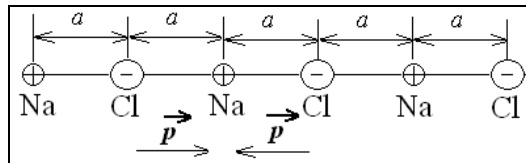


## 20. КЛАСИЧЕСКА МИКРОСКОПИЧЕСКА ТЕОРИЯ НА ЙОННАТА ПОЛЯРИЗУЕМОСТ НА ПИЕЗОЕЛЕКТРИЧНИТЕ СВОЙСТВА НА КРИСТАЛИТЕ

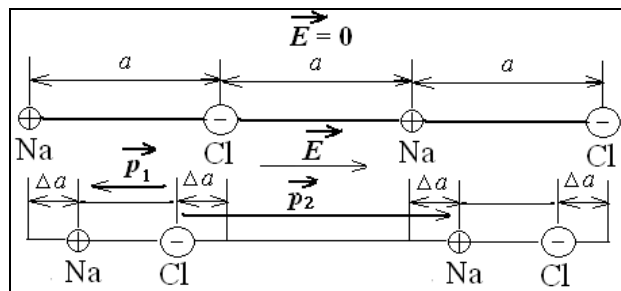
### 1. Йонна поляризуемост на кристали

Разглеждаме NaCl като линеен кристал. Кристалът може да се разглежда като съвкупност от противоположно ориентирани диполи с големина  $\vec{p} = \frac{q}{2} \vec{a}$ . Общият диполен момент на такъв кристал, при  $\vec{E} = 0$ , е  $0: \vec{P} = \sum_i \vec{p}_i = 0$ .



**Фиг. 1.** Линеен кристал на NaCl.

Взаимното отместване на положителните и отрицателните заряди в ЕК на кристалите във външно електрично поле (ЕП)  $\vec{E} \neq 0$ , води до възникване на индуциран диполен момент.



**Фиг. 2.** Линейна верига на йонен кристал с диполи:  $\vec{p}_1 = \frac{q}{2} \cdot (a - 2\Delta a)$  и  $\vec{p}_2 = \frac{q}{2} \cdot (a + 2\Delta a)$ .

В ЕП  $-\vec{E}$  електричните сили (от закона на Кулон:  $F = q \cdot E$ ) се уравниават от еластичните сили (от закона на Хук:  $F = k \cdot 2\Delta a$ ;  $k$  - коефициент на еластичност).

За един заряд уравнението за движение е:

- (1)  $-q \cdot E + k \cdot 2\Delta a + k \cdot 2\Delta a = 0$ ,  $\Delta a$  - отместване на йоните от равновесното им положение
- (2) 
$$\Delta a = \frac{q \cdot E}{4k}$$

Индуцираният диполен момент, който възниква от сумирането на два противоположно насочени диполни моменти  $\frac{q}{2} \cdot (a - 2\Delta a)$  и  $\frac{q}{2} \cdot (a + 2\Delta a)$  е:

- (3)  $P_{инд} = \frac{q}{2} \cdot (a + 2\Delta a) - \frac{q}{2} \cdot (a - 2\Delta a) = 2q \cdot \Delta a$  - това е диполният момент на 1 молекула.

Заместваме  $\Delta a$  от (2):

- (4) 
$$P_{инд} = \frac{q^2 \cdot E}{2k} = \alpha_{йон} \cdot E$$

- (5) 
$$\alpha_{йон} = \frac{q^2}{2k}$$
 - йонна поляризуемост на кристала

Общият индуциран момент в единица обем, съдържащ  $N$  молекули е:

$$(6) \quad P_{\text{инд}} = N \cdot \alpha_{\text{йон}} \cdot E = \chi_{\text{йон}} \cdot E$$

$$(7) \quad \chi_{\text{йон}} = N \cdot \alpha_{\text{йон}} - \text{диелектрична възприемчивост на кристала}$$

При диелектриците обикновено се работи с  $\epsilon$ , като  $\epsilon = 1 + \chi$  е относителната диелектрична проникваемост.

## 2. Атомна поляризуемост (електронна)

Обуславя се от отместването във външно ЕП на електронната обвивка спрямо ядрото на малки в сравнение с размерите на атома разстояния, при което се образува електричен дипол. Нарича се още електронно - деформационна или еластична поляризуемост:

$$\alpha_{\text{ел}} = r^3, \quad r - \text{атомен радиус.}$$

## 3. Ориентационна поляризуемост

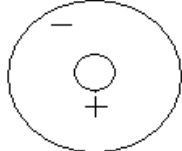
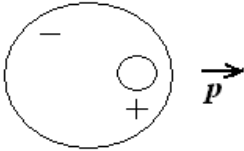

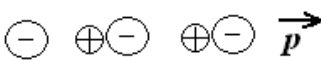
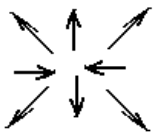

Възниква в кристали с постоянен диполен момент  $\vec{p}_0$ . В ЕП диполите се ориентират по посока на  $\vec{E}$ , а топлинното движение ги дезориентира.

$$(8) \quad \alpha_{\text{ор}} = \frac{p_0^2}{3kT}$$

$k$  – константа на Болцман.

Общата поляризуемост в постоянно ЕП е:

$$(9) \quad \alpha = \alpha_{\text{йон}} + \alpha_{\text{ел}} + \alpha_{\text{ор}}$$

Поляризуемост	Без ЕП ( $E = 0$ )	В постоянно ЕП ( $E \neq 0$ ): $\rightarrow E$
Атомна (електронна)		
Йонна		
Ориентационна		

Фиг. 3. Поляризуемост без ЕП и в постоянно ЕП.

В променливо ЕП, поляризуемостта зависи от честотата.

$$(10) \quad \alpha_{\text{ел}} = \frac{q^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

$\omega_0$  - резонансна честота на поглъщане на ЕМВ ( $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$ );

$k$  - коефициент на еластичност;  $m$  - маса на електрона.

$$(11) \quad \alpha_{\text{йон}} = \frac{q^2}{m^*} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

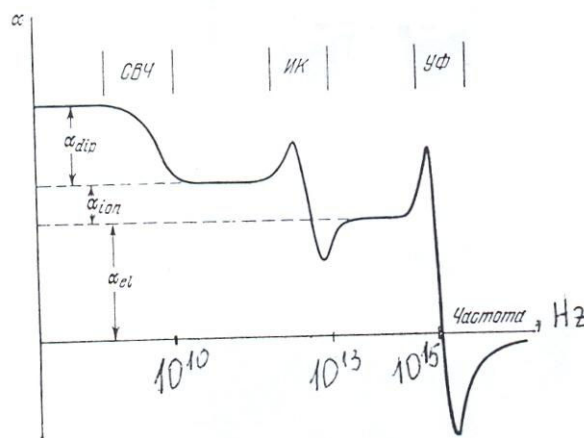
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$m^*$  - приведена маса на молекулата;

$m_A$  - маса на положителния йон;

$m_B$  - маса на отрицателния йон.

$$(12) \quad \alpha_{op} = \frac{p_0^2}{3kT} \cdot \frac{1}{1 - i\omega t}$$

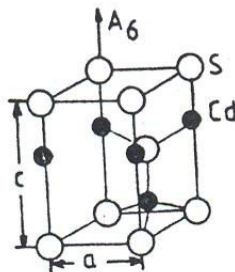


**Фиг. 4.** Честотна зависимост на вещественната част на пълната поляризуемост  $\alpha$ .

- ✚ При твърдите тела, които съдържат постоянни диполи трите механизма играят роля при ниските честоти на прилаганото ЕП, макар и в различна степен.
- ✚ Диполната компонента не може да следва по-бързи от  $10^{10}$  Hz изменения.
- ✚ Йонната поляризуемост дава принос в  $\alpha$  до  $10^{13}$  Hz, а електронната - до  $10^{15}$  Hz.
- ✚ В областта на оптичестките честоти ( $f > 10^{13}$  Hz) диелектричната проницаемост се обуславя почти напълно от електронната поляризуемост. Частта на йонната и ориентационната поляризуемост при високи честоти е малка, поради инертността на диполите, молекулите и йоните.

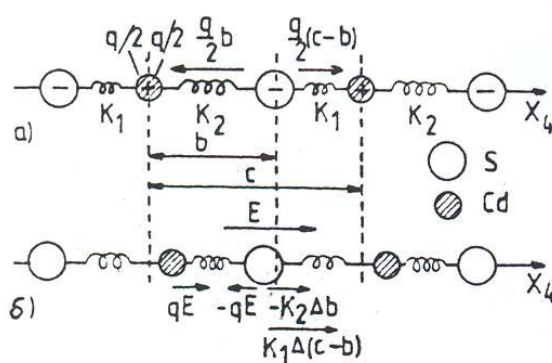
#### 4. Прав и обратен пиезоелектричен ефект

Ще разглеждаме ефектите от гледна точка на микроскопичната теория в кристали със структура от типа на вюрцит – CdS, ZnO. Две хексагонални КР с най-плътна опаковка отместени по направление  $\vec{X}_4$  на разстояние  $\frac{3}{8}c$ .



Фиг. 5. Структура на вюрцита (CdS).

В направление  $\vec{X}_4$  на ос  $C_6 \equiv 6$ , йонните образуват еднакви верижки свързани с винтова ос  $6_3$ .



Фиг. 6. Винтови верижки в кристала на вюрцита в направление  $\vec{X}_4$ :

а) без ЕП б) в постоянно ЕП.

Ще разглеждаме различни въздействия върху кристала от типа на вюрцита – прилагане на механично напрежение и на външно електрично поле -  $(T_{ij}, \vec{E})$ .

Разглеждаме 1 верига в направление  $\vec{X}_4$ , т.к. йоните от слоевете на Cd и S се отместват на еднакво разстояние при тези външни въздействия -  $(T_{ij}, \vec{E})$ .

Предполагаме, че:

- 1) Йоните  $S^{2-}$  имат заряд  $(-q)$ , а  $Cd^{2+}$  - заряд  $(+q)$ .
- 2) Йоните са свързани помежду си с пружини с различна твърдост (еластичност) -  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ , т.к. съседните йони са разположени несиметрично.
- 3) Веригата се разделя на звена с дължина  $c$ , съдържащи два дипола  $\frac{q}{2}(c-b)$  и  $(-\frac{q}{2}b)$ .

Диполният момент на една молекула е:

$$(13) \quad p_0 = \frac{q}{2}(c - 2b)$$

Ако средата е полярна ( $P_0 \neq 0$ ), то  $b \neq \frac{c}{2}$  и в равновесно състояние на кристала, равновесната поляризация на 1 обем, съдържащ  $n$  молекули е:

$$(14) \quad P_0 = \frac{nq}{2}(c - 2b)$$

Този едномерен модел ползва взаимната връзка между механичните и електричните свойства на пиезоелектричен кристал.

#### 4.1. Прав пиезоелектричен ефект

$$P_i = d_{ikl} T_{kl}$$

Под действието на механично напрежение, верижката се деформира. Изменението на разстоянието  $c$  и  $b$  води до изменение на поляризацията:

$$(15) \quad P = \Delta P_0 = \frac{nq}{2}(\Delta c - 2\Delta b)$$

#### 4.2. Обратен пиезоелектричен ефект

$$S_{ij} = d_{ikl}^* E_k$$

Електричното поле отмества в противоположни направления положителните и отрицателните йони и разстоянието ( $c - b$ ) се увеличава, а разстоянието  $b$  се намалява. При нееднаква еластичност на пружинките възниква деформация.

### 5. Връзка между $T$ (механично напрежение), $S$ (механична деформация) и $E$ (електрично поле), $P$ (поляризация)

От условието за равновесие на всички йони, след прилагане на ЕП:

$$(16) \quad -q \cdot E + k_1 \cdot \Delta(c - b) - k_2 \cdot \Delta b = 0$$

Равнина, перпендикулярна на ос  $b$  последователно се пресича от пружинки  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  за съседни вериги, т.к. разстоянието между две съседни вериги по направление на  $b$  е  $c/2$ . В първия случай, силата с която дясната част на пружинката действа върху лявата е:

$$(17) \quad F_1 = k_1 \cdot \Delta(c - b) \text{ - пружинка } \kappa_1 \text{ се разтяга}$$

Във втория:

$$(18) \quad F_2 = k_2 \cdot \Delta b \text{ - пружинка } \kappa_2 \text{ се свива}$$

Силата действаща на тази площ, т.е. механичното напрежение ( $N$  - брой верижки пресичащи единица площ, перпендикулярна на  $S_6$ ) е:

$$(19) \quad T = \frac{N}{2} \cdot k_1 \cdot \Delta(c - b) + \frac{N}{2} \cdot k_2 \cdot \Delta b$$

$N = n \cdot c$ ,  $n$  - брой йони от даден вид в единица обем.

$$(20) \quad T = \frac{n \cdot c}{2} \cdot [k_1 \cdot \Delta c + (k_2 - k_1) \cdot \Delta b]$$

От (16)  $\Rightarrow$

$$-q.E = k_2.\Delta b - k_1.\Delta c + k_1.\Delta b$$

$$\Delta b.(k_1 + k_2) = -q.E + k_1.\Delta c$$

$$(21) \quad \Delta b = -\frac{q.E}{k_1 + k_2} + \frac{k_1}{k_1 + k_2}.\Delta c$$

Заместваме (21) в (15) и получаваме:

$$(22) \quad P_{\text{инд}} = \frac{n.q}{2} \left( \frac{2q.E}{k_1 + k_2} + \frac{k_2 - k_1}{k_1 + k_2}.\Delta c \right)$$

$$(23) \quad P_{\text{инд}} = \frac{n.q^2}{k_2 + k_1}.E + \frac{n.q}{2} \left( \frac{k_2 - k_1}{k_2 + k_1} \right).\Delta c$$

$$(24) \quad \boxed{P_{\text{инд}} = \chi_{\text{йон}}.E + e.S}$$

(23, 24)  $\rightarrow$  първият член  $\sim E$  - определя йонната поляризация;  
вторият член  $\sim S$  - изразява правия пиезоелектричен ефект

$$(25) \quad \boxed{e = \frac{n.q}{2} \left( \frac{k_2 - k_1}{k_1 + k_2} \right).c}$$
 - пиезоелектричен модул, тензор от III ранг

$$(26) \quad \boxed{\chi_{\text{йон}} = \frac{nq^2}{k_1 + k_2}}$$
 - йонна поляризуемост на кристала

$$(27) \quad \boxed{P_{\text{инд}} = (\chi_{\text{йон}} + \chi_{\text{ел}})E + eS}$$
 - пълна поляризация

$$(28) \quad D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E + eS$$

или  $D_i = \varepsilon_{ij} E_j + e_{ijk} S_{jk}$ ,

където  $\varepsilon = \varepsilon_0 + \chi_{\text{йон}} + \chi_{\text{ел}}$

$$P_{ij} = \chi_{ij} E_j, \text{ (CGSE)}, \quad \varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}$$

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j, \text{ (Si)}, \quad \varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \chi_{ij}$$

Заместваме  $\Delta b$  от (21) в (20)

$$(29) \quad T = \frac{nc}{2} \left( \frac{2k_1.k_2}{k_1 + k_2}.\Delta c - \frac{k_2 - k_1}{k_1 + k_2}.qE \right)$$

$$(30) \quad T = \frac{nc^2.k_1.k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{\Delta c}{c} - \frac{nq.(k_2 - k_1)}{2.(k_1 + k_2)} c.E$$

Деформацията е: (31)  $S = \frac{\Delta c}{c}$

$$(32) \quad \boxed{T = f.S - e.E}$$

(30, 32)  $\rightarrow$  първият член  $\sim S$  - определя механичната деформация;  
вторият член  $\sim E$  - изразява обратния пиезоелектричен ефект

(33) 
$$f = \frac{nc^2 \cdot k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$
 - модул на еластичност

От (25) 
$$e = \frac{n \cdot q}{2} \cdot \left( \frac{k_2 - k_1}{k_1 + k_2} \right) \cdot c$$
 - пиезоелектричен модул

От (25), следва че  $e = 0$ , ако  $k_1 = k_2$ , т.е. пиезоелектричният ефект е обусловен от асиметрията на реакциите на силите за пружини с различна твърдост  $k$ .

**Анализ на уравнение 30 или 32:** 
$$T = f \cdot S - e \cdot E$$

**1. Неподвижно закрепен кристал**

Отсъства деформация ( $S = 0$ ), в случай на верижка със закрепени краища, ЕП създава само механично напрежение:

$$T = -eE$$

**2. Кристалът е свободен**

Отсъства механично напрежение ( $T = 0$ ), ЕП предизвиква само механична деформация:

$$S = \frac{eE}{f}$$

Изложеният модел обяснява пиезоелектричеството в асиметрични йонни кристали.

За кристали като Те и Се, изградени от един тип атоми, електрическата поляризация създадена от деформацията се обяснява с изменение на разпределението на електроните.