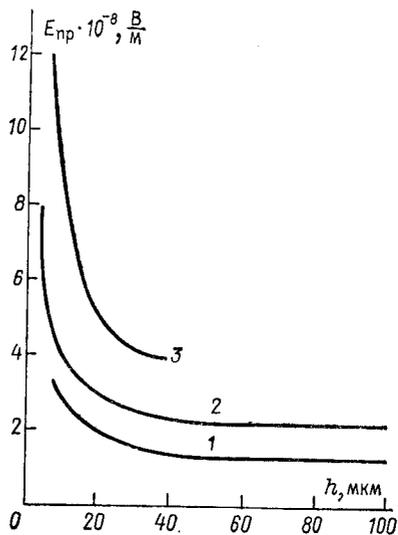


Рис. 114. Зависимость $E_{пр} = f(h)$ для кристаллов КВг (1), КСл (2) и для целлулоида (3).

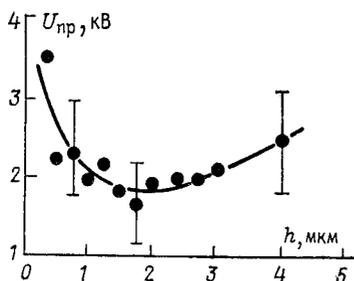


Рис. 115. Зависимость $U_{пр}$ от толщины кристалла NaCl.

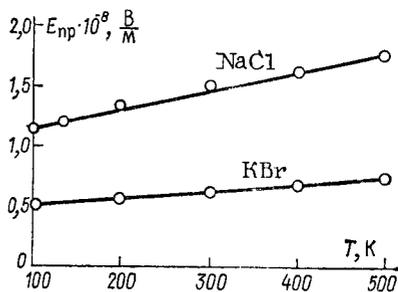


Рис. 116. Зависимость $E_{пр} = f(T)$ для кристаллов NaCl и КВг при испытаниях на импульсах $\tau = 10^{-6}$ с (точки — экспериментальные данные, линии — значения, рассчитанные по теории В. А. Чуенкова).

$E_{\text{пр}}$ с уменьшением толщины до 10—15 мкм и менее (рис. 114). Как и в случае газообразных диэлектриков, при толщине $h \approx \approx 2$ мкм на зависимости $U_{\text{пр}} = f(h)$ был обнаружен минимум, что соответствует закону Пашена для газов (рис. 115). Температурная зависимость $E_{\text{пр}}$ щелочно-галогидных кристаллов на импульсах $\tau \approx 10^{-6}$ с с увеличением температуры характеризуется монотонным ростом $E_{\text{пр}}$ (рис. 116). Это может быть связано с ростом интенсивности тепловых колебаний решетки, на которых электроны, обеспечивающие развитие ударной ионизации, рассеиваются (тормозятся). Наконец, зависимость времени развития пробоя в щелочно-галогидных кристаллах от толщины, как и для газообразных диэлектриков, имеет два разных участка (рис. 117). В интервале $h > h^*$ («толстые» образцы) время τ возрастает с увеличением h , а в интервале $h < h^*$ («тонкие» образцы) с увеличением h убывает. При $h \approx h^*$ при переходе от тонких образцов к толстым значение τ резко (скачкообразно) уменьшается примерно на два порядка.

Гипотезы о механизме электрического пробоя. Приведенные экспериментальные данные, как уже указывалось, свидетельствуют в пользу гипотезы, согласно которой электрический пробой твердых диэлектриков обусловлен ударной ионизацией электронами: кристаллографическая направленность канала пробоя, большая скорость развития канала, зависимость $E_{\text{пр}}$ от толщины диэлектрика, длительности импульса, температуры. Рассчитанные по теории ударной ионизации электронами значения $E_{\text{пр}}$ для щелочно-галогидных кристаллов по порядку величины совпадают с экспериментальными значениями $E_{\text{пр}}$ (рис. 116).

До развития теории ударной ионизации электронами предпринимались попытки объяснить природу электрического пробоя механическим разрушением кристаллической решетки (Р. Роговский, Г. Е. Горовиц) и ударной ионизацией ионами (А. Ф. Иоффе). Однако эти гипотезы не получили экспериментального подтверждения. Расчетные значения $E_{\text{пр}}$ в указанных случаях на один-два порядка превышали экспериментальные. Гипотеза ударной ионизации ионами оставила без объяснения быстрое развитие и кристаллографическую направленность канала пробоя, а гипотеза разрыва решетки под действием электростатических сил не смогла объяснить причину образования канала пробоя и существование пробоя в таких диэлектриках, которые не являются ионными кристаллами. В соответствии со сказанным эти гипотезы в настоящее время представляют лишь исторический интерес.

Основываясь на аналогии развития электрического пробоя в твердых диэлектриках и искрового разряда в газах, А. А. Воробьев и Г. А. Воробьев дополнили гипотезу ударной ионизации электронами. Наличие двух резко различающихся участков

зависимости $\tau = f(h)$ они объясняют существованием двух механизмов развития пробоя в твердом диэлектрике или газе:

1) лавинно-стримерного при $h > h^*$, когда одиночная лавина-родоначальница создает мощный объемный заряд у анода. В результате напряженность поля, обусловленная этим зарядом, достаточна для развития стримера, который образует канал пробоя, прорастающий преимущественно от анода к катоду. Время развития пробоя $\tau = h/v$ зависит от скорости распространения стримера v и увеличивается с толщиной диэлектрика h ;

2) многолавино-стримерного при $h < h^*$, когда под действием одиночной лавины образуется недостаточно мощный объемный заряд и условия для развития стримера создаются лишь при суммировании зарядов двух или нескольких лавин,

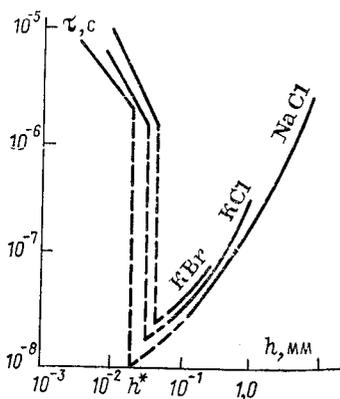


Рис. 117. Зависимость $\tau = f(h)$ для кристаллов KBr, KCl и NaCl.

падающих в одну и ту же область анода. Время статистического ожидания такого события достаточно велико: элементарный расчет позволяет объяснить возрастание τ на два порядка при переходе от лавинно-стримерного к многолавино-стримерному пробую. С уменьшением толщины диэлектрика каждая лавина обуславливает появление все меньшего объемного заряда, число лавин, которые должны попасть в одну область анода, возрастает, увеличивается соответственно и время τ .

Теория ударной ионизации электронами

рассматривает условия, приводящие к существенному увеличению концентрации электронов в зоне проводимости. Сам процесс ударной ионизации обычно представляют следующим образом. Электрон, находящийся в зоне проводимости, получает за единицу времени некоторую энергию A от электрического поля и вместе с тем теряет энергию B на взаимодействие с колебаниями решетки. При условии $A > B$ электрон, разгоняясь в зоне проводимости, увеличивает свою энергию W относительно дна зоны проводимости. Как только значение W становится больше значения энергии ионизации W_g , равной ширине запрещенной зоны, этот электрон с некоторой вероятностью может передать энергию другому электрону, находящемуся в заполненной (валентной) зоне, переводя его в зону проводимости. Таким образом, концентрация электронов в зоне проводимости возрастает.

Функции $A = f(E, W)$ и $B = f(W)$ вычисляют приближенными методами с учетом квантовомеханических особенностей поведения электрона в твердом диэлектрике. Типичный харак-

тер этих зависимостей представлен на рис. 118. Минимальное количество энергии, которое электрон может передать решетке, равно энергии фонона $\hbar\omega_d$ — кванта колебаний решетки, где ω_d — дебаевская частота оптических колебаний. Поэтому $B = 0$ при $W < \hbar\omega_d$, т. е. электрон при взаимодействии с колебаниями решетки энергии не теряет. Потери энергии электрона B резко возрастают при $W > \hbar\omega_d$, достигают максимума при энергии электрона порядка нескольких $\hbar\omega_d$, а затем медленно убывают с ростом W , поскольку с увеличением скорости электрона уменьшается вероятность столкновений его с фононами.

Величина A монотонно возрастает как с увеличением напряженности поля E , так и с возрастанием энергии электронов W . Точка пересечения кривых $A(E, W)$ и $B(W)$ соответствует условию баланса $B = A$, которому в свою очередь соответствует равновесная энергия электрона W_p . При $W > W_p$ движение электрона в зоне проводимости с течением времени ускоряется, так как $A > B$, а при $W < W_p$ — замедляется. Величина W_p уменьшается с ростом напряженности поля E .

В теории А. Р. Хиппеля высказано предположение, что для развития электрического пробоя необходимо выполнение условия $A \geq B$ для всех электронов в зоне проводимости, включая электроны с малыми энергиями. В теории Г. Фрелиха, наоборот, для развития пробоя считается достаточным выполнение условия $A = B$ только для быстрых электронов с энергией, близкой к энергии ионизации. Электрическая прочность, рассчитанная по теории Хиппеля, в соответствии со сказанным должна быть больше, чем по теории Фрелиха.

Поскольку в диэлектрике могут находиться электроны с достаточно высокой энергией, то условие Хиппеля хотя и достаточно для развития пробоя, но не является необходимым. Вместе с тем поскольку в результате ударной ионизации в диэлектрике вместо одного быстрого электрона появляются два медленных, то условия Фрелиха явно недостаточно для развития пробоя, так как оно исключает возможность лавинообразного нарастания концентрации электронов в диэлектрике. Учитывая эти обстоятельства, А. К. Ахизер и Е. М. Лифшиц предложили решать задачу о размножении электронов в диэлектрике под воздействием ударной ионизации на основе анализа кинетического уравнения Больцмана для всей совокупности электронов, находящихся в зоне проводимости диэлектрика. Подобная теория

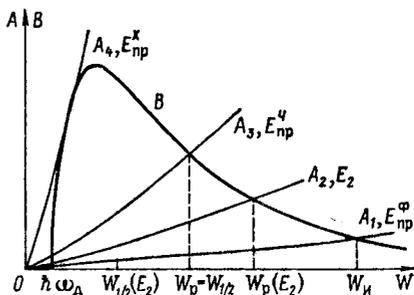


Рис. 118. Зависимости $A = f(E, W)$ и $B = f(W)$.

ударной ионизации была разработана в 50-х годах У. Геллером, У. Францем, Г. Фрелихом, И. Ямашитой и У. Ватанабе, В. А. Чуенковым.

В теории В. А. Чуенкова кинетическое уравнение для электронов проводимости в диэлектрике решается с учетом торможения электронов на колебаниях решетки, разгона электрическим полем, ударной ионизации и рекомбинации электронов с дырками. В результате этого решения получена зависимость распределения электронов по энергиям от напряженности электрического поля, и в частности определена величина $W_{1/2}(E)$, характеризующая среднее (медианное) значение энергии: половина всех электронов, попадающих после актов ионизации в зону проводимости, имеет энергию $W > W_{1/2}$, а другая — энергию $W < W_{1/2}$. С увеличением напряженности поля значения $W_{1/2}$ и W_p сближаются, и при условии $W_{1/2}(E_{пр}) = W_p(E_{пр})$ каждый второй электрон, появившийся в результате ионизации, может вновь разогнаться электрическим полем и опять участвовать в акте ионизации, после чего в зоне проводимости появляются два электрона. Таким образом, это условие играет роль критерия пробоя: величина $E = E_{пр}$ представляет собой минимальную напряженность поля, с ростом которой концентрация электронов в зоне проводимости начинает увеличиваться с течением времени, несмотря на рекомбинацию медленных электронов.

Расчитанные по теории В. А. Чуенкова зависимости $E_{пр} = f(T)$ для кристаллов KBr, NaCl совпадают с экспериментальными (рис. 116). Однако следует учесть, что во всех теориях ударной ионизации электронами процесс развития самого пробоя практически не рассматривается, только анализируются условия, при которых возможно размножение электронов в зоне проводимости за счет ударной ионизации в идеальном случае. Поэтому теории ударной ионизации не объясняют процесса развития канала пробоя и характера ряда экспериментальных зависимостей, связанных непосредственно с процессом пробоя.

Серьезная критика гипотезы ударной ионизации электронами содержится в работах Ю. Н. Вершинина. В частности, он напоминает, что ширина зоны проводимости в большинстве случаев не столь велика, чтобы электрон мог приобрести энергию, достаточную для ионизации. Кроме того, эффективная масса его резко возрастает с приближением к середине зоны, в результате чего электрон практически не получает ускорения под действием поля E .

Взамен гипотезы ударной ионизации электронами Ю. Н. Вершинин предлагает новую гипотезу о механизме развития пробоя, основанную на представлениях и доменной неустойчивости тока или напряженности поля в диэлектрике в сильных полях. Согласно этой гипотезе вольт-амперная характеристика диэлектриков в сильных полях может иметь S-образную или N-образ-

ную форму. В этом случае должно происходить соответственно шнурование тока или должны возникать области (домены) с повышенной напряженностью электрического поля. Предположения об электронном характере пробоя и инжекции электронов как основном источнике носителей сохраняются.

Явления доменной неустойчивости в полупроводниках достаточно хорошо известны. Для доказательства справедливости новой гипотезы о механизме электрического пробоя диэлектриков в работах Ю. Н. Вершинина предпринята попытка дать математический анализ и подтвердить экспериментально возможности таких явлений в диэлектриках в сильных электрических полях.

§ 5. ТЕПЛОВОЙ ПРОБОЙ ТВЕРДЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Теория теплового пробоя. Наличие диэлектрических (в переменном поле) или джоулевых (в постоянном) потерь приводит к выделению тепла и разогреву диэлектрика. Если фактор потерь или удельная проводимость возрастает с повышением температуры, то диэлектрические (джоулевы) потери в результате разогрева увеличиваются, а это ведет к дальнейшему повышению температуры. При малых значениях U в конце концов устанавливается тепловое равновесие, так что количество тепла, выделяющееся в диэлектрике, Q_A и отводимое в окружающее пространство Q_B равны.

С повышением напряжения тепловой пробой может перейти в силу одной из следующих причин:

1) в результате нарушения теплового равновесия и прогрессирующего разогрева — тепловой пробой I рода;

2) в результате термического разрушения диэлектрика при таком напряжении, когда тепловое равновесие еще не нарушено — тепловой пробой II рода;

3) вследствие искажения электрического поля за счет разогрева внутренних слоев, при котором в приэлектродных слоях напряженность поля достигает значения электрической прочности диэлектрика — тепловой пробой III рода.

В большинстве случаев происходит электротепловой пробой I рода, развитие которого поясняет как упрощенная, так и точная теория. Упрощенная теория основана на допущении, что температура диэлектрика одинакова по всей его толщине (это утверждение приближенно справедливо для тонких слоев диэлектрика). В таком случае количество выделяющегося тепла (в постоянном поле)

$$Q_A = \frac{U^2}{R} = \frac{U^2}{R_0} \exp[a(T - T_0)],$$

где $R = R_0 \exp[-a(T - T_0)]$ — сопротивление образца диэлектрика; T, T_0 — температура диэлектрика и окружающей среды; a — коэффициент.

Количество тепла, отводимое в окружающее пространство, согласно закону Ньютона

$$Q_B = \sigma (T - T_0),$$

где σ — коэффициент внешней теплопроводности.

Если прямая $Q_B = f(T)$ пересекает кривую $Q_A = f(T)$, то точке $Q_A = Q_B$ соответствует устойчивое тепловое равновесие: случайное незначительное изменение температуры вызывает такое различие между Q_A и Q_B , которое приводит к восстановлению равновесной температуры (рис. 119). Если же прямая $Q_B = f(T)$ касается кривой $Q_A = f(T)$, то равновесие в точке $Q_A = Q_B$ не может быть устойчивым: при случайном увеличении температуры $Q_A > Q_B$, что вызы-

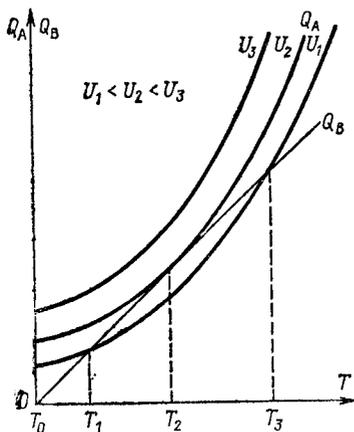


Рис. 119. Зависимости $Q_A = f(T)$ и $Q_B = f(T)$, поясняющие элементарную теорию теплового пробоя.

является критерием теплового пробоя I рода. Поэтому условие касания прямой $Q_B = f(T)$ и кривой $Q_A = f(T)$ является критерием теплового пробоя I рода.

Подставляя зависимости $Q_A = f(T)$ и $Q_B = f(T)$ в эти равенства, получаем

$$Q_A = Q_B, \quad \frac{dQ_A}{dT} = \frac{dQ_B}{dT},$$

$$T_{\text{пр}} - T_0 = \frac{1}{a}, \quad U_{\text{пр}} = \sqrt{\frac{R_0 \sigma}{ae}},$$

где e — основание натурального логарифма.

Более строгая теория теплового пробоя была разработана В. А. Фоком на основе решения

дифференциального уравнения теплового баланса для случая одномерного плоского или цилиндрического конденсатора с диэлектриком. Рассмотрим решение задачи при рационализованной форме записи уравнений.

Для плоского конденсатора с диэлектриком уравнение теплового баланса и граничные условия (в случае постоянного электрического поля) могут быть записаны в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dz^2} + j^2 \rho = 0, \quad j = \text{const},$$

$$\left. \frac{dT}{dz} \right|_0 = 0,$$

$$-\lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_h = \frac{c\lambda (T - T_0)}{h} = j\varphi,$$

где $c = \frac{\lambda_1 \sigma h}{\lambda (\lambda_1 + \sigma \delta)}$; λ, λ_1 — коэффициенты теплопроводности диэлектрика и металлического электрода; T, T_0 — температура в точке z и в окружающей среде; $2h, \delta$ — толщина диэлектрика и электрода; σ — коэффициент внешней теплопроводности; 2φ — разность потенциалов между электродами.

Согласно уравнению теплового баланса количество тепла $Q_A = j^2 \rho$, выделяемое в точке z в расчете на единицу объема, равно количеству тепла, отводимому от этого участка диэлектрика: $Q_B = -\lambda \frac{d^2 T}{dz^2}$. Плотность тока j в стационарном случае естественно постоянна по всей толщине диэлектрика. Первое граничное условие означает, что в соответствии с симметричной конструкцией рассматриваемого плоского конденсатора (рис. 120) температура в центре диэлектрика максимальна. Второе граничное условие выражает равенство между количеством тепла, подводимого к границе раздела диэлектрик — электрод $-\lambda \left. \frac{dT}{dz} \right|_h$, отводимого от этой границы $\frac{c\lambda (T_1 - T_0)}{h}$ и выделяемого внутри диэлектрика $j\varphi$. Коэффициент c рассчитывается с учетом линейной зависимости температуры от координаты в пределах электродов.

Обычно уравнения теории теплового пробоя решают при допущении, что удельное сопротивление ρ экспоненциально зависит от температуры:

$$\rho = \rho_0 \exp[-a(T - T_0)],$$

где ρ_0 — удельное сопротивление при $T = T_0$.

Введем новые переменные $v = a(T - T_0)$, $y = z/h$. Тогда приведенные равенства можно записать в безразмерном виде:

$$\frac{d^2 v}{dy^2} + D \exp(-v) = 0,$$

$$\left. \frac{dv}{dy} \right|_0 = 0,$$

$$-\left. \frac{dv}{dy} \right|_1 = cv_1 = \xi,$$

где $\xi = ahj\varphi/\lambda$, $D = ah^2\rho_0 j^2/\lambda$.

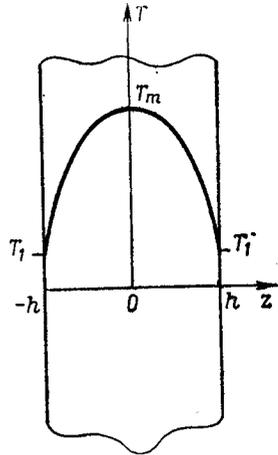


Рис. 120. Распределение температуры по толщине плоского конденсатора с диэлектриком.

Интегрируя уравнение теплового баланса, с учетом граничных условий получаем

$$\arccos \exp\left(\frac{v_1 - v_m}{2}\right) = \sqrt{\frac{D}{2}} \exp\left(-\frac{v_m}{2}\right),$$

где $v_m = a(T_m - T_0)$, T_m — максимальная температура (при $z = 0$).

Введя обозначения $\alpha = \arccos \exp\left(\frac{v_1 - v_m}{2}\right)$, установим зависимость между ξ и D в параметрической форме:

$$\xi = 2a \operatorname{tg} \alpha, \quad D = 2a^2 \sec^2 \alpha \exp\left(\frac{2a \operatorname{tg} \alpha}{c}\right).$$

Эти зависимости определяют вольт-амперную характеристику рассматриваемого конденсатора с учетом нагревания электрическим током. Такая характеристика выражается соотношением $\sqrt{D} = f(\xi/\sqrt{D})$, если учесть, что $\xi/\sqrt{D} \sim \varphi$, а $\sqrt{D} \sim j$. Зависимость $\sqrt{D} = f(\xi/\sqrt{D})$ имеет максимальное значение $\xi_{\text{пр}}/\sqrt{D_{\text{пр}}}$, выше которого уравнение теплового баланса решения не имеет. Следовательно, это значение соответствует условию теплового пробоя*. Математически условие пробоя может быть выражено в виде $\frac{d\varphi}{dj} = 0$, т. е.

$$\frac{d(\xi/\sqrt{D})}{d\sqrt{D}} = 0, \quad \text{или} \quad \frac{d\xi}{dD} = \frac{\xi}{2D}.$$

После подстановки функций $\xi = f(\alpha)$ и $D = f(\alpha)$ выводим условие пробоя

$$c = \sin \alpha_{\text{пр}} \sec^3 \alpha_{\text{пр}} (\alpha_{\text{пр}} + \sin \alpha_{\text{пр}} \cos \alpha_{\text{пр}}).$$

Для вычисления пробивного напряжения полученное из этого условия значение $\alpha_{\text{пр}}$ следует подставить в равенство, определяющее разность потенциалов между электродами:

$$U_{\text{пр}} = 2\varphi_{\text{пр}} = 2 \sqrt{\frac{\lambda \rho_0}{a}} \frac{\xi_{\text{пр}}}{\sqrt{D_{\text{пр}}}} = \sqrt{\frac{8\lambda \rho_0}{c}} \Phi(c),$$

где

$$\Phi(c) = \sin \alpha_{\text{пр}} \exp\left(\frac{\alpha_{\text{пр}} \operatorname{tg} \alpha_{\text{пр}}}{c}\right).$$

* Интересно отметить, что решение задачи о тепловом пробое на ЭЦВМ при условии $\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right)$ дает вольт-амперную характеристику S-образной формы, а не просто кривую $\varphi = f(j)$ с максимумом при $\varphi = \varphi_{\text{пр}}$. Расчетное значение $U_{\text{пр}}$ не отличается существенно от вычисленного аналитически при условии $\rho = \rho_0 \exp[-a(T - T_0)]$, что отмечалось еще В. А. Фоком. Однако S-образный характер вольт-амперной характеристики позволяет предсказать и объяснить эффект переключения — резкого возрастания силы тока до нового стационарного значения (эффект Овшинского).

Зависимость $\Phi(c)$ была рассчитана в широком интервале изменения c (рис. 121). Аналогично была решена задача о тепловом пробое диэлектрика в переменном электрическом поле. В этом случае в формуле для $U_{пр}$ величину ρ необходимо заменить выражением $(\epsilon_0 \epsilon' \omega \operatorname{tg} \delta)^{-1}$, а функцию $\Phi(c)$ — функцией $\Phi_1(c)$ (рис. 121). Величина $\Phi_1(c) < \Phi(c)$, и при условии $c \rightarrow \infty$ значение $\Phi(c) \rightarrow 1$, а $\Phi_1(c) \rightarrow 0,66$. Такое различие между $\Phi(c)$ и $\Phi_1(c)$ обусловлено неодинаковым распределением потенциала по слою диэлектрика в постоянном и переменном электрических полях. В первом случае напряженность поля E пропорциональна удельному сопротивлению ρ . С повышением температуры в среднем слое значение ρ уменьшается, поэтому в постоянном поле значение E в средней части диэлектрика оказывается меньше, чем по краям. Такое распределение поля как бы облегчает условия работы диэлектрика.

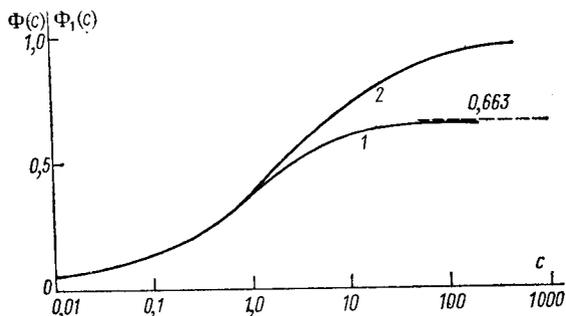


Рис. 121. Зависимости $\Phi = \Phi(c)$ (2) и $\Phi_1 = \Phi_1(c)$ (1) по Фоку.

В переменном электрическом поле при условии $\operatorname{tg} \delta \leq 0,3$, которое обычно соблюдается, напряженность поля E обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости ϵ . Поскольку ϵ очень слабо зависит от температуры, то $E \approx \operatorname{const}(z)$ и условия работы диэлектрика оказываются более жесткими, т. е. значения $U_{пр}$ меньше, чем в постоянном электрическом поле.

Значение $U_{пр}$, полученное в результате решения уравнения теплового баланса, соответствует достаточно длительному времени τ , необходимому для установления теплового равновесия. Такое значение $U_{пр} = U_{пр \infty}$ теоретически равнозначно условию $\tau \rightarrow \infty$. При $U > U_{пр \infty}$ тепловое равновесие не может установиться, и тепловой пробой происходит за конечное время.

Расчет времени разбоя теплового пробоя $\tau_{пр}$ в зависимости от напряжения $U_{пр}$ может быть осуществлен на основе решения нестационарного уравнения теплопроводности

$$Cd \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + j^2 \rho,$$

которое отличается от уравнения теплового баланса слагаемым $Cd \frac{\partial T}{\partial t}$, характеризующим нагрев диэлектрика (C — теплоемкость, d — плотность). Это уравнение решается приближенными методами (численным интегрированием), и в результате связь между $U_{\text{пр}}$ и $\tau_{\text{пр}}$ определяется выражением

$$\tau_{\text{пр}} U_{\text{пр}}^2 \frac{Cdh^2\rho_0}{a} \Psi \left(\frac{eU_{\text{пр}\infty}^2}{U_{\text{пр}}^2} \right),$$

где функция $\Psi \left(\frac{eU_{\text{пр}\infty}^2}{U_{\text{пр}}^2} \right)$ может быть представлена в виде графика (рис. 122). Построенная по этому выражению расчетная зависимость $\lg U_{\text{пр}} = f(\lg \tau)$ (рис. 123) в основном соответствует экспериментальным данным (полученным, например, для

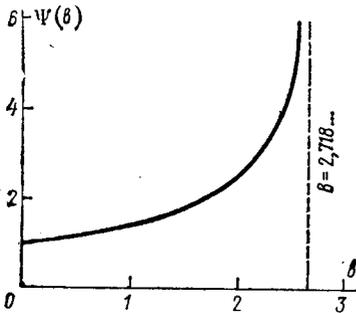


Рис. 122. Функция $\Psi = \Psi(b)$, где $b = eU_{\text{пр}\infty}^2 / U_{\text{пр}}^2$.

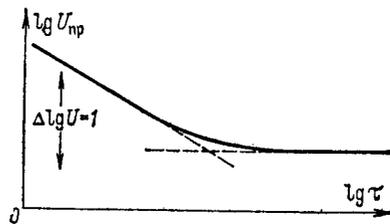


Рис. 123. Зависимость $\lg U_{\text{пр}} = f(\lg \tau)$ при электротепловом пробое.

тонких слоев алунда). В предельном случае $U_{\text{пр}} \gg U_{\text{пр}\infty}$ выделение тепла и разогрев диэлектрика происходят весьма интенсивно, поэтому слагаемым $\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ можно пренебречь по сравнению с $j\rho$ или $Cd \frac{\partial T}{\partial t}$. Это значит, что диэлектрик разогревается равномерно по всей толщине, т. е. $E = \text{const}$. Принимая во внимание, что $\rho = \rho_0 \exp[-a(T - T_0)]$, можем приближенно записать

$$Cd \frac{dT}{dt} = \frac{E^2}{\rho_0} \exp[a(T - T_0)].$$

Интегрируем это уравнение, считая условием пробоя $T \rightarrow \infty$:

$$\tau_a U_{\text{пр}}^2 = \frac{Cdh^2\rho_0}{a} = \text{const.}$$

Здесь время τ_a соответствует времени развития теплового пробоя в адиабатических условиях, т. е. при устранении теплоотвода от внутренних частей диэлектрика. Очевидно, что τ_a обратно пропорционально $U_{\text{пр}}^2$.

Итак, с возрастанием времени τ по зависимости $U_{\text{пр}} = f(\tau)$ можно проследить переход от адиабатических условий $\tau_a U_{\text{пр}}^2 = \text{const}$ к стационарному режиму $U_{\text{пр}} = U_{\text{пр} \infty}$. Зависимость $U_{\text{пр}} = f(\tau)$ в промежуточной области определяется функцией $\Psi(eU_{\text{пр} \infty}^2 / U_{\text{пр}}^2)$.

Сопоставление результатов теории теплового пробоя с экспериментальными данными. В массивных образцах развитие теплового пробоя протекает сравнительно медленно, и тогда удается непосредственно наблюдать ускоряющееся с течением времени возрастание $\text{tg } \delta$ или j (рис. 124). Такие опыты являются подтверждением самого факта теплового пробоя. Еще более убедительные свидетельства получены с помощью скоростных приборов инфракрасного видения: удалось изучить

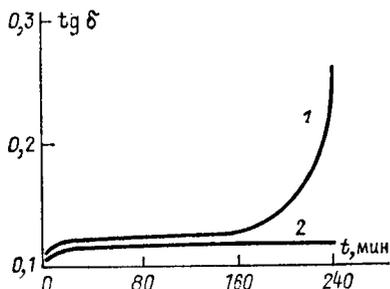


Рис. 124. Зависимость $\text{tg } \delta$ от времени при тепловом пробое (1) ($U_{\text{пр}} = 54$ кВ) и при отсутствии его (2) ($U_{\text{пр}} = 46$ кВ) для толстых бакелитовых досок.

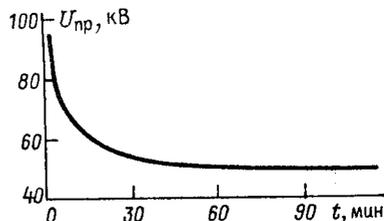


Рис. 125. Зависимость пробивного напряжения от времени при тепловом пробое бакелита.

изменение температуры со временем и распределение ее в образце в полном соответствии с теорией теплового пробоя.

Если непосредственное исследование возрастания температуры или активной проводимости образца диэлектрика с течением времени невозможно, то достаточно убедительные свидетельства в пользу существования тепловой формы пробоя можно представить, сопоставляя экспериментально исследованные закономерности пробоя с рассчитанными теоретически, а также сравнивая расчетные и измеренные значения пробивного напряжения.

Строгая экспериментальная проверка теории теплового пробоя была проведена впервые А. Ф. Вальтером и его учениками. Для устранения трудно контролируемых перепадов температуры были использованы электроды из исследуемого диэлектрика, обернутого тонкой металлической фольгой (в случае сплошных металлических электродов такие перепады температуры возможны благодаря резкому различию между удельной теплопроводностью металла и диэлектрика). Значения $U_{\text{пр} \infty}$, которые

сопоставлялись с расчетными, были найдены путем экстраполяции экспериментально изученной зависимости $U_{пр} = f(\tau)$ на значение $\tau \rightarrow \infty$. Например, для бакелизованной бумаги значение $U_{пр \infty}$ можно было получить лишь при выдержке образцов под напряжением не менее одного часа (рис. 125).

В работах А. В. Вальтера и его учеников нашли подтверждение основные выводы теории теплового пробоя:

1) зависимости $\lg U_{пр} = f(T)$ и $\lg \sqrt{\rho} = f(T)$ для каменной соли имеют вид параллельных прямых (рис. 126), т. е. действительно соблюдается пропорциональность между $U_{пр}$ и $\sqrt{\rho}$;

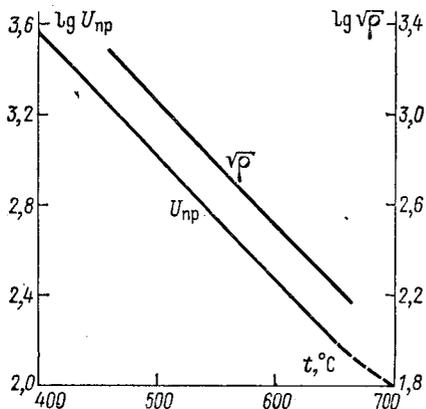


Рис. 126. Зависимости $\lg U_{пр} = f(T)$ и $\lg \sqrt{\rho} = f(T)$ для NaCl.

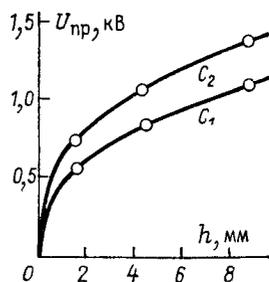


Рис. 127. Расчетные зависимости пробивного напряжения от толщины (линии) и экспериментальные (точки) для фарфора (c_1 и c_2 — условия охлаждения).

2) экспериментальные значения пробивного напряжения фарфора совпадают с расчетными и хорошо укладываются на рассчитанную теоретически зависимость $U_{пр} = f(h)$ (рис. 127);

3) существует предсказываемая теорией пропорциональность между $U_{пр}$ и $\sqrt{\lambda_{\omega}}$ при высокочастотных испытаниях, поскольку активное удельное сопротивление $\rho = (\epsilon_0 \epsilon' \operatorname{tg} \delta \omega)^{-1}$ и длина волны λ_{ω} обратно пропорциональны частоте;

4) экспериментально установлено постоянство произведения $U_{пр}^2 \tau$ при импульсных испытаниях на пробой в условиях, когда $U_{пр}$ значительно превышает $U_{пр \infty}$.

В тех случаях, когда специальные меры для устранения различных побочных факторов, не учитываемых теорией, принять невозможно, расхождение между расчетными и экспериментальными значениями $U_{пр}$ может достигать 30—40% и более, и эм-

пирические зависимости не строго соответствуют теоретическим. Однако и в этих случаях удается получить доказательства в пользу тепловой формы пробоя путем сопоставления экспериментальных данных с расчетными. Например, при изучении пробоя тонких слоев алунда были обнаружены характерные для теплового пробоя зависимости $U_{пр} = f(T)$, $U_{пр} = f(\tau)$ и установлена приблизительная пропорциональность $U_{пр} \sim \sqrt{\rho}$. Для расчета пробивного напряжения, чтобы учесть неодинаковые условия охлаждения со стороны внутреннего и внешнего электродов, а также наличие потока тепла от одного электрода к другому, теорию теплового пробоя пришлось обобщить. Расчетные значения с точностью до 30—40% согласуются с экспериментальными в широком интервале изменения T и τ , что подтверждает наличие тепловой формы пробоя в тонких слоях алунда при высоких температурах и в интервале $\tau = 10^{-3} \div \div 10$ с.

Наличие теплового пробоя в некоторых полимерных диэлектриках было экспериментально доказано непосредственным измерением температуры в образцах перед пробоем. Однако для правильного расчета пробивного напряжения по теории теплового пробоя необходимо было учесть зависимость удельной проводимости от напряженности поля и температуры, которую можно представить в виде

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{E}{E_0} \right)^m \exp [a(T - T_0)].$$

В этом случае

$$E_{пр} = E_0 \sqrt[2+m]{\frac{2\sigma}{a\gamma_0 E_0^2 h c}},$$

и расчетные значения $E_{пр}$ для полиэтилена и полистирола при высоких температурах несущественно отличаются от экспериментальных (рис. 128). Следовательно, гипотеза о тепловом пробое полимеров при высоких температурах не лишена смысла даже применительно к таким полимерным диэлектрикам, как полиэтилен, полистирол, полиэтилентерефталат.

В некоторых работах недооценивалась роль теплового пробоя, считалось, что при достаточно хороших условиях охлаждения пробивное напряжение с ростом температуры в щелочно-галоидных кристаллах и других диэлектриках может уменьшаться и при электрической форме пробоя. Ошибочность подобного рода утверждений становится очевидной при сопоставлении экспериментальных данных по пробую NaCl, полученных разными исследователями. Зависимости $\lg E_{пр} = f(T)$ имеют вид параллельных прямых в тех интервалах температур, где $E_{пр}$ с ростом T уменьшается (рис. 129).

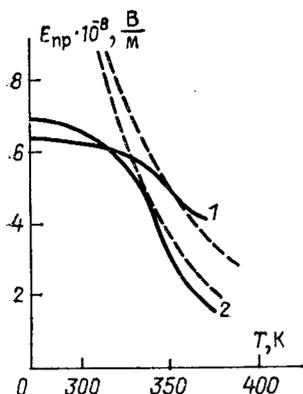


Рис. 128. Расчетные (штриховые линии) и экспериментальные (сплошные линии) зависимости $E_{пр}$ от температуры для полистирола (1) и полиэтилена (2).

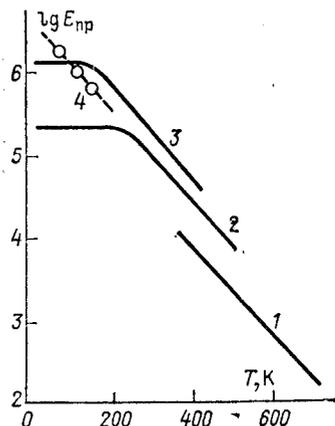


Рис. 129. Зависимости $\lg E_{пр} = f(T)$ для NaCl, полученные А. Ф. Вальтером (1, 2), А. Р. Хиппелем (3), Г. А. Андреевым (4) при разных условиях охлаждения.

Соотношения теории теплового пробоя в настоящее время используются в инженерной практике для выбора рабочих значений напряжения, исключающих возможность теплового пробоя электрической изоляции.

§ 6. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Длительное воздействие электрического поля, особенно при повышенной температуре, постепенно снижает электрическую прочность диэлектриков, в результате происходит их разрушение, которое завершается пробоем. Такой процесс называется электрическим старением.

Механизм электрического старения органических и неорганических диэлектриков различен. Разрушение органических диэлектриков происходит под действием частичных разрядов в прослойках изоляции, содержащих газ или жидкость. Разряды более интенсивны в переменном поле. В этом случае и разрушение происходит гораздо быстрее, чем в постоянном поле. Электрическое старение неорганических диэлектриков сопровождается постепенным нарастанием проводимости в постоянном поле при повышенной температуре до значения, при котором происходит тепловой пробой. Этот процесс при перемене полярности напряжения обратим, и поэтому в переменном поле почти не обнаруживается.

Основные характеристики частичных разрядов. Теоретическая оценка характеристик частичных разрядов в газовых про-

слойках изоляции выполняется на основе анализа эквивалентных схем газовых включений либо на основе решения электростатической задачи для плоского или эллипсоидального газового включения. Например, сила тока и мощность разрядов в переменном поле определяются частотой f , амплитудой напряжения U_m , емкостью слоя твердого диэлектрика C_1 и пробивным напряжением газовой прослойки:

$$I = 4fC_1(U_m - U_n),$$

$$W = 4fC_1U_{np}(U_m - U_n),$$

где $U_n = U_{np}(C_1 + C_2)/C_1$ — напряжение начала ионизации; C_2 — емкость газовой прослойки.

Сила тока и мощность разрядов в постоянном поле зависят прежде всего от удельной проводимости диэлектрика γ , обеспечивающей утечку зарядов, которые оседают на поверхности диэлектрика при каждом разряде:

$$j = \frac{\gamma(U_{np} - U_{пор})}{h_1 \ln \frac{U - U_{пор}}{U - U_{np}}}, \quad W = \frac{\gamma}{2h_1} \frac{U_{np}^2 - U_{пор}^2}{\ln \frac{U - U_{пор}}{U - U_{np}}},$$

где $U_{пор}$ — напряжение погасания разряда; h_1 — толщина твердого диэлектрика.

Теоретические выражения, определяющие характеристики разрядов, хорошо согласуются с опытными данными. Экспериментальное изучение частичных разрядов проводится с помощью индикаторов частичных разрядов (ИЧР) либо (для прослоек с достаточно большой площадью) осциллографическим методом. С помощью ИЧР регистрируется частота следования разрядов n , c^{-1} , их распределение по амплитуде. Осциллографический метод позволяет непосредственно измерить мощность разрядов по площади осциллограммы (циклограммы), а также значение переносимого через прослойку за полупериод заряда $2q_m$, что обуславливает силу разрядного тока $I = 4fq_m$.

Разрушение полимеров под действием частичных разрядов. Под действием частичных разрядов в полимерах развивается эрозия — разрушение поверхности. В порах малых размеров, по данным Мейсона, каждый единичный разряд разрушает 10^{-11} м³ полиэтилена. Установление причин возникновения эрозии оказалось возможным на основе исследования изменений, происходящих в полимере под действием частичных разрядов в различных газовых средах. В этом случае полимерную пленку помещают в зазор h_2 между двумя стеклянными пластинками с суммарной толщиной h_1 . Газовый разряд происходит в зазоре h_2 . Разрушение пленки в таком устройстве (ионизационной ячейке) развивается приблизительно равномерно по всей поверхности под электродом в течение всего времени испытаний, а скорость эрозии может быть сопоставлена с мощностью и силой тока разряда.

При непосредственном воздействии разряда на полимерную пленку в атмосфере воздуха или кислорода эрозию ее обнаруживают по уменьшению толщины, массы и снижению пробивного напряжения (рис. 130). Относительное изменение этих величин происходит приблизительно с одинаковой скоростью, т. е. эрозия пленки является основной причиной снижения пробивного напряжения. Если на пленку действуют только газообразные продукты разрядов (косвенное действие — вне поверхности под электродом), то толщина и масса пленок практически не изменяются, а пробивное напряжение снижается менее значительно, чем при непосредственном воздействии разрядов. Слабое

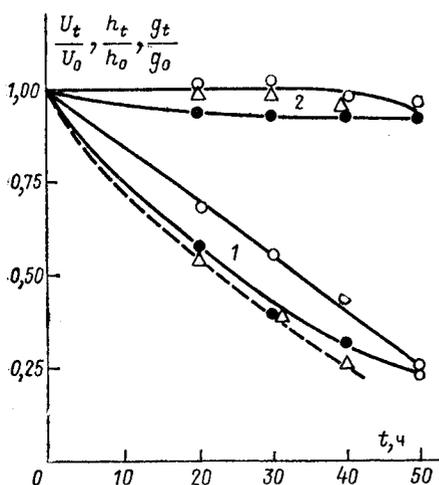


Рис. 130. Зависимость пробивного напряжения (залитые точки), толщины (светлые точки) и массы (треугольники) от времени для пленок ПЭТФ при прямом (1) и «косвенном» (2) действии разрядов в среде с высоким содержанием O_2 .

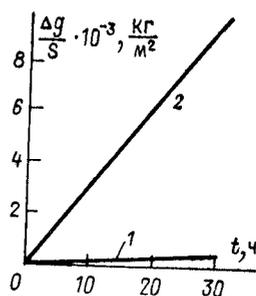


Рис. 131. Зависимость интенсивности разрушения пленки от времени при параллельном (1) и перпендикулярном (2) расположении ее поверхности относительно E .

снижение пробивного напряжения очевидно связано с уменьшением электрической прочности пленки вследствие реакций с озоном и окислами азота.

Существенным фактором, определяющим эрозию полимерных пленок, является бомбардировка заряженными частицами — ионами и электронами — из плазмы газового разряда. Действительно, если поверхность пленки, расположенной в зоне разряда, параллельна направлению электрического поля, то разрушение происходит с ничтожной скоростью по сравнению со случаем, когда ее поверхность расположена перпендикулярно полю (рис. 131).

Другим существенным фактором, влияющим на интенсивность эрозии, является окисление. При нехватке кислорода разрушение пленки почти прекращается, а в среде тщательно очищенного азота практически отсутствует, несмотря на большую интенсивность разрядов (рис. 132).

Таким образом, масса g и пробивное напряжение полимерных пленок $U_{пр}$ интенсивно уменьшаются с течением времени только при непосредственном воздействии разрядов на полимерную пленку, наличии нормальной к поверхности пленки составляющей электрического поля и достаточном доступе кислорода в зону разрядов. Следовательно, эрозия пленки, по всей вероятности, происходит в результате окисления макрорадикалов, возникающих в полимерах при бомбардировке электронами или ионами из газового разряда.

С уменьшением давления газа от нормального до 40 мм рт. ст. ($13,3 \cdot 10^3$ Па) сила разрядного тока I и скорость эрозии пленки $v = \frac{dg}{dt}$

резко возрастают, тогда как зависимость мощности разрядов от давления представляет собой кривую с пологим максимумом (рис. 133). Следовательно, скорость эрозии в первую очередь определяется разрядным током I , а не мощностью разряда W . При количестве электричества $I\Delta t$, равном 1 Кл, разрушается приблизительно 2,0—2,5 мг полиэтилена, т. е. в расчете на пару частиц (электрон + ион) разрушается сегмент молекулы, состоящий из семи-восьми мономерных единиц. Это свидетельствует, что окисление полиэтилена, инициируемое действием разрядов, имеет цепной механизм. При разрушении полиэтилена выделяются пары воды, окислы азота, уксусная и щавелевая кислоты, а также происходят химические изменения в оставшейся части пленки (изменяется вязкость, образуются поперечные шивки, увеличивается концентрация СО-групп и т. д.). Эти изменения исследуются методами химического анализа и с помощью инфракрасной спектроскопии. Однако корреляция между интенсивностью химических изменений в оставшейся части полимерной пленки и скоростью эрозии отсутствует: по склонности к эрозии исследованные полимеры располагаются в ином порядке, чем по интенсивности химических изменений.

Для уточнения механизма разрушения интенсивность эрозии полимерных пленок исследовали в разных условиях: при

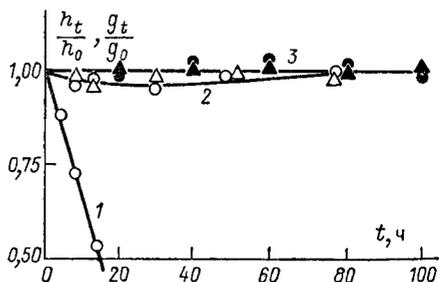


Рис. 132. Зависимость толщины h_t/h_0 и массы g_t/g_0 от времени при достаточном (1) и недостаточном (2) доступе кислорода и при испытаниях в азоте (3).

раздельном воздействии электронной и ионной бомбардировки в вакууме, в тлеющем разряде при давлении $10^{-1} - 10^{-2}$ мм рт. ст. (13,3—1,33 Па), а для положительной и отрицательной полярности коронирующего электрода при атмосферном давлении. В вакууме источниками электронов и ионов с энергией $0,5 \div \div 2$ кэВ служили электронная и ионная пушки. В тлеющем разряде бомбардировку пленок заряженными частицами осуществляли через отверстия в электродах, за которыми располагали исследуемые пленки. В атмосферных условиях применяли ионизационную ячейку, при этом одну поверхность пленки прижимали к стеклянной пластинке, а на другую воздействовали газовым разрядом. В случае постоянного поля испытания проводили при повышенной температуре, чтобы обеспечить достаточную интенсивность разрядов за счет увеличения проводимости диэлектрика γ_1 . Результаты испытаний, характеризующие интенсивность эрозии g/Q , мг/Кл, приведены в табл. 12.

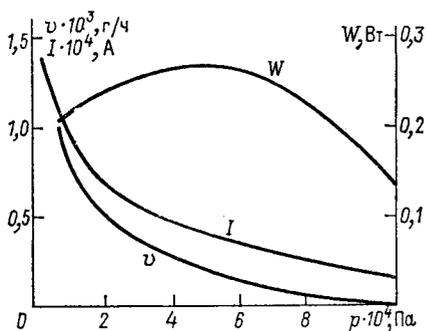


Рис. 133. Зависимость силы разрядного тока, скорости эрозии пленки и мощности разрядов от давления.

Очевидно, что в вакууме или в тлеющем разряде ионная бомбардировка приводит к более интенсивной эрозии, чем электронная. Однако в атмосферных условиях скорость эрозии почти не зависит от полярности коронирующего электрода. В этом случае вызывающая эрозию реакция окисления

может инициироваться за счет энергии рекомбинации ионов и электронов на поверхности диэлектрика.

Таблица 12

Условия испытаний	ПТФЭ	ПЭ	ПЭТФ
При атмосферном давлении			
положительная полярность	3,4	3,2	3,7
отрицательная полярность	1,6	3,1	3,9
переменное напряжение	2,6	1,8	1,4
В тлеющем разряде			
за катодом (положительные ионы)	1,3	0,32	0,45
за анодом (электроны)	0,03	0,02	0,01
В вакууме			
ионная бомбардировка	14,4	0,29	0,60
электронная бомбардировка	0,10	менее 0,01	менее 0,01

Изменение тока проводимости и окраски неорганических диэлектриков при электрическом старении. Установлено, что во многих неорганических диэлектриках (монокристаллах КВг, КСl, TiO_2 , $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, титаносодержащих, станнатных и цирконатных керамиках) воздействие постоянного электрического поля при повышенной температуре со временем приводит к характерному изменению плотности тока (рис. 134). На первом этапе плотность тока j обычно сохраняется неизменной или даже несколько уменьшается. В случае щелочно-галоидных кристаллов продолжительность этого этапа обратно пропорциональна плотности ионного тока. На первом этапе, вероятно, на контактах диэлектрика с электродами под действием ионной составляющей тока происходят такие изменения, которые подготавливают развитие следующего этапа старения.

На втором этапе наблюдается интенсивный рост плотности тока по степенному закону $j = At^n$, сопровождаемый распространением облаков окраски от катода (КВг, КСl, TiO_2) или анода ($BaTiO_3$). Центры окраски, по-видимому, играют роль доноров (F -центры) или акцепторов (V -центры), обеспечивающих добавочную электронную или дырочную проводимость. Увеличение интенсивности окраски и возрастание тока проводимости связаны с ростом концентрации центров окраски. Для щелочно-галоидных кристаллов, например, установлена пропорциональность между плотностью тока и концентрацией возникающих в ходе старения F -центров. В этом случае электронная проводимость, обусловленная ионизацией F -центров, накладывается на исходную, ионную, проводимость.

Причины возникновения и распространения облаков окраски, возрастания концентрации F - и V -центров пока окончательно не установлены. Однако в настоящее время признано, что существенную роль должна играть инжекция носителей зарядов — электронов из катода или дырок из анода, которые захватываются дефектами структуры и образуют центры окраски. Инжектированный объемный заряд электронов и дырок должен, по-видимому, компенсироваться ионной составляющей тока.

К третьему этапу окраска распространяется на всю толщину диэлектрика, после чего значение тока становится стационарным, т. е. почти не меняется на всем его протяжении. Возможно, что с изменением свойств диэлектрика в объеме на втором этапе контакты с электродами из инжектирующих превращаются в нейтральные. Однако на третьем этапе происходят дополнительные изменения в диэлектрике и на контактах с электродами, что вызывает возрастание силы тока уже на четвертом этапе.

Для исследования природы изменений, происходящих в ходе электрического старения неорганических диэлектриков, проводились спектроскопические исследования окраски, анализировались спектры токов термодеполяризации, вольт-амперные

характеристики, оценивалась ионная составляющая тока в диэлектриках с электронной проводимостью, изучалось выделение кислорода из кислородосодержащих диэлектриков, рассматривались обратимость процесса старения и роль приэлектродных слоев. В результате было установлено, что выдержка предварительно состаренных образцов при повышенной температуре без поля или в поле с обратной полярностью приводит к частичному или полному восстановлению (регенерации) исходных свойств. В поле с обратной полярностью после этого процесс старения развивается в новом направлении. Центры окраски, возникающие при электрическом старении, аналогичны тем, которые появляются при химическом восстановлении (если облако распространяется от катода) или окислении (облако от анода). Однако для окончательного выяснения закономерностей и механизма электрического старения неорганических диэлектриков необходимы дополнительные исследования.

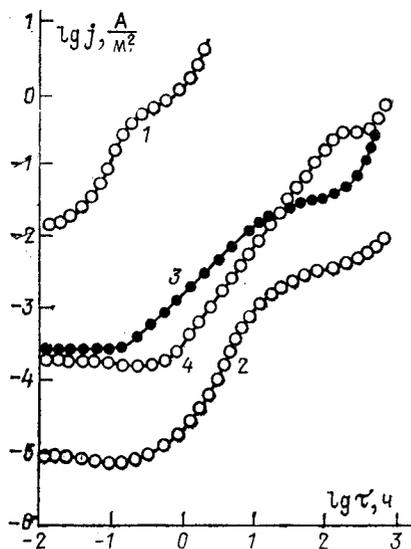


Рис. 134. Зависимость $\lg j = f(\lg \tau)$ для кристаллов рутила TiO_2 в поле, параллельном (1) и перпендикулярном (2) оптической оси, поликристаллических образцов из спектрально чистого рутила (3) и рутиловой керамики (4).

Зависимость времени жизни электрической изоляции от напряженности поля, температуры и частоты. Для изучения характеристик надежности изделий и закономерностей электрического старения диэлектриков испытаниям при разных значениях напряженности поля E , температуры T , частоты f подвергается большое число N изделий (образцов).

В процессе испытаний регистрируется время жизни (срока службы) образцов до пробоя τ и число образцов n , исправно работающих (не пробитых) к моменту времени t . На основании этих данных устанавливают функции распределения образцов по срокам службы $n = n(t)$, т. е. вероятность безотказной работы $P(t) = \frac{n(t)}{N+1}$, или вероятность отказов

$$Q(t) = 1 - P(t).$$

Экспериментальные данные показывают, что в большинстве случаев эмпирическое распределение по времени жизни согласуется с логарифмически нормальным или распределением Вей-

булла (см. § 1). Для средних значений τ , соответствующих $Q = P = 0,5$, установлены следующие эмпирические закономерности:

1) время жизни изделия уменьшается с ростом средней напряженности электрического поля по степенному закону:

$$\tau = B_i E^{-m_i}, \quad i = 1, 2,$$

где B_1, m_1 характерны для интервала $E < E^*$ ($\tau > \tau^*$), а B_2, m_2 — для участка $E > E^*$ ($\tau < \tau^*$). Точка E^*, τ^* соответствует излому линии $\lg \tau = f(\lg E)$ (рис 135);

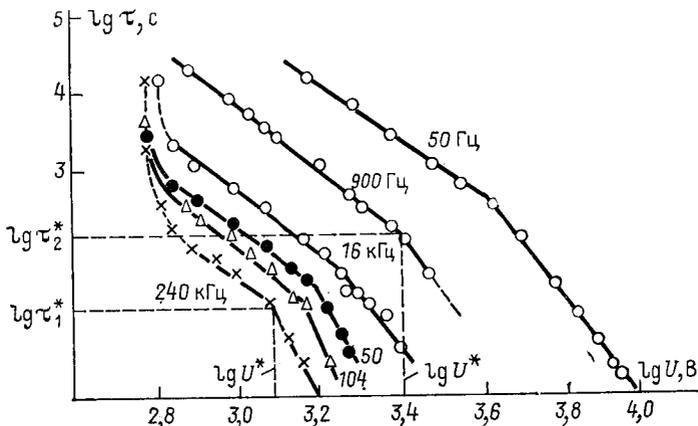


Рис. 135. Зависимость $\lg \tau = f(\lg U)$ для пленок ПТФЭ толщиной $h = 40$ мкм при разных частотах ($t = 20^\circ\text{C}$).

2) время жизни образца с ростом температуры уменьшается по экспоненциальному закону:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{W_a}{kT}\right).$$

Эта зависимость слабо выражена при испытании полимерных пленок в переменном поле, где частота следования разрядов практически не зависит от температуры. Температурная зависимость времени жизни для полимерных пленок в постоянном поле и для неорганических диэлектриков достаточно резкая. В некоторых случаях наблюдаются изломы линий $\lg \tau = f(1/T)$, т. е. при переходе от одного интервала температур к другому значение энергии активации W_a меняется (рис. 136);

3) в переменном электрическом поле при $E < E^*$ время жизни полимерных пленок обратно пропорционально частоте, т. е. $\tau f = \text{const}$. Это утверждение соответствует предположению, что для разрушения данного образца полимерной пленки необходимо определенное число разрядов $N_{\text{пр}}$, поскольку на протяжении периода их число не зависит от частоты. Однако при $E > E^*$

произведение τf , т. е. и число разрядов $N_{пр}$, с ростом f уменьшается, что может свидетельствовать о существенной роли разогрева пленки за счет мощности, выделяемой разрядами, при высокой напряженности поля.

Закономерности электрического старения, т. е. зависимость времени жизни изделия от напряженности поля, температуры, частоты, успешно используют для разработки методики прогнозирования (расчета) срока службы и надежности электрической изоляции различных изделий. В этом случае испытания проводят в ускоренных режимах (при повышенных E , T , f), а затем с помощью приведенных эмпирических соотношений производят пересчет применительно к эксплуатационному режиму. Однако при оценке коэффициентов эмпирических зависи-

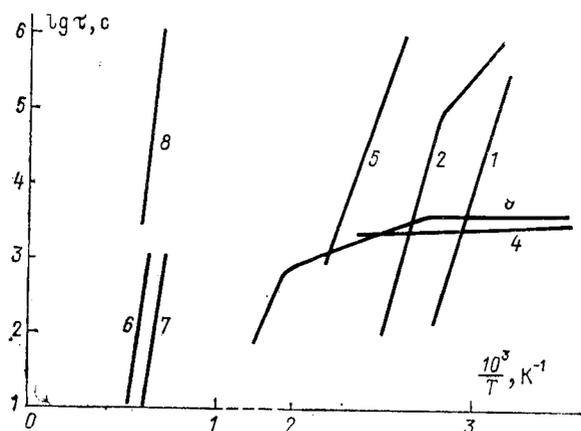


Рис. 136. Зависимости $\lg \tau = f(1/T)$ для пленок полиэтилена (1) и полиэтилентерефталата (2) в постоянном поле, политетрафторэтилэна (3) и полиэтилентерефталата (4) в переменном поле, керамики Т-80 (5) и Al_2O_3 (6—8) в постоянном поле.

мостей необходимо соблюдать особую осторожность, поскольку значения их могут изменяться при переходе от одного режима испытаний к другому, при замене модельных образцов диэлектрика реальными изделиями. В каждом конкретном случае для оценки коэффициентов в эмпирических соотношениях, определения границ их применимости следует проводить дополнительные испытания. Это особенно важно в случае полиэтиленовой кабельной изоляции, где процесс электрического старения связан с образованием и ростом дендритов, а также в случае изоляции электрических машин, представляющей собой сложную, многокомпозиционную систему.

В ходе электрического старения постепенно изменяется пробивное напряжение диэлектрика. Существующий разброс значе-

ний $U_{\text{пр}}$ затрудняет исследование этих изменений, однако анализ зависимости $U_{\text{пр}} = f(t/\tau)$ может быть выполнен с помощью статистической обработки кривых распределения по $U_{\text{пр}}$ для партий образцов, прошедших испытания на старение в течение различных интервалов времени. Для полимерных пленок в переменном поле пробивное напряжение сначала очень мало меняется в ходе старения, но резко падает непосредственно перед пробоем. Такой результат становится понятным, если предположить, что в процессе старения под действием разрядов в пленке постепенно образуется кратер, уменьшается толщина h , а в соответствии с этим возрастает напряженность поля $E = U/h$, увеличиваются интенсивность разрядов и скорость старения $\frac{dh}{dt}$. Допуская, что

$$\frac{dh}{dt} = -CE^m = -\frac{CU^m}{h^m},$$

получаем расчетные зависимости для определения h_t , U_t в любой момент времени t , а также зависимость времени жизни τ от напряженности поля E :

$$h_0^{m+1} - h_t^{m+1} = CU^m (m+1) t,$$

$$\frac{1 - (U_t/U_0)^{m+1}}{1 - (U/U_0)^{m+1}} = \frac{t}{\tau},$$

$$\tau = BE^{-m} [1 - (E/E_0)^{m+1}].$$

Результаты расчета по этим соотношениям удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

ГЛАВА V

АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

В течение длительного времени область применения диэлектриков в технике была ограничена конденсаторостроением и разработкой изоляционных конструкций. Определенная диэлектрическая проницаемость ϵ , малый температурный коэффициент $T\epsilon$, незначительные удельная проводимость γ и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, высокая электрическая прочность $E_{\text{пр}}$ — вот основные требования, предъявлявшиеся к диэлектрикам.

Однако открытие новых явлений — электретоного, пьезо- и нелинейно-оптических эффектов, сегнетоэлектричества, инжекционных токов и др. — послужило основой для разработки устройств, в которых диэлектрики играют активную роль. Диэлектрические приборы в ряде случаев не менее перспективны, чем полупроводниковые, а иногда и просто незаменимы.

§ 1. ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ В ДИЭЛЕКТРИКАХ

Основные характеристики и свойства электретов. Методы получения. Электретом называется диэлектрическое тело, в котором посредством специальной обработки создано распределение зарядов, обеспечивающее длительное существование электрического момента M_e . В некоторых случаях отличен от нуля и суммарный заряд электрета Q . Их изготавливают как из органических диэлектриков (карнаубский и пчелиный воск, церезин, различные полимеры), так и неорганических (стекла, ситаллы, многие кристаллические вещества — сера, титанаты, галогениды).

Существует несколько способов получения электретов:

а) выдержка диэлектрика в электрическом поле в процессе нагревания и охлаждения — термоэлектреты;

б) выдержка в сильном электрическом поле при комнатной температуре — электроэлектреты;

в) воздействие газовым (коронным) разрядом — коронно-электреты;

г) освещение в сильном электрическом поле — фотоэлектреты;

д) облучение электронами, ионами средних и высоких энергий — радиоэлектреты.

В результате обработки одним из перечисленных способов за счет захвата носителей ловушками в диэлектрике образуются объемный и поверхностный заряды плотностью ρ и σ , а также может отмечаться остаточная («замороженная») поляризация P_s . Обычно электреты имеют плоскую форму, и тогда в одномерном случае распределение заряда можно представить так, как это сделано на рис. 137. Конкретный характер кривых $\rho(x)$, $P_s(x)$ и соотношение между ρ , σ , P_s , безусловно, может быть различным в зависимости от материала и способа получения электрета.

Суммарный заряд в расчете на единицу площади плоского электрета $q = Q/S$ связан со значениями σ и ρ формулой

$$q = \sigma_1 + \sigma_2 + \int_0^h \rho \, dx.$$

Электрический момент вычисляется относительно средней плоскости. Каждый из элементарных зарядов

$e(x)$ дает вклад в момент ΔM , равный $e(x) \left(x - \frac{h}{2}\right)$, и в результате получаем

$$M_s = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) h}{2} + \int_0^h \rho \left(x - \frac{h}{2}\right) dx + \int_0^h P_s \, dx. \quad (5.1)$$

С практической точки зрения, если поля, созданные внешними источниками зарядов, отсутствуют, то электрет удобно характеризовать также электретной разностью потенциалов U_s , т. е. разностью потенциалов между поверхностями $x=0$ и $x=h$. Связь между величиной U_s и распределением зарядов

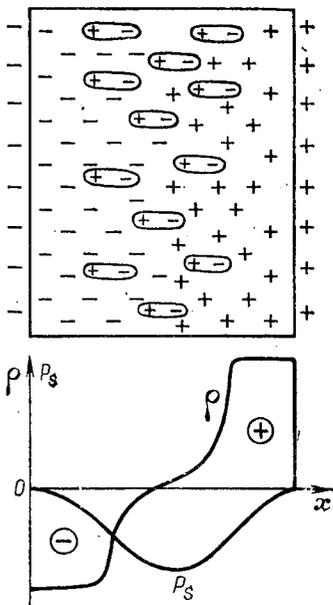


Рис. 137. Распределение заряда в электрете.

в электрете может быть получена с помощью уравнений электростатики:

$$\frac{dD}{dx} = \rho, \quad D = \epsilon\epsilon_0 E + P_s, \quad E = -\frac{dU}{dx}.$$

Используя эти выражения, с учетом σ , ρ , P_s находим

$$\epsilon\epsilon_0 U_s = \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)h}{2} + \int_0^h \rho \left(x - \frac{h}{2}\right) dx + \int_0^h P_s dx. \quad (5.2)$$

Сравнивая выражения (5.1) и (5.2), видим, что $M_s = \epsilon\epsilon_0 U_s$.

Величины U_s (или M_s) и q определяют способность электретов индуцировать заряды на близлежащих электродах, создавать электрическое поле в зазоре между электретом и электродом, что и является основой практического использования электретов.

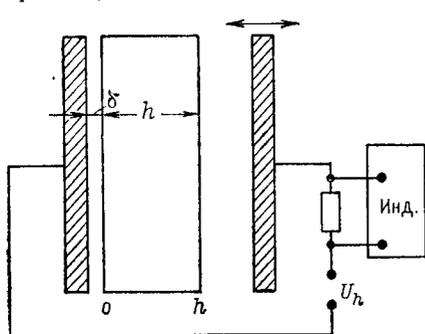


Рис. 138. Принципиальная схема для определения параметров электрета методом компенсации.

Например, в электретном конденсаторном микрофоне металлизированная с одной стороны полимерная пленка-электрет противоположной стороной обращена к неподвижному электроду, находящемуся на расстоянии h_1 от ее поверхности. Под действием звуковой волны пленка вибрирует, что приводит к изменению расстояния h_1 , а это вызывает изменение зарядов на металлических поверхностях, т. е. протекание переменного тока через сопротивление

нагрузки R , с которого снимается сигнал. Действительно, плотность заряда σ на металлических поверхностях зависит от толщины h_1 , поскольку в условиях равновесия перепад напряжения на зазоре должен быть равен U_s и, следовательно,

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 U_s}{h_1}.$$

Экспериментальное измерение q и U_s осуществляется разными методами, основанными на принципе электрической индукции. Одним из наиболее часто используемых является компенсационный метод с вибрирующим электродом (рис. 138), который позволяет определять два значения компенсирующей разности потенциалов: U_0 и U_h , если вибрирующий электрод расположен со стороны поверхностей $x = 0$ и $x = h$ соответственно. Компенсирующая разность потенциалов регулируется таким образом, чтобы переменный сигнал на сопротивлении R , включенном в цепь последовательно, был равен нулю. Этому условию соответствует отсутствие заряда на вибрирующем электроде, т. е. напряженность поля между этим электродом и электретом.

третом равна нулю. Тогда плотность заряда на неподвижном электроде $\sigma = -q$, а разность потенциалов U_h складывается из суммы вкладов от электрета U_s и заряда на электроде $-q$:

$$U_h = U_s + \frac{q\delta}{\epsilon_0} + \frac{qh}{\epsilon\epsilon_0}.$$

При измерении U_0 изменяется лишь знак первого слагаемого:

$$U_0 = -U_s + \frac{q\delta}{\epsilon_0} + \frac{qh}{\epsilon\epsilon_0}.$$

Из этих выражений вытекает, что независимо от распределения зарядов и потенциала по толщине электрета параметры q и U_s связаны с экспериментально определяемыми величинами U_0 и U_h следующими соотношениями:

$$q = \frac{\epsilon\epsilon_0(U_0 + U_h)}{2(\epsilon\delta + h)},$$

$$U_s = \frac{U_h - U_0}{2},$$

где δ — зазор между неподвижным электродом и электретом.

Различают электреты с гомозарядом, когда направление электретной разности потенциалов соответствует направлению поляризуемого поля, и с гетерозарядом, когда эти направления противоположны. В первом случае зарядка обусловлена инжекцией носителей со стороны электродов, а во втором — релаксационной дипольной поляризацией либо образованием объемных приэлектродных зарядов за счет смещения носителей из толщи образца.

Исследование кинетики зарядки полимерных пленок при облучении электронами или в газовом разряде (гомозаряд) показало, что значение U_s экспоненциально нарастало с течением времени, стремясь к насыщению (рис. 139):

$$U_s = U_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right].$$

В начальный период времени скорость зарядки определяется интенсивностью пучка электронов или тока ионов из газового разряда — почти все носители заряда захватываются ловушками. По мере возрастания U_s этот процесс замедляется и при $U_s = U_\infty$ устанавливается, по-видимому, динамическое равновесие между захватываемыми и освобождаемыми носителями. В процессе хранения или эксплуатации электретов происходит постепенное уменьшение электретной разности потенциа-

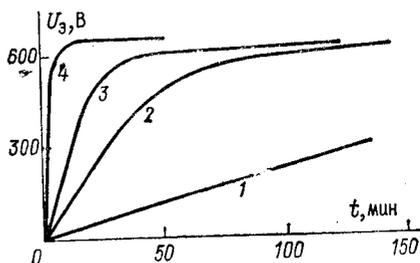


Рис. 139. Зависимость U_s от времени облучения пленок ПТФЭ толщиной 10 мкм электронным пучком с разной величиной тока.

1 — $5 \cdot 10^{-10}$; 2 — $5 \cdot 10^{-9}$; 3 — 10^{-8} ; 4 — 10^{-7} А.

лов — разрядка электретов. Обычно зависимость U_s от времени t подчиняется следующей эмпирической закономерности:

$$U_s = U_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right),$$

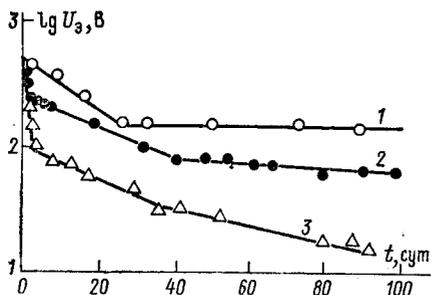


Рис. 140. Зависимость U_s от времени хранения электретов из пленок ПТФЭ (1), ПЭТФ (2) при комнатной температуре и из пленок ПЭТФ при температуре 60°C (3).

т. е. на графике $\lg U_s = f(t)$ эта зависимость представляет собой ломаную линию, по наклону отрезков которой определяют времена релаксации τ_1, τ_2, τ_3 и т. д. (рис. 140). Скорость спада электретной разности потенциалов может определяться условиями хранения (в замкнутом и разомкнутом состоянии). Она резко возрастает с повышением влажности окружающей среды, а при замкнутых электродах — при плотном контакте между электродами и электретом.

Гипотезы о природе электретного состояния. Электреты используют в качестве мембран микрофонов, телефонов, работающих без дополнительных источников питания, в различных датчиках и других устройствах. На практике необходимо, чтобы заряд электрета сохранялся длительное время. В действительности, как уже было показано, со временем значение U_s уменьшается, хотя некоторые электреты (например, из карнаубского воска) сохраняют заряд десятки лет.

Одна из основных проблем теории электретного состояния заключается в объяснении длительности существования электретов, несмотря на наличие процессов разрядки. Действительно, закрепленные на ловушках заряды могут со временем освободиться вследствие термического возбуждения и затем уходить на электроды либо нейтрализоваться. Остаточная поляризация может релаксировать, также разрушаясь со временем. Собственная проводимость диэлектрика способствует нейтрализации электретного заряда. Гипотезы о природе электретного состояния различаются прежде всего разной оценкой роли остаточной поляризации закрепленных на ловушках зарядов и собственной электропроводности в процессе разрушения электретного состояния.

Так, длительное существование электретов согласно предположению А. Н. Губкина обусловлено медленным разрушением остаточной поляризации по закону

$$P_s = P_{s0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (5.3)$$

Принято считать, что остаточная поляризация P_s однородна по всей толщине электрета (она определяет плотность гетерозаряда σ_s), а гомозаряд σ_r представляет собой расположенные на поверхности слабо закрепленные носители, релаксация которых со временем определяется удельной проводимостью

$$\frac{d\sigma_r}{dt} = -\gamma E. \quad (5.4)$$

В работах Н. П. Богородицкого и его учеников высказывается предположение, что длительное существование электретов является следствием медленного освобождения носителей зарядов из ловушек, в которых они закрепляются в процессе изготовления электрета:

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{n_t}{\tau} = -\frac{n_t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right),$$

где W — энергия закрепления носителей на ловушках.

Во многих работах этого направления не принимается во внимание возможное влияние собственной электропроводности на процесс нейтрализации электретного заряда. Скорость нейтрализации заряда в данном случае определяется максвелловым временем релаксации $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\gamma$. Существенное затруднение возникает в связи с тем, что табличные значения γ обычно сравнительно высоки, так что расчетное значение τ_M оказывается значительно меньше времени жизни электрета.

В исследованиях А. Н. Губкина предпринята попытка обойти указанное затруднение на основе соображения, что реальный поверхностный заряд электрета σ представляет собой разность двух больших величин: $\sigma = \sigma_s - \sigma_r$.

Решая уравнения (5.3) и (5.4), для суммарной плотности поверхностного заряда в случае электрета, находящегося между двумя короткозамкнутыми электродами, получаем

$$\sigma(t) = \sigma_s(t) - \sigma_r(t) = \frac{\tau_r \sigma_{s0}}{\tau_r - \tau_s} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) - \left(\sigma_{r0} + \frac{\tau_s \sigma_{s0}}{\tau_r - \tau_s}\right) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right).$$

Таким образом, зависимость $\sigma(t)$ характеризуется суммой двух экспонент, что позволяет объяснить инверсию знака заряда со временем (переход от гетеро- к гомозаряду) и последующий медленный спад гомозаряда со временем релаксации τ_s :

$$\sigma(t) \approx \frac{\tau_r P_{s0}}{\tau_s - \tau_r} \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right).$$

Однако если $\tau_r \ll \tau_s$, то и $\sigma(t) \ll P_s$, т. е. наблюдаемый заряд электрета должен быть весьма малым по сравнению с исходной остаточной поляризацией. Кроме того, даже в случае термоэлектретов из карнаубского воска с помощью постепенного

срезания тонких слоев и изменения их заряда было показано, что роль остаточной поляризации невелика и электретное состояние скорее всего связано с неравномерным распределением по объему захваченных ловушками носителей.

Таким образом, невозможно объяснить длительное существование электретов, оценивая величину τ_m по табличным значениям γ . Для оценки точного значения γ необходимо тщательное изучение электропроводности электретных материалов. Соответствующие исследования были проведены для пленочных полимерных электретов. Было установлено, что в широком интервале температур время релаксации электретного состояния соответствует τ_m , т. е. разрядка обусловлена электропроводностью электретов (рис. 141). Только в области температур, близких к комнатной, $\tau > \tau_m$, вероятно, за счет недостаточно длительной выдержки образцов под напряжением (в течение часа) при измерении удельной проводимости (сила тока со временем уменьшается, так что при более длительной выдержке можно ожидать лучшего согласия между τ и τ_m).

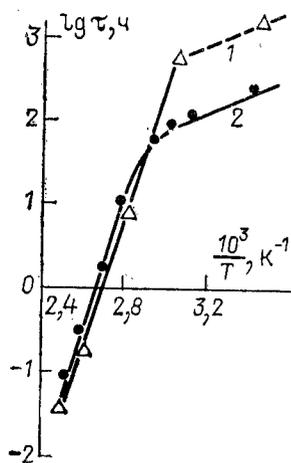


Рис. 141. Зависимость максвелловского времени релаксации (1) и времени релаксации электретной разности потенциалов (2) от температуры для электретов из пленок ПЭТФ толщиной 10 мкм.

Судя по этим данным, наиболее вероятной является гипотеза, согласно которой электретное состояние полимерных пленок обусловлено закреплением носителей заряда на ловушках, а длительное существование электретов связано с малой удельной проводимостью, устанавливающейся по истечении длительной выдержки образца в электрическом поле.

Для подтверждения этой гипотезы был выполнен анализ процесса деполяризации (разрядки) электретов для двух случаев:

а) не учитывали собственную проводимость диэлектрика γ по сравнению с проводимостью γ_k , обусловленной термическим освобождением носителей, захваченных ловушками и составляющих электретный заряд;

б) пренебрегали проводимостью γ_k по сравнению с собственной проводимостью γ (разрядка за счет нейтрализации электретного заряда собственными носителями).

В приближении а) рассмотрен простейший случай равномерного распределения заряда в пределах облаков: $\rho_{1,2} = \text{const}(x)$ в интервалах $(\eta_1 \pm \delta_1/2)h$ и $(1 - \eta_2 \pm \delta_2/2)h$, где $\eta_1 h, \eta_2 h$ — расстояние центров облаков от соответствующих электродов; $\delta_1 h, \delta_2 h$ — ширина облаков. Предполагается, что носители многократно перезахватываются ловушками, т. е. их движение харак-

теризуется эффективной подвижностью:

$$\mu_k = \mu_{k0} \frac{N_c}{N_{kt}} \exp\left(-\frac{W_k}{kT}\right), \quad k = 1, 2,$$

где μ_{k0} — подвижность свободных носителей; N_c — плотность состояний в зоне; N_{kt} — плотность локальных состояний (концентрация ловушек); W_k — энергия, необходимая для перевода носителей с ловушки в свободное состояние.

Применяя обычные уравнения электростатики, можно установить соотношение между напряженностью поля E_0 (при $x=0$), E_h (при $x=h$) и E_l (между облаками):

$$E_l - E_0 = \frac{\sigma_1}{\epsilon\epsilon_0}, \quad E_h - E_l = \frac{\sigma_2}{\epsilon\epsilon_0}.$$

В пределах облаков напряженность поля между этими значениями меняется линейно.

Если электроды замкнуты накоротко, то во внешней цепи регистрируется ток разрядки, значение которого в пересчете на единицу площади электрета определяется эффективной подвижностью носителей μ_1, μ_2 , зарядами облаков σ_1, σ_2 и значениями напряженности поля E_0, E_l, E_h :

$$j = \frac{1}{h} \int_0^h \gamma_k E dx = \frac{\mu_1 \sigma_1 (E_0 + E_l)}{2h} + \frac{\mu_2 \sigma_2 (E_l + E_h)}{2h}.$$

После подстановки значений E_0, E_l, E_h получаем

$$h\epsilon\epsilon_0 j = \mu_1 \sigma_1 \left[\sigma_1 \left(\eta_1 - \frac{1}{2} \right) - \sigma_2 \eta_2 \right] + \mu_2 \sigma_2 \left[\sigma_1 \eta_1 - \sigma_2 \left(\eta_2 - \frac{1}{2} \right) \right].$$

Если электрет хранится без электродов или электроды разомкнуты, то регистрируется изменение компенсационной разности потенциалов U_0, U_h . Зная распределение напряженности поля в электрете, нетрудно вывести выражения

$$U_0 = \int_0^h E dx = \frac{\sigma_1 h (1 - \eta_1)}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{\sigma_2 h \eta_2}{\epsilon\epsilon_0},$$

$$U_h = \frac{\sigma_1 h \eta_1}{\epsilon\epsilon_0} + \frac{\sigma_2 h (1 - \eta_2)}{\epsilon\epsilon_0}.$$

Для определения зависимости j, U_0, U_h от времени при деполаризации электретов необходимо найти соотношения, характеризующие зависимость σ_k и η_k от времени. Данная задача была решена для различных случаев расположения облаков зарядов с учетом быстрой рекомбинации зарядов противоположных знаков при соприкосновении облаков. Было установлено, что направление тока разрядки во внешней цепи зависит от направления движения облаков, а это определяется в первую очередь их взаимным расположением. Если $\eta_1, \eta_2 < 1/4$, то облака движутся к электродам, если же $\eta_1, \eta_2 > 1/4$, то они перемещаются к центральной плоскости электрета. Однако, как уже упоминалось, для ряда электретных материалов время

релаксации заряда соответствует максвелловскому времени релаксации, поэтому в указанных случаях $\gamma = 0$ неприменимо и следует пользоваться приближением б), т. е. γ_k существенно меньше γ .

Для однородного диэлектрика ($\gamma = \text{const}$) при плотном прилегании электродов к электрету, как нетрудно убедиться, сила тока разрядки должна быть равна нулю. Действительно,

$$j = \frac{1}{h} \int_0^h \gamma E dx = \frac{\gamma}{h} \int_0^h E dx = 0,$$

так как в замкнутом состоянии $\int_0^h E dx = U = 0$. Между тем

в действительности наблюдается ток разрядки, направление которого определяется характером контакта электрета с электродами. Это вынуждает ввести предположение о неоднородности удельной проводимости γ полимерной пленки. Многие экспериментальные данные могут быть объяснены на основе теоретического анализа трехслойной или более сложной, пятислойной, модели электрета. Пятислойная модель электрета сводится к модели конденсатора с трехслойным диэлектриком, толщина слоев которого $h_1 \ll h_2 \ll h_3$, а удельная проводимость $\gamma_1 \gg \gamma_2 \gg \gamma_3$. В этом случае процесс разрядки характеризуется уравнениями

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = \gamma_1 E_1 - \gamma_2 E_2, \quad \frac{d\sigma_2}{dt} = \gamma_2 E_2 - \gamma_3 E_3,$$

$$\sigma_1 = \epsilon_2 \epsilon_0 E_2 - \epsilon_1 \epsilon_0 E_1, \quad \sigma_2 = \epsilon_3 \epsilon_0 E_3 - \epsilon_2 \epsilon_0 E_2,$$

$$E_1 h_1 + E_2 h_2 + E_3 h_3 = 0,$$

где σ_1, σ_2 — плотность зарядов на границе раздела слоев (обычно можно считать, что $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$, т. е. слои различаются только проводимостью).

Решение этой системы имеет вид

$$\sigma_1 = A_{11} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{12} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right),$$

$$\sigma_2 = A_{21} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_{22} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right).$$

Временная зависимость в виде суммы двух экспонент согласуется с опытными данными, характеризующими разрядку электретов при плотном контакте с электродами (рис. 142). Коэффициенты A_{ij} , τ_i могут быть определены при подстановке в эти выражения значений h_i, γ_i . Например, для случая $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$, $h_1 : h_2 : h_3 = 1 : 10 : 100$, $\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = 100 : 10 : 1$ полу-

чены следующие расчетные зависимости плотности тока разрядки j и электретной разности потенциалов U_s от времени:

$$j = \frac{\sigma_0 \gamma_1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[0,0882 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + 0,0068 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right],$$

$$U_s = \frac{\sigma_0 h_1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[99,2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + 0,8 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right],$$

где $\tau_1 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{0,99} \gamma_1$, $\tau_2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{0,092} \gamma_1$. Согласно этим выражениям,

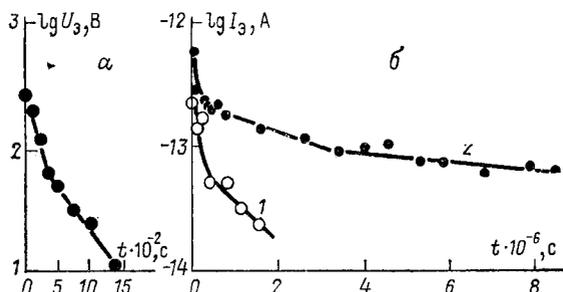


Рис. 142. Зависимости $\lg U_s = f(t)$ и $\lg I_s = f(t)$ при разрядке электретов из пленки ПЭТФ в случае плотного контакта электрета с электродом.

значение U_s убывает со временем быстрее, чем значение j , а направление тока разрядки соответствует движению носителей в приэлектродном слое, как это имеет место в действительности при плотном контакте.

Токи термодеполяризации. Исследование токов термодеполяризации дает дополнительную информацию о природе электретного состояния и явлениях, обуславливающих разрядку электретов. В этом случае электрет помещают в электрическую печь между двумя электродами, соединенными с электрометром, а затем измеряют ток через электрометр при нагревании образца с постоянной скоростью $\beta = \frac{dT}{dt}$. Зависимость $I = f(T)$ имеет один или несколько максимумов.

В общем случае природа этих максимумов может быть обусловлена релаксацией остаточной поляризации, освобождением носителей зарядов с ловушек или нейтрализацией заряда за счет собственной проводимости. Установлено, что форма кривых $I = f(T)$ для полимерных электретов зависит от характера контакта с электродами. Плотному контакту соответствует преимущественное движение носителей через тонкие приэлектродные слои к электродам. Максимум тока в этом случае расположен в области с относительно низкой температурой ($\sim 60^\circ\text{C}$ для ПЭТФ). При неплотном контакте направление тока изменяется, что соответствует преимущественному движению носителей

через среднюю часть электрета, а максимум тока находится в области с более высокой температурой ($\sim 110^\circ\text{C}$ для ПЭТФ, рис. 143). Приведенные результаты удалось объяснить также на основе предположения, что полимерные пленки неоднородны по величине γ : наружные слои имеют повышенную проводимость

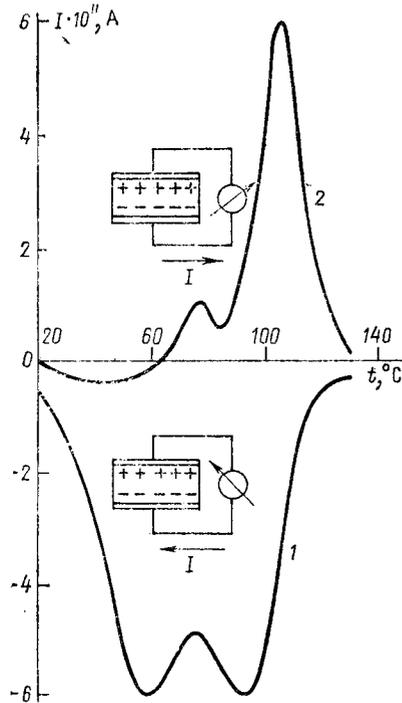


Рис. 143. Зависимость тока термостимулированной деполяризации (ТСД) электретов из пленки ПЭТФ от температуры при плотном контакте электрета с электродами (1) и при наличии изолирующих прокладок (2).

ростью $\beta = \frac{dT}{dt}$ электретная разность потенциалов меняется со временем в соответствии с формулой

$$U_s = U_{s0} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right),$$

а сила тока во внешней цепи определяется изменением индуцируемого на обкладках заряда:

$$I = \frac{Sd\sigma}{dt} = \frac{S\epsilon\epsilon_0 U_{s0}}{h\tau} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau}\right).$$

γ_1 по сравнению с внутренними γ_2 . Анализируя зависимости $I = f(T)$, удается даже установить температурную зависимость $\gamma_1 = f(T)$ и $\gamma_2 = f(T)$.

Теоретический анализ максимумов тока термодеполяризации может быть выполнен с учетом простых предположений, соответствующих неплотному контакту (или наличию изолирующих прокладок между электродом и электретом):

1) экспоненциальный спад электретной разности потенциалов со временем

$$U_s = U_{s0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right);$$

2) экспоненциальная зависимость времени релаксации от температуры

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right);$$

3) контакты обладают блокирующими свойствами — носители на электроды не переходят. В этом случае при линейном нагревании со скоростью

Подставляя в это выражение температурную зависимость τ , получаем

$$I = \left(\frac{Se e_0 U_{\text{э0}}}{h \tau_0} \right) \exp \left(- \frac{W}{kT} \right) \exp \left(- \int_0^t \frac{dt}{\tau} \right).$$

Подобного вида теоретические зависимости характеризуются кривыми с максимумом. Их используют для определения параметров электрета путем сравнения расчетных кривых с экспериментальными.

§ 2. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Прямым пьезоэлектрическим эффектом называется возникновение в однородных кристаллах электрического момента, однозначно и обратимо связанного с механическим напряжением. Компоненты электрического момента единицы объема P_i линейно связаны с компонентами тензора напряжения X_{jk} :

$$P_i = d_{ijk} X_{jk},$$

где d_{ijk} — тензор пьезоэлектрического модуля, являющийся характеристикой кристалла (здесь и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам j и k).

Обратным пьезоэлектрическим эффектом называется изменение формы кристалла под действием электрического поля (линейное по отношению к E):

$$x_{jk} = E_i d_{ijk},$$

где x_{jk} — тензор деформаций.

Термодинамическим анализом установлено, что прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты определяются одними и теми же значениями коэффициентов d_{ijk} . Тензор d_{ijk} симметричен по j и k ($d_{ijk} = d_{ikj}$), поскольку сдвиговые напряжения в кристалле всегда попарно равны: $X_{jk} = X_{kj}$, и поэтому $P_i = d_{ijk} X_{jk} = d_{ikj} X_{kj} = d_{ikj} X_{jk}$. Следовательно, в общем случае пьезоэлектрический модуль имеет 18 независимых компонент, которые записываются в форме матрицы

$$\begin{pmatrix} \tilde{d}_{11} & \tilde{d}_{12} & \tilde{d}_{13} & \tilde{d}_{14} & \tilde{d}_{15} & \tilde{d}_{16} \\ \tilde{d}_{21} & \tilde{d}_{22} & \tilde{d}_{23} & \tilde{d}_{24} & \tilde{d}_{25} & \tilde{d}_{26} \\ \tilde{d}_{31} & \tilde{d}_{32} & \tilde{d}_{33} & \tilde{d}_{34} & \tilde{d}_{35} & \tilde{d}_{36} \end{pmatrix},$$

где индексы jk заменены одним ($11 \rightarrow 1, 22 \rightarrow 2, 33 \rightarrow 3, 23 \rightarrow 4, 32 \rightarrow 4, 31 \rightarrow 5, 13 \rightarrow 5, 12 \rightarrow 6, 21 \rightarrow 6$). Кроме того, с учетом равенства сдвиговых напряжений при $j \neq k$ имеем $\tilde{d}_{14} = 2d_{123}$, $\tilde{d}_{25} = 2d_{213}$ и т. д.

Пьезоэлектрический эффект имеет место в ионных кристаллах. Он обусловлен изменением относительного расположения

ионов в результате деформации, что и приводит к возникновению электрического момента. Условия симметрии налагают определенные ограничения на значения пьезоэлектрических модулей. Например, можно показать, что кристалл, обладающий центром симметрии, не может быть пьезоэлектриком. В этом случае операция отражения в центре симметрии не изменит картины расположения кристалла и напряжения, которое тоже centrosymmetric. Однако направление поляризованности \mathbf{P} при операции отражения должно изменяться на обратное, что противоречит неизменности расположения кристалла и напряжения. Следовательно, $\mathbf{P} = 0$. Учет свойств симметрии кристалла может быть выполнен на основе метода Фуми, согласно которому компоненты тензора d_{ijk} преобразуются подобно произведениям $x_i x_j x_k$. Например, инвариантное преобразование координат, соответствующее наличию центра симметрии, можно представить в виде

$$x_1 \rightarrow -x'_1, x_2 \rightarrow -x'_2, x_3 \rightarrow -x'_3.$$

Следовательно, $d_{ijk} = -d_{ijk}$, т. е. все $d_{ijk} = 0$.

Инвариантное преобразование координат, соответствующее наличию оси симметрии второго порядка, можно представить в виде

$$x_1 \rightarrow -x'_1, x_2 \rightarrow -x'_2, x_3 \rightarrow x'_3.$$

Проанализировав, какие произведения $x_i x_j x_k$ меняют знак при таком преобразовании, можно установить, какие компоненты тензора d_{ijk} равны нулю. Такими компонентами (в матричной записи) являются \tilde{d}_{11} , \tilde{d}_{12} , \tilde{d}_{13} , \tilde{d}_{21} , \tilde{d}_{22} , \tilde{d}_{23} и др. Подобный анализ позволяет определить форму матриц d_{ij} для всех классов кристаллов исходя из свойств симметрии. Например, типичный пьезоэлектрик кварц при комнатной температуре принадлежит классу 32 (ось третьего порядка и перпендикулярная к ней ось второго порядка). В этом случае отличными от нуля являются модули

$$\begin{aligned} \tilde{d}_{11} &= -\tilde{d}_{12}, = -\tilde{d}_{26}/2 = -2,3 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}, \\ \tilde{d}_{14} &= -\tilde{d}_{15} = -0,6 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/Н}. \end{aligned}$$

Если напряжение сжатия $-1 \text{ кгс/см}^2 = -9,81 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ направлено вдоль оси второго порядка, то поляризованность $P_1 = \tilde{d}_{11} X_1 = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ Кл/м}^2$. Вместе с тем если вдоль оси второго порядка действует электрическое поле напряженностью $E_1 = 10^4 \text{ В/м}$, то деформация сжатия $x_{11} = \tilde{x}_1 = E_1 \tilde{d}_{11} = -2,3 \cdot 10^{-8}$. Кроме того, происходят растяжение вдоль оси x_2

$$x_{22} = \tilde{x}_2 = E_1 \tilde{d}_{12} = -E_1 \tilde{d}_{11} = 2,3 \cdot 10^{-8}$$

и сдвиг в плоскости, перпендикулярной x_1 .

§ 3. ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Пироэлектрическим эффектом называется возникновение электрических зарядов (или появление электрического момента) на поверхности кристаллических диэлектриков при их нагревании или охлаждении. Это связано с таким расположением ионов в кристалле, которое обеспечивает существование независимой от внешнего поля спонтанной поляризации. Обычно электрический момент, обусловленный спонтанной поляризацией, компенсируется за счет оседания заряженных частиц (ионов, электронов) на поверхность кристалла из окружающей среды. При нагревании вследствие теплового расширения изменяется взаимное расположение ионов, т. е. и спонтанная поляризация. В результате кристалл приобретает электрический момент.

Возможность существования спонтанной поляризации \mathbf{P}_s определяется в первую очередь свойствами симметрии кристаллической решетки. Величина \mathbf{P}_s должна быть равна нулю во всех centrosymmetric кристаллах, и вектор \mathbf{P}_s не может быть перпендикулярен плоскости симметрии, а также оси симметрии второго и четвертого порядка. В этих случаях преобразования симметрии, не меняя расположения кристалла, должны изменять направление \mathbf{P}_s на обратное, что невозможно.

Среди 32 классов кристаллов 21 не имеет центра симметрии. Пьезоэлектрическими среди них могут быть кристаллы, относящиеся к 20 классам (кроме класса 432). Пироэлектрическими могут оказаться кристаллы, имеющие полярную ось, не перпендикулярную плоскости симметрии или оси симметрии второго или четвертого порядка. К ним относятся группы 1 (триклинная система), 2, m (моноклинная система), $mm2$ (ромбическая система), 3, $3m$ (тригональная система), 4, $4m$ (тетрагональная система), 6, $6m$ (гексагональная система).

В пироэлектрических кристаллах наблюдается также обратный электрокалорический эффект — изменение температуры пироэлектрика, вызванное изменением значения электрического поля. Типичным пироэлектриком является турмалин. Пироэлектрический эффект его характеризуется коэффициентом $p = \frac{\partial P}{\partial T} = 4,34 \cdot 10^{-6}$ Кл/К \cdot м², а электрокалорический — величиной $q = \frac{\partial T}{\partial E} = 4,7 \cdot 10^{-10}$ Кл \cdot м/В.

§ 4. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Определение и основные свойства. Сегнетоэлектриками называются пироэлектрики, спонтанная поляризация которых существует лишь в определенной области температур и направление которой изменяется под действием электрического поля. Вне

указанной области сегнетоэлектрические свойства не проявляются — вещество переходит в параэлектрическое состояние.

Для сегнетоэлектриков характерна зависимость поляризованности от напряженности переменного (синусоидального) поля, имеющая форму петли гистерезиса $CBDFGHKB$ (рис. 144). По рисунку можно видеть, что при $E = 0$ поляризованность отлична от нуля, а направление P определяется воздействием на нее до данного момента поля. Это связано с наличием спонтанной поляризации, уточненное значение которой получают путем экстраполяции прямолинейных участков, наблюдаемых при повышенных значениях полей (например, BC), до значения $E = 0$. Таким путем исключают вклад индуцированной поляризации, обуславливающей линейное нарастание P с увеличением поля после насыщения спонтанной поляризации.

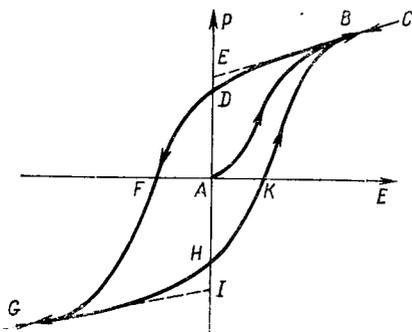


Рис. 144. Зависимость поляризованности P от напряженности электрического поля для сегнетоэлектриков (петля гистерезиса).

Площадь, охватываемая гистерезисом, определяет диэлектрические потери за цикл. Отрезки AF и AK характеризуют коэрцитивное поле E_c , при котором поляризованность обращается в нуль.

Кристаллы сегнетоэлектриков состоят обычно из ряда областей (доменов), поляризованных в противоположном (180-градусные домены) или перпендикулярном (90-градусные домены) направлении.

Границы между доменами называют доменными стенками. Если сегнетоэлектрик длительное время не испытывал воздействия внешнего электрического поля, то суммарная поляризованность $P = 0$.

Под действием внешнего поля домены ориентируются по полю (это проявляется в движении доменных стенок), и в результате с увеличением E зависимость $P = f(E)$ характеризуется начальной кривой поляризации (AB на рис. 144). Непосредственное наблюдение доменной структуры, а также ее изменений при нагревании или под действием поля можно выполнить в поляризованном свете. Доменная структура может быть обнаружена также путем травления поверхности монокристаллов или нанесением на поверхность их специального порошка, который концентрируется на концах доменов определенного знака.

Измеренная в слабых полях (на начальном участке кривой ABC) диэлектрическая проницаемость $\epsilon = \frac{\partial P}{\partial E}$ имеет характерную температурную зависимость (рис. 145). При определенной температуре T_c (температура Кюри) наблюдается острый мак-

симум. Выше T_c спонтанная поляризация исчезает — диэлектрик переходит в параэлектрическое состояние; при этом гистерезис отсутствует. Для сегнетовой соли характерны два значения температуры Кюри, в промежутке между которыми кристаллы находятся в сегнетоэлектрическом состоянии ($P_s \neq 0$, т. е. имеется петля гистерезиса). Для титаната бария в сегнетоэлектрическом

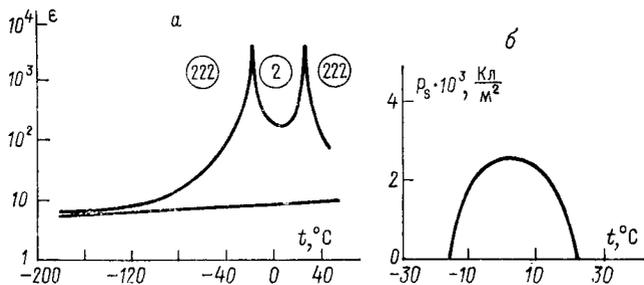


Рис. 145. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для сегнетовой соли.

состоянии ниже T_c имеются еще два значения температуры, при которых ϵ и P_s резко изменяются (рис. 146).

В параэлектрическом состоянии для сегнетоэлектриков выполняется закон Кюри — Вейсса

$$\epsilon = \epsilon_c + \frac{C}{(T - T_0)},$$

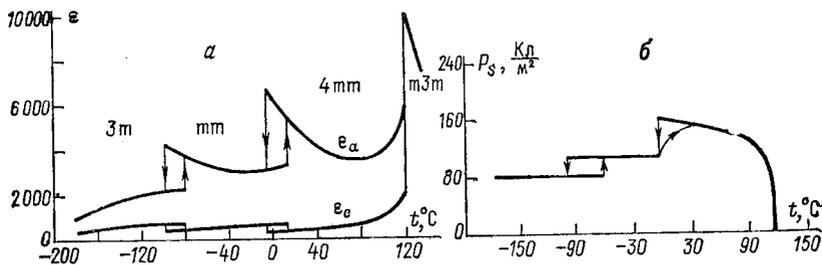


Рис. 146. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и поляризации (б) от температуры для титаната бария.

где C — константа Кюри; T_0 — температура Кюри — Вейсса; ϵ_c — постоянный член, которым при температурах, близких к T_0 , можно пренебречь.

Спонтанная поляризация по мере приближения к температуре T_c для одних кристаллов убывает сравнительно плавно (сегнетоэлектрический переход II рода), а для других резко, скачком (сегнетоэлектрический переход I рода). Сегнетоэлектрический переход связан с изменением структуры кристалла — он оказывается менее симметричным в сегнетоэлектрической

фазе. Согласно рентгенографическим данным с понижением температуры структура титаната бария переходит от кубической к тетрагональной, затем к ромбической и ромбоэдрической модификациям, при этом соответствующим образом изменяется направление спонтанной поляризации (рис. 147).

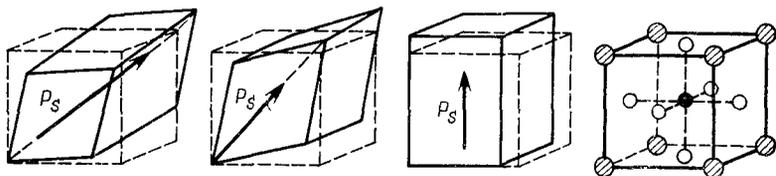


Рис. 147. Изменение структуры и направления вектора спонтанной поляризации в кристаллах титаната бария при понижении температуры.

Сегнетоэлектрики характеризуются повышенным значением и резкой температурной зависимостью пьезоэлектрических модулей \tilde{d}_{ij} и электрооптических коэффициентов (рис. 148, 149). Это указывает на тесную связь между диэлектрическими, пьезоэлектрическими, электрооптическими свойствами кристаллов.

Высокая диэлектрическая проницаемость, нелинейная зависимость поляризованности от напряженности поля, способность

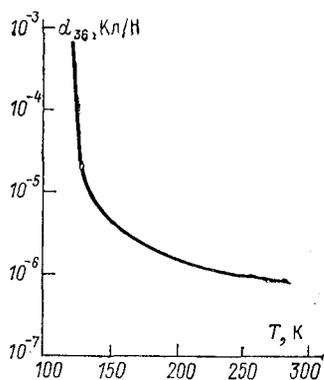


Рис. 148. Зависимость пьезоэлектрического модуля от температуры для кристаллов $\text{KН}_2\text{PO}_4$.

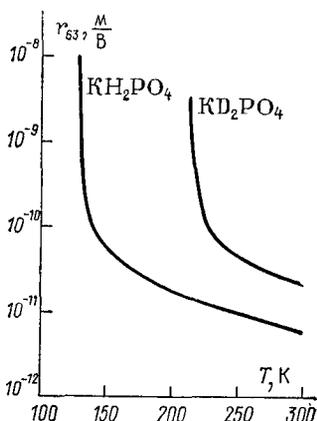


Рис. 149. Зависимость электрооптических коэффициентов от температуры.

к переполяризации под действием внешнего поля, хорошие пьезоэлектрические, электрооптические и другие нелинейно-оптические свойства определяют широкое практическое применение сегнетоэлектрических кристаллов. Сегнетоэлектрики используют для производства конденсаторов с большой удельной емкостью, нелинейных конденсаторов, варикондов, пьезоэлементов — электромеханических преобразователей, нелинейно-оп-

тических устройств для управления лазерным лучом, элементов запоминающих устройств (на основе петли гистерезиса), позисторов — термосопротивлений с положительным температурным коэффициентом и т. д.

Среди сегнетоэлектрических кристаллов обычно различают две группы — с водородными связями (дигидрофосфат калия, триглицинсульфат, сегнетова соль и др.) и кислородно-октаэдрического типа (титанат бария, ниобат калия, ниобат кадмия и др.). Для этих двух групп кристаллов константы Кюри различны: в сегнетоэлектриках с водородными связями $C \approx (1 \div 5) \cdot 10^3$ град, а в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа $C \approx (1 \div 3) \cdot 10^5$ град.

Термодинамическая теория сегнетоэлектричества. Теоретические представления о природе сегнетоэлектрических явлений развивались в двух направлениях. Феноменологическая термодинамическая теория устанавливает связь между различными характеристиками сегнетоэлектрического кристалла на основе анализа весьма общей зависимости свободной энергии от деформации и поляризации. Микроскопическая теория ставит целью вскрыть природу сегнетоэлектрического фазового перехода на основе определенных молекулярных представлений.

Простейшая феноменологическая (термодинамическая) теория сегнетоэлектриков сводится к анализу одномерной задачи, когда поляризованность P направлена только вдоль одной оси и механические напряжения равны нулю. В этом случае свободная энергия кристалла

$$E(P) = \frac{\chi^{-1}}{2} P^2 + \frac{\xi}{4} P^4 + \frac{\zeta}{6} P^6$$

является четной функцией поляризованности, поскольку при изменении знака P она не изменяется. В соответствии с законом Кюри — Вейсса будем считать, что в параэлектрической области температур $\chi^{-1} = 4\pi(T - T_0)/C$. Предположим также, что коэффициенты ξ и ζ не зависят от температуры.

Если $\xi < 0$ и $\zeta < 0$, то существует сегнетоэлектрический переход II рода. Из условий $E = \frac{\partial F}{\partial P}$ и $\epsilon^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial P^2}$, пренебрегая слагаемым $\frac{\zeta P^6}{6}$, в соответствии с опытными данными получаем

$$P_s = -\frac{\chi^{-1}}{\xi},$$

$$\epsilon^{-1}|_{T > T_0} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_{P=0} = \chi^{-1},$$

$$\epsilon^{-1}|_{T < T_0} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_{P=P_s} = -2\chi^{-1}.$$

Положительное значение диэлектрической проницаемости сохраняется постоянным во всей области температур, поскольку $\chi^{-1} < 0$ при $T < T_0$. Характер кривых $P_s = f(\chi^{-1})$, $\epsilon^{-1} = f(T)$

соответствует экспериментальным данным для триглицинсульфата. В точке перехода значение P_s плавно изменяется с возрастанием температуры, что в свою очередь соответствует переходу II рода (рис. 150).

Согласно приведенным формулам при $T = T_c = T_0$ величина $\epsilon^{-1} = 4\pi(T - T_0)/C = 0$, т. е. $\epsilon \rightarrow \infty$. Наклон линии $\epsilon^{-1} = f(T)$

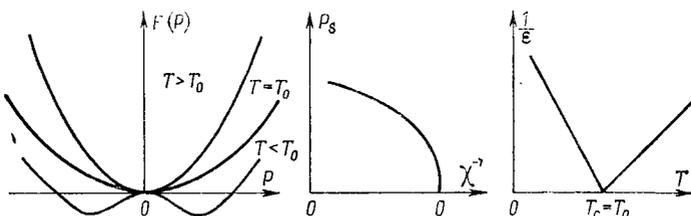


Рис. 150. Зависимости $F = f(P)$, $P_s = f(\chi^{-1})$ и $1/\epsilon = f(T)$ для перехода II рода.

в области $T < T_0$ должен быть вдвое больше, чем при $T > T_0$. Проверка показала (рис. 151), что для триглицинсульфата экспериментальное значение наклонов равно 2,7, но

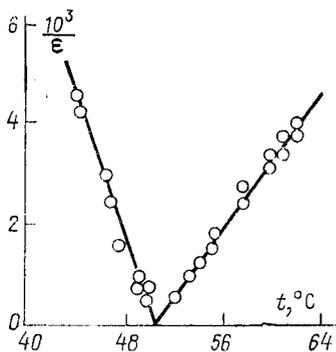


Рис. 151. Зависимость $1/\epsilon = f(T)$ для триглицинсульфата.

не 2. Различие значений связано с влиянием механического зажатия доменов, а также с отклонением от условий изотермичности. Теоретическое значение коэрцитивного поля оказывается на один-два порядка выше экспериментального, так как при анализе не учитывалась доменная структура кристалла.

Если $\xi < 0$, а $\zeta > 0$, то согласно феноменологической теории имеет место переход I рода. В отличие от предыдущего случая зависимость $F(P)$ изображается в виде кривой, которая в точке сегнетоэлектрического перехода T_c имеет не один, а три минимума (рис. 152): один соответствует $P_s = 0$, а два $P_s = \pm P_0$. Поэтому при температуре T_c спонтанная поляризация P_s изменяется скачком от $P_s = 0$ до $P_s = P_0$, что является признаком перехода I рода.

Учитывая, что в точке перехода свободная энергия F и напряженность поля E равны нулю, получаем

$$P_s^2 = -\frac{\xi}{2\zeta} - \sqrt{\left(\frac{\xi}{2\zeta}\right)^2 - \frac{4\pi(T - T_0)}{C}},$$

$$\epsilon^{-1}|_{T > T_0} = \chi^{-1},$$

$$\epsilon^{-1}|_{T < T_0} = -2\chi^{-1} + 2\zeta P_s^4.$$

Построенные по этим соотношениям зависимости $F(P)$, $P_s(T)$ и $\epsilon^{-1} = f(T)$ также удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. При этом величина P_s , как уже указывалось, при $T = T_c$ изменяется скачком; диэлектрическая проницаемость также испытывает скачок при $T = T_c$, но остается конечной; температура Кюри T_c отличается от температуры Кюри — Вейсса T_0 (например, для BaTiO_3 это различие составляет 10 град).

Итак, термодинамический анализ позволяет понять основные особенности сегнетоэлектрических переходов I и II рода исходя из выражения для $F(P)$, одинакового как для параэлектрической, так и для сегнетоэлектрической фаз. Данная теория позволяет доказать, что аномалии пьезоэлектрических, оптических, упругих и других свойств являются следствием диэлектрических аномалий.

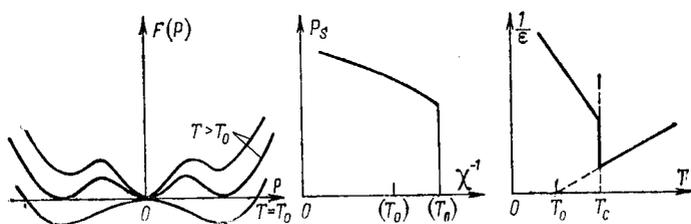


Рис. 152. Зависимости $F = f(P)$, $P_s = f(\chi^{-1})$ и $1/\epsilon = f(T)$ для сегнетоэлектрического перехода I рода.

Микроскопическая теория сегнетоэлектриков. Среди различных теорий, объясняющих причину возникновения спонтанной поляризации сегнетоэлектриков, необходимо отметить теории, основанные на учете мягкой моды оптических колебаний решетки и на анализе действующего электрического поля, зависящего от решеточной структуры.

В теории колебаний кристаллической решетки связь между диэлектрической проницаемостью и частотой оптических колебаний задается соотношением Лиддена — Сакса — Теллера (для бинарных кристаллов)

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_l^2}{\omega_t^2}$$

или формулой Кокрэна (для многоатомных кристаллов)

$$\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} = \prod_{i=1}^{i=n-1} \frac{\omega_{il}^2}{\omega_{it}^2},$$

где ω_{il} , ω_{it} — частоты продольных и поперечных оптических колебаний; ϵ_s и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость,

Согласно этим соотношениям статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon_s \rightarrow \infty$, если $\omega_t \rightarrow 0$ хотя бы для одной из степеней свободы колебаний решетки. Эта степень свободы называется мягкой модой.

Экспериментальные исследования мягкой моды проводят путем изучения неупругого когерентного рассеяния нейтронов. Таким образом было установлено, что квадрат частоты мягкой моды в сегнетоэлектриках линейно зависит от температуры: $\omega_t^2 = k(T - T_c)$. Это подтверждает правильность предположения, согласно которому сегнетоэлектрический фазовый переход ($\epsilon_s \rightarrow \infty$) связан со стремлением к нулю частоты колебаний мягкой сегнетоэлектрической моды (рис. 153).

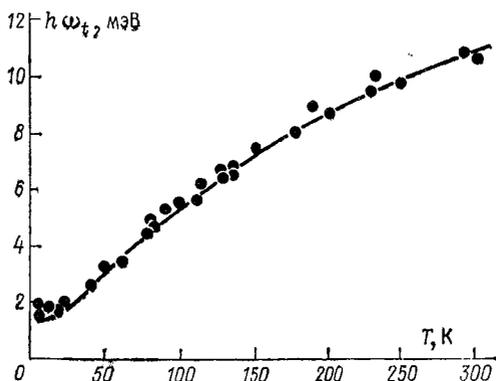


Рис. 153. Зависимость частоты мягкой моды от температуры для SrTiO_3 (точки — экспериментальные данные, линия — теоретическая зависимость).

Условие $\epsilon_s \rightarrow \infty$ или $\omega_t \rightarrow 0$ может быть обеспечено благодаря возникновению сильных действующих полей, обусловленных прежде всего структурой решетки. Необходимо отметить, что по показателю преломления в оптическом диапазоне волн сегнетоэлектрики не отличаются от обычных диэлектриков. Следовательно, диэлектрические аномалии в сегнетоэлектриках не могут быть объяснены только наличием электронной составляющей поляризации — необходимо принимать во внимание и ионную составляющую, т. е. смещения ионов при спонтанной поляризации.

В сегнетоэлектриках с кислородно-октаэдрической структурой сегнетоэлектрический переход связан со смещением ионов в новые положения равновесия, соответствующие структуре сегнетоэлектрической фазы. Условия этого перехода можно оценить исходя из анализа выражений, характеризующих диэлектрическую проницаемость и частоту колебаний решетки в тео-

ри поляризации, и динамики решетки ионных кристаллов. В рамках этой теории признаком сегнетоэлектрического перехода может быть выбрано условие $\Delta = \text{Det}(F_{ij}X_j - \delta_{ij}) = 0$, поскольку данный определитель входит в знаменатель выражений, характеризующих ϵ_s и ω_i^{-1} . Здесь F_{ij} — структурные коэффициенты, зависящие от расположения ионов; X_j — обобщенная поляризуемость; δ_{ij} — символ Кронекера.

Исследование условия $\Delta = \text{Det}(F_{ij}X_j - \delta_{ij}) = 0$ показало, что структуры перовскита (BaTiO_3), пироклора ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), сульфоиодида сурьмы (SbSI) благоприятны для сегнетоэлектрического перехода. В этих кристаллах условие $\epsilon \rightarrow \infty$ согласно расчету выполняется при меньших значениях обобщенной поляризуемости X_i^* , чем в кристаллах с простой кубической структурой, где все $F_{ij} = (3\epsilon_0)^{-1}$. Такой результат соответствует опыт-

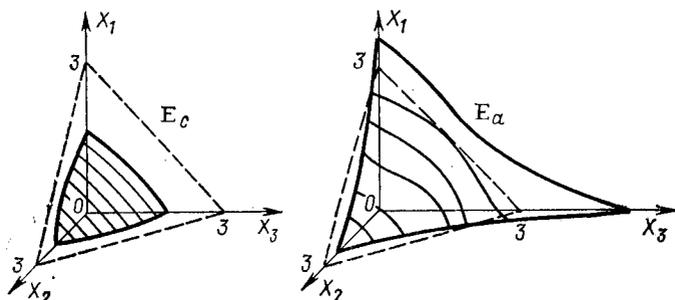


Рис. 154. Поверхности, соответствующие условию сегнетоэлектрического перехода.

ным данным: среди кристаллов с указанной структурой имеются сегнетоэлектрики. В случае SbSI теоретические результаты в соответствии с экспериментальными данными предсказывают сегнетоэлектрический переход в направлении оси c , поскольку значения X^* в направлении этой оси оказываются меньше, чем в направлениях a и b (рис. 154). Действительно, согласно экспериментальным данным при комнатной температуре в случае SbSI диэлектрическая проницаемость $\epsilon_c = 50\,000$, $\epsilon_a \approx \epsilon_b \approx 25$.

§ 5. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИЭЛЕКТРИКОВ

Развитие лазерной техники усилило интерес к исследованию нелинейно-оптических явлений в диэлектриках — электрооптического эффекта, генерации гармоник, оптического детектирования. Нелинейно-оптические кристаллы широко применяются для создания модуляторов, девиаторов, умножителей частоты излучения лазеров.

Все указанные явления обусловлены тем, что поляризация диэлектриков в общем случае нелинейно изменяется с возраста-

нием напряженности электрического поля. Эта зависимость особенно отчетливо проявляется при взаимодействии диэлектриков с лазерным излучением, поскольку в таком случае напряженность электрического поля достигает весьма больших значений.

Для нелинейной оптики прежде всего представляет интерес случай, когда на диэлектрик одновременно воздействует несколько синусоидальных полей, частоты которых могут различаться. В этом случае разложение поляризованности в ряд содержит следующие слагаемые:

а) обычную линейную поляризацию диэлектрика в постоянном $\chi_{\alpha\beta}(0)E_\beta$ и переменном $\chi_{\alpha\beta}(\omega)E_\beta^0 \cos \omega t$ электрических полях;

б) квадратичную и кубическую поправки к поляризации в постоянном поле;

в) генерацию второй $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + \omega)E_\beta^0 E_\gamma^0 \cos 2\omega t$, а также третьей $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega + \omega + \omega)E_\beta^0 E_\gamma^0 E_\delta^0 \cos 3\omega t$ гармоник;

г) линейный $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + 0)E_\beta^0 E_\gamma^0 \cos \omega t$ и квадратичный $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega + 0 + 0)E_\beta^0 E_\gamma^0 E_\delta^0 \cos \omega t$ электрооптический эффекты — изменение показателя преломления под действием электрического поля;

д) эффект оптического детектирования $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega - \omega)E_\beta^0 E_\gamma^0$;

е) поляризацию третьего порядка, но с частотой ω , обеспечивающую эффект «просветления» непрозрачной среды при больших потоках мощности излучения; $\chi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega - \omega + \omega)E_\beta^0 E_\gamma^0 E_\delta^0 \cos \omega t$;

ж) сумму и разность частот ω_s, ω_r электромагнитного излучения, падающего на диэлектрик: $\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega_s \pm \omega_r)E_\beta^{\omega_s} E_\gamma^{\omega_r} \cos(\omega_s \pm \omega_r)t$.

Генерацию второй гармоники красного луча рубинового лазера с длиной волны $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ (ультрафиолетовую линию с длиной волны $\lambda = 3471 \text{ \AA}$) впервые наблюдали в 1961 г. А. Франкен с сотрудниками (при прохождении луча через кристалл кварца). Генерация третьей гармоники обнаружена в 1962 г. Н. Терхьюном.

Электрооптический эффект известен давно и сводится к изменению показателя преломления диэлектрика под действием низкочастотного или постоянного электрического поля. Это изменение оценивается с точностью до 10^{-8} путем изучения двойного лучепреломления кристаллов или с помощью оптической интерферометрии. Обычно исследуют изменение оптической индикатрисы — характеристического эллипсоида тензора квадрата показателя преломления $B_{\alpha\beta}x_\alpha x_\beta = 1$, где $B_{\alpha\beta} = \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$ — тензор относительной диэлектрической непроницаемости.

Изменение формы и размеров индикатрисы оценивается величинами $\Delta B_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta\gamma}E_\gamma + \pi_{\alpha\beta\gamma\delta}x_{\gamma\delta}$, где $r_{\alpha\beta\gamma}$ — электрооптический коэффициент; $\pi_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — пьезооптический коэффициент; $x_{\gamma\delta}$ — тензор деформации диэлектрика, обусловленный действием поля E . Таким образом, помимо первичного («истинного») электрооптического эффекта наблюдается также вторичный («ложный»)

электрооптический эффект, вызванный деформацией кристалла под действием поля E . Вторичный эффект может быть исключен, если кристалл будет зажат (испытания проводятся на достаточно высоких частотах). Линейный электрооптический эффект называют часто эффектом Поккельса, квадратичный — эффектом Керра.

Оптическим детектированием называется появление статической поляризации диэлектрика под действием электрического поля $E^{\text{оexp}}(i\omega t)$ лазерного луча. Этот эффект был обнаружен в 1964 г. в кристаллах KN_2PO_4 . Оптическое детектирование обратнo линейному электрооптическому эффекту и в соответствии с этим для KN_2PO_4

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega + 0) = \chi_{\alpha\beta\gamma}(\omega - 0).$$

Эффект образования суммарных и разностных частот находит широкое применение. Если ω_s относится к оптическому диапазону, а ω_r — к диапазону СВЧ, то наблюдается СВЧ-модуляция света, имеющая большое значение при создании устройств связи с использованием лазерного луча.

СВЧ-колебания на частоте $\omega_s - \omega_r$ можно получить как результат биения двух световых лучей с частотами ω_s и ω_r . Суммарная $\omega_s + \omega_r$ или разностная $\omega_s - \omega_r$ частоты света могут быть получены при направлении на нелинейный кристалл лучей двух рубиновых лазеров.

Нелинейно-оптические эффекты широко используют при создании мощных генераторов гармоник и комбинационных частот, перекрывающих набором дискретных линий диапазон от 0,2 до 1,0 мкм.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. Л., 1972. 295 с.
- Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М., 1971. 470 с.
- Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., 1966. 424 с.
- Браун В. Диэлектрики. М., 1961. 326 с.
- Грановский В. Л. Электрический ток в газе. М.; Л.; 1952. 432 с.
- Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., 1965. 555 с.
- Капцов Н. А. Электрические явления в газах и в вакууме. М.; Л., 1950. 836 с.
- Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.; Л.; 1952. 432 с.
- Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., 1968. 184 с.
- Лидьярд Л. Ионная проводимость кристаллов. М., 1962. 222 с.
- Сажин Б. И. Электропроводность полимеров. М.; Л., 1965. 160 с.
- Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Область слабых полей. М.; Л., 1949. 500 с.
- Сканави Г. И. Физика диэлектриков. Область сильных полей. М.; Л., 1958. 895 с.
- Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. М., 1973. 328 с.
- Теория диэлектриков. М.; Л., 1965. 344 с./Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тареев Б. М.
- *Хиппель А. Диэлектрики и волны. М., 1960. 438 с.
- Электрические свойства полимеров/Под ред. Б. И. Сажина. Л., 1977. 192 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Глава I. Структура диэлектриков и тепловое движение их частиц

§ 1. Строение атомов	7
§ 2. Химическая связь и строение молекул	9
§ 3. Строение жидких диэлектриков. Тепловое движение в них	13
§ 4. Строение кристаллов	15
§ 5. Строение полимерных, стеклообразных диэлектриков и тепловое движение в них	18

Глава II. Электропроводность диэлектриков

§ 1. Общие закономерности прохождения электрического тока	21
§ 2. Электропроводность газообразных диэлектриков	29
§ 3. Электропроводность жидких диэлектриков	51
§ 4. Ионная проводимость неорганических диэлектриков	62
§ 5. Электронная проводимость неорганических диэлектриков	77
§ 6. Электропроводность полимерных диэлектриков	95

Глава III. Поляризация и диэлектрические потери

§ 1. Изменение электрического поля под действием поляризации диэлектриков	103
§ 2. Характеристики поляризации и диэлектрических потерь в переменном поле	108
§ 3. Распространение электромагнитных волн в диэлектриках	112
§ 4. Зависимость диэлектрической проницаемости от строения вещества	121
§ 5. Поляризуемость и дипольные моменты атомов, ионов, молекул	132
§ 6. Резонансная и релаксационная поляризация	138
§ 7. Особенности поляризации и диэлектрических потерь в диэлектриках с разной структурой	148

Глава IV. Пробой диэлектриков

§ 1. Методы экспериментального исследования пробоа диэлектриков	162
§ 2. Пробой газообразных диэлектриков	166
§ 3. Пробой жидких диэлектриков	179

§ 4. Электрический пробой твердых диэлектриков	185
§ 5. Тепловой пробой твердых диэлектриков	195
§ 6. Электрическое старение диэлектриков	204

Глава V. Активные диэлектрики

§ 1. Электретный эффект в диэлектриках	214
§ 2. Пьезоэлектрические явления	225
§ 3. Пироэлектрические явления	227
§ 4. Сегнетоэлектрические явления	—
§ 5. Нелинейно-оптические свойства диэлектриков	235
Рекомендуемая литература	238

ИБ № 914

*Ворисова Маргарита Эдуардовна
Койков Сергей Николаевич*

Физика диэлектриков
Учебное пособие

Редактор *А. А. Гранаткина*
Техн. редактор *Е. Г. Учайева*
Корректоры *К. Я. Евнина, Е. К. Терентьева*

Сдано в набор 14.12.78. Подписано в печать 17.07.78. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Уч.-изд. л. 14.29. Печ. л. 15. Тираж 5614. Заказ № 1420. Цена 65 коп.

Издательство ЛГУ имени А. А. Жданова. 199164, Ленинград, Университетская наб., 7/9.

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.