# MIKROFALE I MATERIA

## Dielektryk w polu elektrycznym

Pole elektryczne przyłożone z zewnątrz stanowi zaledwie jedną ze składowych pola lokalnego, które działa na atom lub jon dielektryka. Natężenie pola lokalnego  $E_{loc}$  wynosi

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 \tag{1}$$

gdzie:

E<sub>0</sub> - natężenie zewnętrznego pola elektrycznego,

 $E_1$  - natężenie pola wytworzonego przez ładunek powstały wskutek polaryzacji na powierzchni jednorodnego ośrodka, w którym znajduje się rozpatrywany atom lub jon (tzw. natężenie pola depolaryzacji),  $E_2$  - natężenie pola wytworzonego przez źródła znajdujące się na powierzchni hipotetycznej kuli otaczającej rozpatrywany atom lub jon (tzw. natężenie pola Lorentza),

 $E_3$  - natężenie pola wytworzonego przez ładunki bezpośrednio sąsiadujące z danym atomem lub jonem wewnątrz hipotetycznej kuli (wpływ sąsiednich jonów lub cząsteczek spolaryzowanych).

Na wartość natężenia pola lokalnego wpływa przyłożone pole zewnętrzne i ośrodek poddany działaniu tego pola. Wartość natężenia pola zewnętrznego jest zwykłe znana i może być celowo regulowana. Wartości natężeń innych pól są własnościami danego dielektryka i w przypadku prostych układów fizycznych można je obliczyć.

Jeżeli ośrodek polaryzowany jest jednorodny i ma kształt elipsoidy (lub odpowiada granicznemu przypadkowi elipsoidy), a kierunek pola zewnętrznego jest równoległy do jednej z osi tej elipsoidy, to natężenie pola depolaryzacji jest proporcjonalne do polaryzacji zgodnie ze wzorem

$$E_1 = \eta P \tag{2}$$

gdzie:

- $\eta$  współczynnik depolaryzacji,
- P polaryzacja.

Współczynnik depolaryzacji jest funkcją wzajemnego stosunku osi elipsoidy.



Współczynnik depolaryzacji dla elipsoidy obrotowej, /<sub>1</sub> – długość osi obrotu, /<sub>2</sub> – długość osi prostopadłej do osi obrotu. Dla przypadków granicznych wyznaczone wartości współczynnika depolaryzacji podano w tabeli

Bryła dielektryka	Oś obrotu	<b>Wartość</b> η
Kula	Dowolna	<mark>1/3ε</mark> ο
Cylinder nieskończenie długi	Podłużna	0
Cylinder nieskończenie długi	Poprzeczna	<mark>1/2ε</mark> ο
Cienka płyta nieskończona	Równoległa	0
Cienka płyta nieskończona	Prostopadła	1/ε <sub>ο</sub>

Natężenie pola Lorentza  $E_2$  jest również funkcją polaryzacji P. Dla hipotetycznej kuli otaczającej rozpatrywany jon lub atom wynosi ono wg Lorentza P

$$E_2 = \frac{P}{3\varepsilon_o}$$

Natężenie  $E_3$  pola wytworzonego przez ładunki znajdujące się wewnątrz hipotetycznej kuli można przyjąć za równe zeru dla wszelkich ośrodków izotropowych, kryształów regularnych substancji zbudowanych z atomów dwóch rodzajów, jak również dla większości materiałów o dużym zagęszczeniu dipoli.

Przyłożenie pola elektrycznego do dielektryka powoduje powstanie indukcji elektrostatycznej D (przesunięcia elektrycznego); wartość tego parametru wiąże się z wartością pola jednorodnego E w dielektryku.  $D = \varepsilon \cdot E$ 

$$D = \varepsilon_0 E + P \tag{4}$$
$$\rho = \rho_0 + \rho_P$$

gdzie:  $\rho_0$  - gęstość ładunku na okładkach kondensatora próżniowego;  $\rho_P$  - gęstość ładunku na okładkach kondensatora z dielektrykiem;  $\varepsilon$  - przenikalność elektryczna dielektryka;  $\rho_P = P$  - gęstość ładunku powstałego wskutek wprowadzenia dielektryka między okładziny kondensatora jest równa polaryzacji dielektryka. Związek między natężeniem pola lokalnego  $E_{loc}$  natężeniem pola jednorodnego E i polaryzacją P można znaleźć analizując zależności matematyczne określające te wielkości dla określonych kształtów i materiałów, np. dla kuli:

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = E + \frac{P}{3\varepsilon_0}$$

(10)

## Polaryzacja dielektryka

Wspólną cechą charakterystyczną materiałów dielektrycznych jest ich zdolność do gromadzenia energii elektrycznej. Dzieje się to w skutek przemieszczania ładunków dodatnich i ujemnych pokonujących, pod wpływem zastosowanych pól elektrycznych, siły przyciągania atomowego i molekularnego (cząsteczkowego). Mechanizm przemieszczania ładunków (czyli polaryzacja) zależy od typu materiału dielektrycznego i częstotliwości zastosowanej fali elektromagnetycznej. Można wyróżnić cztery podstawowe typy polaryzacji dielektrycznej. Mają one bardzo podobne właściwości, ale występują dla bardzo różnych częstotliwości. We wszystkich przypadkach równowaga elektryczna jest naruszona, ponieważ użyte pole powoduje separację przestrzenną ładunków o różnych znakach. Częstotliwość pola zmiennego określa dominujący typ polaryzacji.

**Przestrzenna polaryzacja ładunku** powoduje wzrost reakcji niskoczęstotliwościowej (VLF, LF). Zjawisko to zachodzi wtedy, kiedy materiał zawiera elektrony swobodne, których przemieszczanie się ograniczone jest przeszkodami takimi jak granica ziarnista. W przypadku zastosowania pola elektrycznego elektrony gromadzą się na przeszkodach i powstająca separacja ładunku polaryzuje materiał. Jedna część materiału dostaje ładunek dodatni, zaś druga ujemny. Jest to podstawowy typ polaryzacji w elektronice półprzewodnikowej.

*Polaryzacja przez porządkowanie dipoli* powstaje na wyższych częstotliwościach (HF, mikrofale) i zachodzi na poziomie molekuł. Jest ona odpowiedzialna za nagrzewanie dielektryków.

*Polaryzacja jonowa* ma miejsce w zakresie podczerwieni. Powstaje dzięki rozdzieleniu jonów dodatnich i ujemnych w molekule.

**Polaryzacja elektronowa** zachodzi na bardzo dużych częstotliwościach bliskich strefy ultrafioletowej. Jądro atomów ma ładunek dodatni i jest związane z siatką materiału dielektrycznego. Chmura elektronów o ładunku ujemnym otaczająca jądro przemieszcza się w kierunku oddziałującego pola.

W praktyce trudno jest dokładnie określić, z którą polaryzacją mamy do czynienia, gdyż zjawiska je wywołujące występują jednocześnie.

## Polaryzacja przez porządkowanie dipoli w polu statycznym

## Ośrodki polarne i niepolarne

W dielektrykach polarnych molekuły są, na zewnątrz, neutralne. Jednakże środki ładunków ujemnych (-q) i dodatnich (+q) nie zbiegają się geometrycznie. Asymetria ta jest odpowiedzialna za powstanie dipola elektrycznego p[Cm].  $\vec{p} = q\vec{l}$  (11)

gdzie: / jest wektorem między ładunkiem dodatnim i ujemnym.



#### Molekularny moment dipolowy

Ośrodek, w którym / jest równe zero nazywamy ośrodkiem niepolarnym.

## Indukowany moment dipolowy

Momenty dipolowe molekuł niepolarnych są nieustalone, dlatego też mogą uzyskiwać moment indukowany w wyniku deformacji molekuły w polu elektrycznym. Współczynnik spolaryzowania  $\alpha'$  [Fm<sup>2</sup>] określa się jako indukowany moment dipolowy na jednostkę natężenia pola elektrycznego.

$$\vec{p} = \alpha' \cdot \vec{E}_{loc} \tag{12}$$

gdzie:  $\vec{E}_{loc}$  jest polem lokalnym w pobliżu molekuły.

Na poziomie makroskopowym, porządkowanie przez pole przeciwdziała ruchom termicznym. Równowagę statystyczną osiąga się, gdy, przy zadanej temperaturze i polu, liczba molekuł w jednostce objętości N pozostaje stała. Ogólny moment dipolowy charakteryzuje się polaryzacją  $\vec{P}$  [Cm<sup>-2</sup>] określoną wzorem

$$\vec{P} = N \cdot \alpha' \cdot \vec{E}_{loc} \tag{13}$$

lub wyrażając jako funkcję zewnętrznego pola

$$\vec{P} = \chi \cdot \vec{E} \tag{14}$$

gdzie:  $\chi$  [Fm<sup>-1</sup>] jest podatnością dielektryczną ośrodka

W próżni, zależność między indukcją, a polem elektrycznym ma postać:

$$\vec{D} = \mathcal{E}_0 \cdot \vec{E} \tag{15}$$

natomiast w dielektryku

$$\vec{D} = \mathcal{E}_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \tag{16}$$

lub

$$\vec{D} = \left(\varepsilon_0 + \chi\right) \cdot \vec{E} \tag{17}$$

oraz

$$\vec{D} = \varepsilon' \cdot \vec{E} \tag{18}$$

stąd

$$\chi = \varepsilon' - \varepsilon_0 \tag{19}$$

Jeśli zdefiniujemy względną podatność  $\chi_r$  w postaci

$$\chi_r = \frac{\chi}{\varepsilon_0} \tag{20}$$

to otrzymamy

$$\chi_r = \varepsilon_r' - 1 \tag{21}$$

Relacje powyższe wiążą parametry ośrodka, reprezentowane przez przenikalność elektryczną  $\varepsilon'$  i parametry molekuły, określone przez współczynnik spolaryzowania  $\alpha'$ . Pole lokalne różni się od pola zewnętrznego, z wyjątkiem gazów o niskim ciśnieniu. Dla takiego przypadku z zależności (13), (14) i (21) otrzymuje się:

$$\frac{N\alpha'}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r' - 1 \tag{22}$$

Dla pozostałych ośrodków pole lokalne ma postać (pole Mosotti):

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{P}{3\varepsilon_0}$$

Przekształcając, otrzymujemy:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} \left( 1 + \frac{\chi}{3\varepsilon_0} \right) = \vec{E} \frac{3\varepsilon_0 + \varepsilon' - \varepsilon_0}{3\varepsilon_0} = \vec{E} \frac{\varepsilon' + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} = \vec{E} \frac{\varepsilon'_r + 2\varepsilon_0}{3\varepsilon_0} = \vec{E} \frac{\varepsilon'_r}{3\varepsilon_0} = \vec{E} \frac$$

ostatecznie:

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} \, \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \tag{23}$$

Podstawiając powyższą zależność do wzoru (13) otrzymujemy

$$\vec{P} = N\alpha' \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \vec{E}$$



Przyrównując lewe strony równań (14) i (24) dostajemy

$$\chi \cdot \vec{E} = N\alpha' \frac{\varepsilon_r + 2}{3} \vec{E}$$

$$\varepsilon_0 \chi_r \vec{E} = N\alpha' \frac{\varepsilon_r' + 2}{3} \vec{E}$$

$$\varepsilon_0 \left( \varepsilon_r' - 1 \right) \vec{E} = N \alpha' \frac{\varepsilon_r' + 2}{3} \vec{E}$$

$$\varepsilon_0(\varepsilon_r'-1) = N\alpha'\frac{\varepsilon_r'+2}{3}$$

$$\frac{N\alpha'}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r' - 1}{\varepsilon_r' + 2}$$

Jest to formula Clausius-Mosotti'ego

(25)

Stały moment dipolowy

W ośrodkach polarnych pole elektryczne tworzy związek ze stałym momentem dipola każdej molekuły o postaci

$$\vec{C} = \vec{p} \times \vec{E} \tag{26}$$

Związek ten mówi o tym, że dipol dąży do przyjęcia kierunku i zwrotu pola elektrycznego. Każdy moment indywidualny przyczynia się do momentu średniego.

$$\vec{p} = p\cos\theta \tag{27}$$

gdzie:  $\cos \theta$  prezentuje średni kosinus kąta między  $\vec{p}$  i  $\vec{E}$ Średni moment może być zapisany w postaci

$$\overline{p} = p \cdot \left( \tanh^{-1} \frac{pE_{loc}}{kT} - \frac{kT}{pE_{loc}} \right) = p \cdot L \left( \frac{pE_{loc}}{kT} \right)$$
(28)

gdzie:  $L(u) = \tanh^{-1} u - \frac{1}{u}$  jest funkcją Langevin'a

Jeżeli pole jest małe w porównaniu z energią drgań termicznych, wtedy

$$L(u) \approx \frac{u}{3}$$

oraz

$$\overline{p} \approx \frac{p^2 E_{loc}}{3kT}$$

a polaryzacja ośrodka jest równa

$$P \approx \frac{Np^2 E_{loc}}{3kT} \tag{30}$$

Pole  $E_{loc}$  może być obliczone z modelu Onsager'a, w którym molekuła jest reprezentowana przez punkt w centrum wnęki (obszaru) o rozmiarach molekuły, objętości 1/N i promieniu  $(3/4\pi N)^{1/3}$ 

Pole lokalne wytworzone przez pole E w pustej wnęce jest polem Onsager'a

$$\vec{E}_{cv} = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1}\vec{E}$$
(31)

(32

Różnica między polem Mosotti'ego, a pole Onsager'a jest wielkością pola zawartego w momencie dipolowym. Pole to ma postać:

$$\vec{E}_{R} = \left(\frac{\varepsilon_{r}+2}{3} - \frac{3\varepsilon_{r}}{2\varepsilon_{r}+1}\right)\vec{E} = \frac{2}{3}\frac{(\varepsilon_{r}-1)^{2}}{2\varepsilon_{r}+1}\vec{E}$$

Moment dipola zawartego we wnęce można zapisać:

$$p = PV = \frac{4}{3}\pi a^3 P = \frac{4}{3}\pi a^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)E$$
(33)

stąd

$$E = \frac{3p}{4\pi a^3 \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1)}$$

wtedy wzór (32) przyjmie postać:

$$\vec{E}_{R} = \frac{2}{3} \frac{\left(\varepsilon_{r}^{'}-1\right)^{2}}{2\varepsilon_{r}^{'}+1} \frac{3p}{4\pi a^{3}\varepsilon_{0}\left(\varepsilon_{r}-1\right)} = \frac{\varepsilon_{r}^{'}-1}{2\varepsilon_{r}^{'}+1} \frac{p}{2\pi a^{3}\varepsilon_{0}} = \frac{2pN}{3\varepsilon_{0}} \frac{\varepsilon_{r}^{'}-1}{2\varepsilon_{r}^{'}+1}$$
(35)

Pole  $E_R$  jest równoległe do dipola i nie wpływa na niego. Wykorzystując wzór (30) otrzymujemy:

$$\varepsilon_{0}(\varepsilon_{r}-1)E = \frac{Np^{2}}{3kT}\frac{3\varepsilon_{r}}{2\varepsilon_{r}+1}$$
(36)

$$p^{2} = \frac{kT\varepsilon_{0}(\varepsilon_{0}-1)(2\varepsilon_{r}+1)}{N\varepsilon_{r}}$$

(37)

## Polaryzacja przez porządkowanie dipoli w polu zmiennym

Do tej pory rozpatrywane pole było stałe. W (18) i w innych miejscach przenikalność  $\varepsilon'$  prezentowała przenikalność w polu statycznym, która teraz będzie oznaczana przez  $\varepsilon_s$ .

W polu zmiennym orientacja dipoli zmienia się cyklicznie z okresem T pola. Na częstotliwościach niskich łatwo jest synchronizować orientacje dipoli z polem. Ale jeśli częstotliwość rośnie, wtedy inercja molekuły i siły wiązania stają się dominujące. Ośrodek staje się tetanizowanym i polaryzacja dipolowa zostaje wstrzymana przyczyniając się do właściwości dielektryka. Przenikalność dąży do przenikalności optycznej  $\varepsilon_{\infty}$ 

$$\varepsilon_{\infty} = n^2 \tag{38}$$

gdzie *n* jest indeksem optycznym ośrodka (n=c/v).

W celu obliczenia tej wielkości związki dla pola stałego zmodyfikowano tak, że zależności (22) i (29) przybierają postać:

$$\mathcal{E}_{rs} - 1 = \frac{N}{\mathcal{E}_0} \left( \alpha' + \frac{p^2}{3kT} \right)$$
(39)  
$$\mathcal{E}_{r\infty} - 1 = \frac{N\alpha'}{\mathcal{E}_0}$$
(40)

Różnica między przenikalnością statyczną, a optyczną wynosi:

$$\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty} = \frac{p^2 N}{3kT\varepsilon_0} \tag{41}$$

Równania Clausius-Mosotti'ego (25) przyjmują postać:

$$\frac{N}{3\varepsilon_0} \left( \alpha' + \frac{p^2}{3kT} \right) = \frac{\varepsilon_{rs} - 1}{\varepsilon_{rs} + 2}$$

$$\frac{N\alpha'}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_{r\infty} - 1}{\varepsilon_{r\infty} + 2}$$

(43)

(44)

wtedy wzór (37) przedstawia się następująco:

$$p^{2} = \frac{9kT\varepsilon_{0}}{N} \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})(2\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty})}{\varepsilon_{rs}(\varepsilon_{r\infty} + 2)^{2}}$$

## Relaksacja dielektryków

Histereza

Relaksacja jest głównym zjawiskiem związanym z opóźnieniem odpowiedzi systemu na działanie zewnętrzne.

Relaksacja występuje wtedy, gdy działanie pola elektrycznego powodującego polaryzację w dielektryku ustaje. Materiał potrzebuje pewnego czasu, żeby wrócić do stanu równowagi (nieuporządkowania molekuł). Polaryzacja zanika wówczas wykładniczo ze stalą czasową  $\tau$  (czasem relaksacji). Stała ta to czas, po którym wartość polaryzacji materiału spadnie do wartości 1/e (36.79% wartości początkowej).

Jeśli  $P_1$  i  $P_2$  są składowymi polaryzacji, powstałymi dzięki deformacji i porządkowaniu dipoli, wtedy dla pola zmiennego

$$E = E_0 e^{j\omega t} \tag{45}$$

składnik P2 dąży wykładniczo do wartości maksymalnej

$$P_2 = \left(P - P_1\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

Stosownie do (14) i (21)

$$P = \left(\varepsilon_{rs} - 1\right)E\tag{47}$$

$$P_2 = (\varepsilon_{r\infty} - 1)E$$

Z (46)

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{P - P_1 - P_2}{\tau} = \frac{\left(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}\right)}{\tau} E_0 e^{j\omega t} - \frac{P_2}{\tau}$$

Równanie to ma rozwiązanie w postaci:

$$P_2 = \frac{\left(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}\right)E}{1 + j\omega\tau}$$

(50)

(46)

(48)

(49)

Postać zespolona stosunku  $P_2/E$  ukazuje różnicę fazy (lub histerezę) między użytym polem, a polaryzacją (podobnie jak między polem, a indukcją *D*.

## Równanie Debye'go

Przenikalność zespoloną  $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$  można przedstawić w postaci równania Debye'go, które ma podobną postać do (50).

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau}$$
(51)

stąd część rzeczywista i urojona mają postać:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(52)

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \,\omega \tau \tag{53}$$

gdzie  $\varepsilon'$  jest współczynnikiem rozproszenia, a  $\varepsilon''$  współczynnikiem strat.

Współczynnik strat osiąga maksimum:

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \tag{54}$$

dla  $\omega = 1/\tau = \omega_r$ , gdzie  $\omega_r$  jest częstotliwością relaksacji. Zależność nie ma charakteru rezonansowego, tylko wykładniczy. Na przykład,  $\varepsilon''/2$  można osiągnąć bardzo daleko od wartości maksymalnej przy  $\omega \tau = 2 \pm \sqrt{3}$ 

## Wiązania między molekułami

Słabe siły przyciągania między sąsiednimi molekułami przyczyniają się do mechanizmu odpowiedzialnego za nagrzewanie dielektryka. Dają one początek różnym typom wiązań między molekułami.

*Wiązanie wodorowe* następuje między dipolami zawierającymi wodór, a elementami elektrycznie ujemnymi, takimi jak tlen w molekule wody. Struktura czworo ścianowa lodu jest takiego typu.

*Wiązania Van der Waals'a* polegają na mechanizmie trzech typów:

 przyciąganie między dipolami stałymi, co jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury (siła Keesom'iego);
 przyciąganie między dipolami stałymi, a molekułami niepolarnymi, w których dipole stałe tworzą moment indukowany (siła Debye'go); (3) przyciąganie między niepolarnymi molekułami, kiedy chwilowe fluktuacje w modelu elektronu powodują chwilowe dipole (siła Londona).

Wiązania Van der Waals'a dają ośrodek o trwałej lepkości.

Dla uwzględnienia tych wiązań w obliczeniu wprowadzimy do wzorów parametr korelacji *g*.

Parametr ten zależy od oddziaływania między daną molekułą, a sąsiadującą warstwą molekularną. Wzór (44) można teraz zapisać w postaci równania Kirkwood-Frohlich'iego:

$$p^{2} = \frac{9kT\varepsilon_{0}}{gN} \frac{(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty})(2\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty})}{\varepsilon_{rs}(\varepsilon_{r\infty} + 2)^{2}}$$

(55)

#### Czas relaksacji

Dipol molekuły zostaje wprawiony w ruch obrotowy kiedy zachodzi związek (26):

$$\vec{C} = \vec{p} \times \vec{E}$$

Jego szybkość kątowa *dθ/dt* jest wyrażona zależnością

$$C = \zeta \, \frac{d\theta}{dt} \tag{56}$$

Współczynnik  $\zeta$  jest współczynnikiem tarcia, który zależy od rozmiarów molekuły i wiązań między nimi. Dla molekuł sferycznych o promieniu *a*, obracających się w cieczy o lepkości  $\xi$  ma zastosowanie twierdzenie Stockes'iego:

$$\zeta = 8\pi \xi a^3 \tag{57}$$

na podstawie którego Debye wyprowadził następujące wyrażenie:

$$\tau = \frac{1}{\omega_r} = \frac{\zeta}{2kT} = \frac{4\pi\xi a^3}{kT}$$
(58)

z którego wynika, że częstotliwość relaksacji wzrasta ze zmniejszaniem się rozmiarów molekuł, wzrostem temperatury i zmniejszaniem lepkości. Generalnie, czas relaksacji molekuły  $\tau$  różni się od czasu relaksacji makroskopowej  $\tau$ .

$$\tau' = A \tau$$

gdzie  $A = (\varepsilon_{r\infty} + 2)/(\varepsilon_{rs} + 2)$ wg teorii Debye'go i  $A = 2(\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty})/(3\varepsilon_{r\infty})$ wg teorii Powles-Glarum'iego pola Onsager'iego.

#### Diagram Debye'iego i Cole-Cole'go

Zobrazowanie graficzne  $\varepsilon'$  i  $\varepsilon''$  w funkcji częstotliwości tworzy wykres Debye'iego dla materiału.



Wykres Debye'go

Jeśli przedstawimy  $\varepsilon''$  jako funkcję  $\varepsilon'$  na płaszczyźnie zespolonej (51), wtedy wynikiem będzie połowa koła, którego środek znajdzie się w punkcie ( $\varepsilon_{s}$ - $\varepsilon_{\infty}$ )/2 na osi odciętych. Tak powstały wykres nazywamy wykresem Cole-Cole'go dla materiału.



Wykres Cole-Cole'go dla wody (+ - równanie Debye'go, o - pomiary)

W praktyce, widmo relaksacji cieczy i ciał stałych jest często spłaszczone i bardziej rozciągnięte niż przedstawia to równanie Debye'go, środek koła znajduje się poniżej osi odciętych. Matematycznie opisuje się to przez wprowadzanie parametru  $\alpha$  w równaniu Debye'go. Tak zmodyfikowana formuła jest znana jako równanie Cole-Cole'go:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau)^{1-\nu}}$$
(59)

gdzie  $v \in [0,1]$ 

Parametr v jest zazwyczaj mniejszy niż 0.3, oprócz polimerów, a  $v\pi/2$  jest kątem między osią odciętych i promieniem koła.



Wykres Cole-Cole'go dla  $\alpha$ =0.23

Rozdzielając część rzeczywistą i urojoną we wzorze (59), otrzymujemy:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\left(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}\right) \left[1 + \left(\omega\tau\right)^{1-\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{2}\right)\right]}{1 + 2\left(\omega\tau\right)^{1-\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{2}\right) + \left(\omega\tau\right)^{2(1-\nu)}}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\left(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}\right) \left[\left(\omega\tau\right)^{1-\nu} \cos\left(\frac{\nu\pi}{2}\right)\right]}{1 + 2\left(\omega\tau\right)^{1-\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{2}\right) + \left(\omega\tau\right)^{2(1-\nu)}}$$

(61)

(60)

Czas relaksacji już nie ma wartości znaczącej i mieści się wokół wartości środkowej  $\tau_0$  zgodnie z funkcją:

$$f(\tau) = \frac{\sin \nu \pi}{2\pi \cosh\left[(1-\nu)\ln\frac{\tau}{\tau_0}\right] - \cos\nu\pi}$$

(62)

# Typy dielektryków

# Pomiary przenikalności elektrycznej

Wielkością wystarczającą do opisu zachowania się dielektryka jest zespolona przenikalność elektryczna  $\varepsilon$ . Metod pomiaru  $\varepsilon'$ i  $\varepsilon''$ jest bardzo wiele i są one zależne od ich wartości. Ogólnie, są to metody transmisyjne (dla małych wartości przenikalności) i rezonansowe. Metody rezonansowe są dokładniejsze <1%.

#### Dielektryki małostratne

Niektóre materiały mają bardzo regularną strukturę i dlatego słabą polaryzację molekuł. Z tego względu materiały takie mają bardzo małe straty. Jako przykłady można podać:

Polietylen (PE) $(-CH_2 - CH_2 -)_n$ Polipropylen (PP) $\begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ -CH & -CH_2 \end{bmatrix}_n$ 

Politetrafluoroetylen (PTFE)  $(-CF_2 - CF_2 -)_n$ 

Teoretycznie, polietylen nie ma momentu dipolowego.

W tabeli przedstawiono wartości  $\varepsilon'$  i tg $\delta$  dla częstotliwości 3 GHz i dla temperatury 25 °C.



Pewne kombinacje minerałów, takie jak krzem (-O- $SiR_2$ -O- $SiR_2$ )<sub>n</sub>, ceramika alundowa ( $AI_2O_3$ ), krzemionka ( $SiO_2$ ) mają niezwykle małe straty. Na przykład, krzemionka:  $\varepsilon' = 3.78$  i tg $\delta = 0.00006$ .

## Dielektryki wodniste

Ze względu na dużą asymetrię takich materiałów, molekuły wody mają wyjątkowo wysoką zdolność polaryzacji, dzięki czemu materiał ten jest idealny do nagrzewania mikrofalowego.



Dwa atomy wodoru w wodzie tworzą kąt 105° i są połączone z atomem tlenu. Odległość *O-H* wynosi 0.096nm. Powstały moment dipolowy skierowany jest wzdłuż dwusiecznej kąta *HOH* i ma wartość 0.62·10<sup>-29</sup> Cm.

Cząsteczka wody

Woda w dielektrykach wodnistych może występować w różnych stanach skupienia. Może być w postaci lodu, może znajdować się we wnękach lub kapilarach, lub też może zostać rozlana na powierzchni materiału o właściwościach bardzo różniących się od własności czystej wody. Właściwości wody będącej na granicy między różnymi stanami skupienia, np. woda-lód, nie są dobrze znane. Woda może być wtedy w stanie ciekłym lub krystalizacji, zbudowana z jonów złożonych.

Na częstotliwości 3 GHz woda w stanie ciekłym ma przenikalność  $\varepsilon' = 80$  przy temperaturze 1.5 °C, natomiast dla temperatury 95 °C  $\varepsilon' = 52$ . Tangens kąta stratności zmienia się w tym zakresie temperatur od 0.31 do 0.047. Przenikalność lodu na tej częstotliwości równa się  $\varepsilon' = 3.2$ , a tg $\delta = 0.0009$ . Jak więc widać, różnice są znaczne. Materiały wodniste, ze względu na różne stany skupienia wody, mają różne własności relaksacyjne. Woda na granicy stanów skupienia może przyjmować własności relaksacyjne pomiędzy własnościami relaksacyjnymi lodu i wody ciekłej.





Woda w stanie ciekłym, dla której maksimum pochłaniania przypada na 10 GHz, wykazuje również znaczące straty w zakresie częstotliwości przemysłowych (915 MHz i 2.45 GHz).

## Mieszaniny

Gdy komponent *i* jest jednakowo rozproszony w cząstkach sferycznych z kontinuum *C*, przenikalność  $\varepsilon_m$  mieszaniny można określić na podstawie równania Bruggeman'ego:

$$1 - \nu_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon_c} \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_m}\right)^{1/3}$$
(63)

gdzie  $v_i$  jest objętością cząsteczki komponentu *i* ( $v_i + v_c = 1$ ). Dla cząsteczek okrągłych równanie ma postać:

$$1 - \nu_i = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon_c} \frac{2\varepsilon_i + \varepsilon_c}{2\varepsilon_i + \varepsilon_m}$$
(64)

(65

natomiast dla cząsteczek szpilkowych

$$1 - \nu_{i} = \frac{\varepsilon_{i} - \varepsilon_{m}}{\varepsilon_{i} - \varepsilon_{c}} \left(\frac{\varepsilon_{i} + 5\varepsilon_{c}}{\varepsilon_{i} + 5\varepsilon_{m}}\right)^{2/3}$$

Ze wzoru (63) można otrzymać równanie Looyenga'ego (wyprowadzili je także Landau i Lifshitz)

$$\varepsilon_m = \left( \nu_c \varepsilon_c^{1/3} + \nu_i \varepsilon_i^{1/3} \right)^3 \tag{66}$$

Zachowanie się materiałów osobliwych bardzo dobrze opisuje równanie kwadratowe:

$$\varepsilon_m = \left( \nu_c \varepsilon_c^{1/2} + \nu_i \varepsilon_i^{1/2} \right)^2 \tag{67}$$

#### Roztwór soli i składowe biologiczne

Właściwości elektryczne wody znacznie się zmieniają po dodaniu soli. Rysunek przedstawia taki przykład.



Wykres Cole-Cole dla wody (o) i dla roztworu NaI () 1 mol/l

Molekuła soli jest otoczona molekułami wody, liczba których jest nazywana liczbą wodzianu. Dla takiej mieszaniny mamy:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\infty} + \frac{\mathcal{E}_{s} - \mathcal{E}_{\infty}}{1 + j^{1 - \nu} (\omega \tau)^{1 - h}}$$
(68)

$$h = 1 + \frac{1}{\varepsilon''} \left[ \frac{d\varepsilon'}{d(2\pi ft)} \right]_{2\pi ft=1} \times \cos \frac{\nu \pi}{2}$$
(69)

Zachowanie molekuł i tkanek biologicznych jest szczególnie ważne, ponieważ istnieje wiele zastosowań ich dotyczących, np. przemysł rolno-spożywczy, diatermia. Moment dipolowy molekuły białka (proteiny) można przedstawić w postaci równania Oncley'ego

$$P^{2} = \frac{2kT\varepsilon_{s}M(\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty})}{N_{0}C(1 + \psi)}$$
(70)

gdzie *M* jest masą molekuły,  $N_0$  - liczbą Avogadro, *C* - koncentracją protein (w kg/m<sup>3</sup>), a  $\psi$  jest parametrem, przedstawiającym orientację molekuł wody w stosunku do sąsiadującej molekuły proteiny. Faktycznie molekuła proteiny jest otoczona dwoma warstwami cząsteczek wody.

Na częstotliwościach mikrofalowych molekuła proteiny z warstwami wody jest zbyt duża, żeby uporządkować jej dipole co mogłoby wpłynąć na ich przenikalność. Dlatego też, roztwór protein jest równoważny roztworowi niepolarnemu.

Aminokwasy mają znacznie wyższe częstotliwości relaksacji. W praktyce można obserwować trzy punkty relaksacji. Odpowiadają one samemu aminokwasowi, przyległym (związanym) cząsteczkom wody i wolnej wodzie.

#### Powstawanie ciepła

Nagrzewanie mikrofalowe dielektryka polarnego powstaje wskutek rozpraszania części energii pola elektromagnetycznego. Energia rozpraszania pojawia się w zakresie częstotliwości relaksacji i osiąga maksimum na częstotliwości, na której  $\varepsilon$ ″dąży do wartości maksymalnej.

Mechanizmy molekularne są skomplikowane. Mogą one być opisane jako fenomen tarcia, w którym obracaniu dipoli przeszkadzają granice między molekularni, stąd pochodzenie histerezy między polem, a polaryzacją.

Na poziomie makroskopowym moc rozpraszana w postaci ciepła w objętości v jest proporcjonalna do mocy elektromagnetycznej przenikającej tą objętość (tj. do kwadratu lokalnego pola elektromagnetycznego)

$$\frac{P_d}{V} = \sigma_d E_{loc}^2 \tag{71}$$

gdzie:  $\sigma_d = \omega \varepsilon'' = \omega \varepsilon' t g \delta$ 

Stąd otrzymujemy:

$$\frac{P_d}{V} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{loc}^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r'' E_{loc}^2 = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon_r' \text{ tg } \delta E_{loc}^2$$
(72)

podstawiając wartości liczbowe stałych, otrzymamy wzór:

 $\frac{P_d}{V} = 55.6325 \times 10^{-12} f \varepsilon_r'' E_{loc}^2$   $= 55.6325 \times 10^{-12} f \varepsilon_r' \text{ tg } \delta E_{loc}^2$ (73)

Nagrzewanie jest najskuteczniejsze, gdy  $\varepsilon''$  osiąga wartość maksymalną i jednocześnie tg $\delta$  nie przyjmuje wartości maksymalnej. Wynika to z faktu, że  $\varepsilon'$  zmniejsza się przy zbliżaniu do rezonansu.

Pole lokalne w materiale jest różne dla różnego pola padającego. Dla promieniowania wzdłuż osi *z* mamy:

$$P(z) = P_0 e^{-2\alpha z}$$

a w odległości  $d_I$ :  $\int_{0}^{d_1} e^{-2\alpha z} dz = \frac{1}{2\alpha} \left( 1 - e^{-2\alpha d_1} \right)$ (75)

tak, że

$$\frac{P_d(d_1)}{V} = 55.6325 \times 10^{-12} f \varepsilon_r'' E_0^2 \frac{1}{2\alpha} \left(1 - e^{-2\alpha d_1}\right)$$
(76)

Równanie to jest słuszne dla cylindra o długości  $d_1$  i jednostkowym przekroju. Problem pojawia się przy analizie innych kształtów. Na przykład, dla sferoidy o półosiach *a* i *b*, wzór (73) należy pomnożyć przez współczynnik:

$$F \approx 1 + \frac{1}{\pi} \frac{a}{b} \left( 1 - \frac{b^2}{a^2} \right)^{-b/2a}$$
(77)

Problem występuje również dla materiału niejednorodnego (różne ośrodki rozdzielone granicami), materiału anizotropowego (przenikalność jako funkcja kierunku) i dla przenikalności zmieniającej się z temperaturą. Ciepło generowane w ośrodku jest emitowane do otoczenia (lub innego ośrodka) dzięki zjawisku: przewodzenia, konwekcji i promieniowania. Przepływ ciepła przekazywanego przez przewodzenie w kierunku *x* można opisać zależnością [W]:

$$q_{\Lambda} = -\Lambda s \, \frac{dT}{dx} \tag{78}$$

gdzie Λ jest przewodnością termiczną [Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>], a *s* – przekrojem poprzecznym powierzchni, przez którą przepływa ciepło.

Promieniowanie występuje tylko na powierzchni materiału, można je opisać przy pomocy twierdzenia Stefan'a:

$$q_r = \sigma_s e S T^4 \tag{79}$$

gdzie:  $\sigma_S$  jest stałą Stefan'a (5.67·10<sup>-8</sup> [Wm<sup>-2</sup>K<sup>-4</sup>]), *S* jest powierzchnią promieniującą, a *e* jest współczynnikiem emitowania.

Konwekcja występuje tylko w materiale w stanie ciekłym:

$$q_c = \alpha_c s \Delta T \tag{80}$$

gdzie  $\Delta T$  jest różnicą temperatury, *s* przekrój poprzeczny, a  $\alpha_c$  jest współczynnikiem transferu ciepła [Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>].

Rozważmy ośrodek, w którym wymiana ciepła występuje wyłącznie przez przewodność. Nagrzewanie mikrofalowe ośrodka może być opisane przy pomocy standardowego równania wymiany ciepła, zawierającego wewnętrzne źródło ciepła. Dla płytki równanie ma postać:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{q(x, y, z)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$
(81)

gdzie  $\alpha$  jest dyfuzją termiczną [m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>] wyrażoną zależnością:

$$\alpha \stackrel{d}{=} \frac{\Lambda}{\rho C_p}$$

(82)

gdzie  $\rho$  jest gęstością,  $C_{\rho}$  jest ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu, q(x,y,z) jest mocą na jednostkę objętości [Wm<sup>-3</sup>] generowaną przez mikrofale w punkcie (x,y,z):

$$q = \frac{P_d}{V} \tag{83}$$

Dla obiektów cylindrycznych i sferycznych wzory mają postać:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q(z,r)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$
(84)  
$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q(r)}{\Lambda} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}$$
(85)

Dla płytki o grubości  $d_1$ , w której  $T(x_0, 0)$  jest temperaturą w miejscu  $x_0$  w czasie t=0, temperatura w miejscu x w czasie t może być zapisana jako:

$$T(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{d_{1}} T(x_{0},0) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \left[ e^{-(x-x_{0})/4\alpha t} \right] dx_{0}$$
(86)

a jeżeli generowana moc  $P(x) = P_0 e^{-2\alpha x}$  to wzór (86) przyjmie postać:

$$T(x,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{d_{1}} T(x_{0},0) \sqrt{\frac{\pi}{\alpha t}} \left[ e^{-(x-x_{0})/4\alpha t} \right] e^{-2\alpha x} dx_{0} dx$$
(87)

Nagrzewanie mikrofalowe może być symulowane przy pomocy równań podanych powyżej.

## Droga propagacji ciepła

Wiele materiałów stałych ma bardzo małe straty dielektryczne, ale straty te wzrastają z temperaturą. Na przykład, wiele tlenków metali, które prawie nie wykazują strat w zakresie niskich temperatur, stają się bardzo stratnymi w zakresie kilkuset stopni. Ich  $tg\delta$  szybko rośnie ze wzrostem temperatury i przybiera charakter lawinowy. Pokazuje to rysunek na następnym slajdzie.

Krzemionka może być nagrzana do 400 °C.



Przenikalność elektryczna ceramiki alundowej w funkcji temperatury

Stabilizacja temperatury jest możliwa tylko wtedy, kiedy ciepło może być oddalone z dostatecznie dużą szybkością lub przez ograniczenie mocy mikrofalowej. Roussy i inni zaproponowali analizę drogi termicznej w materiale ziarnistym jako wymianę ciepła przez konwekcję.  $\varepsilon_r''$  przedstawili przy pomocy szeregu Taylor'a:

$$\varepsilon_{r}''(T) = \varepsilon_{r0}'' + \varepsilon_{rl}''(T - T_{0}) + \varepsilon_{r2}''(T - T_{0})$$
(88)

gdzie:  $T_0$  jest temperaturą początkową.

Równanie magazynowania energii przyjmie wówczas postać:

$$mC_{p} \frac{\partial T}{\partial t} + q_{c} = \varepsilon_{r}^{"}P_{i}$$
(89)

gdzie: *m* - masa,  $q_c$  - ciepło oddalone przez konwekcję z  $\Delta T = T$ - $T_0$ , a  $P_i$  jest proporcjonalna do mocy padającej w przestrzeni wolnej. Równanie (89) ma rozwiązanie w postaci

$$\int_{0}^{T} \frac{1}{n_0 + n_1 u + n_2 u^2} du = t$$
(90)

gdzie: 
$$n_0 = \frac{\varepsilon_{r_0}'' P_i}{mC_p}; \quad n_1 = \frac{\varepsilon_{r_1}'' P_i - q_c}{mC_p}; \quad n_2 = \frac{\varepsilon_{r_2}'' P_i}{mC_p}$$

Można pokazać, że jeśli  $n_2 < n_1^2 / 4n_0$  to *T* zmierza do wartości skończonej i system jest stabilny. Dla  $n_2 > n_1^2 / 4n_0$  system jest niestabilny, a dla  $n_2 = n_1^2 / 4n_0$  system jest krytyczny: *T(t)* jest hiperbolą, a jej asymptota pozioma określa temperaturę krytyczną *T<sub>c</sub>*:

$$T_{c} - T_{0} = \frac{-2n_{0}}{n_{1}} = \sqrt{\frac{n_{0}}{n_{2}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{r0}''}{\varepsilon_{r2}''}}$$
(91)

 $T_c$  charakteryzuje dany materiał i jest najwyższą możliwą temperaturą, przy której zachowana jest równowaga między nagrzewaniem i chłodzeniem.

W materiałach twardych i gęstych równowaga termiczna osiągana jest przez przewodność. W zależności od głębokości przenikania fali zachowanie termiczne może być stabilne w części materiału i niestabilne w innej, szczególnie blisko centrum.

Na przykład, dla polimeru etylen - propylen mamy:

$$C_p = 1394; \quad q_c = 0.0273\Delta T; \quad \varepsilon''_{r0} = 0.42; \quad \varepsilon''_{r1} = 0;$$
  
 $\varepsilon''_{r2} = 8.22 \times 10^{-6}; \quad T_c = 244C^0$