

高等学校教材

电介质物理

张良莹 姚 磊 编著

西安交通大学出版社

高等学校教材

电 介 质 物 理

张良莹 姚 熹 编著

西安交通大学出版社

内 容 简 介

本书共分七章,前四章系统地描述了各向同性、线性电介质在电场中的物理行为,分别讨论了静电场和变化电场中电介质的极化响应以及气体、液体、固体电介质的电导和击穿;第五、六章讨论各向异性电介质以及电介质中的机、电、热等耦合效应、电介质的自发极化与铁电性质和极化的非线性。第七章简要地讨论了电介质的光学性质,包括电-光、弹-光和非线性光学效应等。本书的侧重点放在弱电场中电介质的行为以及电介质中各种功能效应的讨论。各章均附有习题和主要参考书目。本书系高等学校电子材料与元器件专业教学用书,也可供从事电介质研制和应用的有关科技人员以及大专院校有关专业师生参考。

电 介 质 物 理

张良莹 姚燕 编著

责任编辑 曹晓梅

西安交通大学出版社出版

邮政编码 710049

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 印张 16.125 字数:342 千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数:1——1500

ISBN7-5605-0396-9/TN·25 定价:4.15元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978年至1985年,已编审、出版了两轮教材,正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻“努力提高教材质量,逐步实现教材多样化,增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神,我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会,在总结前两轮教材工作的基础上,结合教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1986—1990年的“七五”(第三轮)教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿,是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处,希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

机械电子工业部电子类教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部工科电子类专业 1986—1990 年编审出版规划由电子材料与固体器件教材编审委员会电子材料与器件编审小组征稿,推荐出版,责任编委张福学。

本教材由西安交通大学张良莹、姚熹编写,北京信息工程学院张福学教授担任主审。课程的参考学时数为 72 学时。

本书是根据作者 1984—1990 年期间在西安交通大学讲授《电介质物理学》课程的经验编写而成的。电介质物理学是电子材料与元器件专业的一门重要专业基础课。现代电子技术广泛地使用着各种电介质材料及其器件。随着光电子技术的发展,电介质材料的重要性愈加突出。然而,电介质物理学作为物理学的一个分支却发展得特别缓慢,系统性不强,理论也不成熟。人们对于电介质材料的认识和理解要比对半导体材料和磁性材料差得多。应该说,电介质物理学是一门有待于进一步发展和推进的学科。

作者在编写本书时,充分注意到了这门学科的发展现状,力图适应电子材料与元器件专业的要求,把侧重点放在弱电场中电介质的行为以及电介质中各种功能效应的讨论上。电介质在强电场中的破坏,当然是电介质应用方面非常重要的课题。经多方面的权衡,本书仅对电介质在强电场中的破坏进行了非常简要的讨论。

作者在编写本书时充分意识到这是一本工科学生使用的教材,不是一本专著,更不是电介质研究进展的评述。为此,我们对各章节的内容根据历年的教学经验进行了精选,力求做

到简明、扼要,物理图象和基本概念清楚。一些与材料应用有关的复杂问题未加展开,留待后续课程讨论。但是,另一方面我们也充分注意到学生在学习本课程时所已经具备的有关量子力学、统计物理与热力学、电动力学、固体物理和半导体物理学的知识,力求对所讨论的问题在这些先修课程的基础上,作出解析性的描述,而不只停留在概念上。

本书共分七章,前四章由张良莹编写,后三章由姚熹编写。张良莹对全稿进行了统编和加工。本书所附的习题是由程忠阳根据历年来教学中所用的习题、试题充实、补充编写而成。张彤协助对原稿进行了整理和校核。承蒙北京信息工程学院张福学教授和镇江工学院孙慷副教授审核了原稿,对原稿提出了多处修改意见,作者表示衷心的感谢。

作者还要感谢西安交通大学出版社及有关编辑的帮助和支持,没有他们的耐心,本书是难于及时出版的。

限于作者的理论水平和实际经验,也由于本书是在繁忙的教学与科研工作中间断挤出时间陆续写成,错误和不当之处是难免的,欢迎读者批评、指正。

作者

1990年12月31日于西安交通大学

目 录

第一章 静电场中的电介质

§ 1.1	真空中的静电场	(1)
§ 1.2	电偶极子与电场	(15)
§ 1.3	电介质的极化	(32)
§ 1.4	洛伦兹(Lorentz)有效电场与克劳休斯-莫索缔 (Clausius-Mossotti)方程	(53)
§ 1.5	昂沙格(Onsager)有效电场	(61)
§ 1.6	电子弹性位移极化	(65)
§ 1.7	离子弹性位移极化	(81)
§ 1.8	偶极子取向极化	(86)
§ 1.9	晶体中的偶极取向极化	(94)
§ 1.10	各类实际电介质的极化和介电常数	(98)
习题	(134)
主要参考书目	(139)

第二章 变化电场中的电介质

§ 2.1	电介质的极化过程	(142)
§ 2.2	电介质极化的时域响应	(144)
§ 2.3	电介质极化的频域响应、科拉莫-科略尼克 (Kramers-Kronig)关系式	(152)
§ 2.4	复介电常数	(157)
§ 2.5	电介质的等效电路	(161)
§ 2.6	德拜(Debye)弛豫方程	(173)
§ 2.7	极化弛豫的微观机制	(177)

§ 2.8	复介电常数 ϵ^* 与频率和温度的关系	(193)
§ 2.9	德拜弛豫理论的偏离与修正	(204)
§ 2.10	极化弛豫的普适关系和多体模型	(221)
§ 2.11	电介质的谐振式极化	(229)
习题	(236)
主要参考书目	(240)
第三章 气体与液体电介质的电导与击穿		
§ 3.1	电介质中的电荷输运	(243)
§ 3.2	气体的电导和放电	(247)
§ 3.3	液体电介质的电导和击穿	(284)
习题	(305)
主要参考书目	(307)
第四章 固体电介质的电导与击穿		
§ 4.1	固体电介质的电导	(309)
§ 4.2	固体电介质的击穿	(335)
习题	(351)
主要参考书目	(354)
第五章 晶体的压电性质		
§ 5.1	晶体与压电性	(355)
§ 5.2	晶体的各向异性	(356)
§ 5.3	晶体的机电耦合效应	(371)
§ 5.4	压电振子	(403)
习题	(409)
主要参考书目	(410)
第六章 晶体的自发极化与铁电性质		
§ 6.1	自发极化与热释电效应	(412)

§ 6.2 铁电体与电畴	(416)
§ 6.3 电滞回线	(427)
§ 6.4 铁电体的结构相变	(432)
§ 6.5 铁电体的相变热力学	(462)
§ 6.6 反铁电性	(481)
习题	(487)
主要参考书目	(488)

第七章 电介质的光学性质

§ 7.1 折射率与双折射	(490)
§ 7.2 热光效应	(495)
§ 7.3 电光效应	(496)
§ 7.4 弹光效应	(499)
§ 7.5 非线性光学效应	(501)
习题	(504)
主要参考书目	(505)

第一章 静电场中的电介质

§ 1.1 真空中的静电场

1. 库仑定律

库仑定律是通过大量实验总结得到的。这个定律可表述如下：在真空中，两个点电荷之间的引力或斥力（见图 1-1），与两个点电荷所带电量 q_1 和 q_2 的乘积成正比，与两个点电荷间距离大小 r 的平方成反比，其数学式可表达为

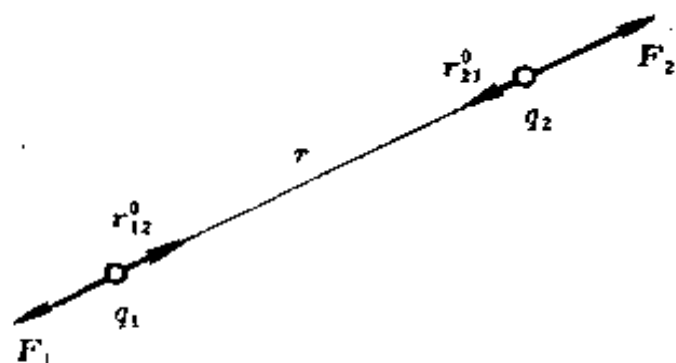


图 1-1 两个点电荷间的作用力

$$F_1 = K \frac{q_1 q_2}{r^2} r_{21}^0$$

$$= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} r_{21}^0$$

(1-1a)

$$F_2 = K \frac{q_1 q_2}{r^2} r_{12}^0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} r_{12}^0 \quad (1-1b)$$

其中 $K = 1/4\pi\epsilon_0$ ，为比例常数， ϵ_0 为真空的介电常数， r_{21}^0 和 r_{12}^0 是沿 r 方向的单位向量， r_{21}^0 是由 q_2 指向 q_1 ， r_{12}^0 是由 q_1 指向 q_2 ， $r_{12}^0 = -r_{21}^0$ ， $r = r r_{12}^0 = -r r_{21}^0$ ， F_1 和 F_2 则分别是作用在点电荷 q_1 和 q_2 上的力，常称库仑力，它们遵守牛顿第三定律： $F_1 =$

$-F_2$ 。

比例常数 K 的数值与式(1-1)中所采用的单位制有关。本书采用国际单位制(简称国际制,符号 SI)。电量的单位为库仑(C),距离的单位为米(m),力的单位为牛顿(N),这时常数 $K = 8.9875 \times 10^9 \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2 \approx 9 \times 10^9 \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ 。因此真空的介电常数 ϵ_0 为

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= \frac{1}{4\pi K} \approx \frac{1}{36\pi \times 10^9} \\ &= 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{N} \cdot \text{m}^2 \\ &= 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}\end{aligned}\quad (1-2)$$

在真空中,若一个点电荷 q 受到其它多个点电荷 $q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_n$ 的作用,作用在电荷 q 上的力 F 可按库仑定律并应用叠加原理求得,这是因为 ϵ_0 是与作用电荷无关的常量。即可以把真空看成是一种线性媒质,于是有

$$F = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{R_i^2} R_i^0 \quad (1-3)$$

式中 R_i 为 q_i 到 q 的距离, R_i^0 为沿 R_i 方向的单位向量, $R_i = R_i R_i^0$ 。

2. 静电场

一个电荷总要在其周围建立电场,电场是统一的电磁场的一个部分,静电场是由对于观察者来说为静止的,且其电量不随时间变化的电荷引起的电场。将一试验电荷放在空间某一点上,若该电荷受到力的作用,则说明该点有电场存在。

(1) 电场强度 E

由于电场对电荷有力的作用,因此可利用一带电体(试体;电量很小的点电荷)在电场中各点所受到的力来定量地描

述电场。这种描述电场特性的基本场向量称为电场强度 E ，简称场强。它被定义为：

$$E(x, y, z) = \lim_{q_i \rightarrow 0} \frac{F(x, y, z)}{q_i} \quad (1-4)$$

式中 F 表示电量为 $+q_i$ 的点电荷在点 (x, y, z) 处所受的力，显然电场强度的物理意义可表示如下：在电场中某一点上单位正电荷所受到的力。

根据电场强度的定义和库仑定律，可以求得真空中位于坐标原点上的点电荷 q 在离它 r 处的某点上所形成的电场强度 $E(r)$ 为

$$E(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} r^0 \quad (1-5)$$

式中 r^0 为 r 方向的单位向量。

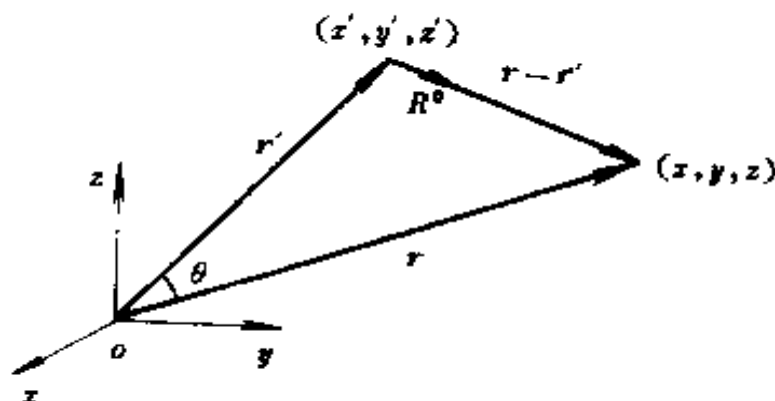


图 1-2 电场中的距离向量关系图

我们把场源所在处称源点并用加撇的坐标 (x', y', z') 或 (r') 表示，把电场中需要确定的场量的点称场点并用坐标 (x, y, z) 或 (r) 表示。由图 1-2 可见， r' 表示从坐标原点到源点的距离向量， r 表示从坐标原点到场点的距离向量，则向量差 R 为

$$R = r - r' \quad (1-6a)$$

R 表示由源点到场点的距离向量,且有

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2} \quad (1-6b)$$

若以 R^0 表示 R 方向的单位向量,则有

$$R = RR^0 \quad (1-7)$$

$$R^0 = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1-8)$$

在真空中,若点电荷 q 的坐标为 (\mathbf{r}') ,则它对场点 (\mathbf{r}) 所形成的电场强度按式(1-5)有

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^2} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^2} R^0 \end{aligned} \quad (1-9)$$

对于有 n 个点电荷的场源在场点 (\mathbf{r}) 引起的电场强度,根据式(1-9)并应用叠加原理有

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= E_1 + \cdots + E_i + \cdots + E_n \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n q_i \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_i|^3} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{R_i^2} R_i^0 \end{aligned} \quad (1-10)$$

在真空中,对于连续分布的电荷,无论是体分布,面分布或线分布,都可以把它们分成很多电荷元 dq 。

$$dq = \rho dV', dq = \sigma dA', dq = \tau dL'$$

其中 ρ 、 σ 和 τ 分别为体、面、线电荷密度。它们在场点 (\mathbf{r}) 引起的电场强度 dE 为

$$dE = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} = \frac{dq}{4\pi\epsilon_0 R^2} R^0 \quad (1-11)$$

对于连续分布的电荷所引起的场强则有

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} dq = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{R^0}{R^2} dq \quad (1-12)$$

电场强度的单位按以上公式可以推出

$$\begin{aligned} [E] &= C/(F/m) \cdot m^2 \\ &= C/F \cdot m = V/m \end{aligned}$$

为了使电场形象化,通常用电场强度线(E 线)来描述电场的分布, E 线是想象的一种曲线,曲线上每一点的切线方向就是该点的电场强度方向(电场方向),并可用 E 线分布的疏密来表示电场的强弱。

(2) 电位

① 电场强度 E 的线积分 在静电场中,将试体 q_i 沿某一路线从 P 点移至 Q 点电场力所作的功 W_{PQ} 与 q_i 的比值定义为由 P 点到 Q 点的电位差。以 U_{PQ} 表示

$$U_{PQ} = \frac{W_{PQ}}{q_i} = \int_P^Q \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (1-13)$$

上式表明,静电场中两点间的电位差等于从一点到一点移动单位正电荷电场力所作的功。在 SI 制中,电位差的单位是伏特(V)。

可以证明,在静电场中,任意两点间的电位差只与两点的位置有关,而与所取路线无关。例如,在一个点电荷 q 形成的电场中, P 、 Q 两点间的电位差 U_{PQ} 的表示式,可用式(1-9)代入式(1-13)得到

$$\begin{aligned} U_{PQ} &= \int_P^Q \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R^2} R^0 \cdot d\mathbf{l} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \int_{R_P}^{R_Q} \frac{dR}{R^2} \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R_P} - \frac{1}{R_Q} \right) \end{aligned} \quad (1-14)$$

其中 R_P 和 R_Q 分别为 P 、 Q 两点与点电荷 q 的距离。由上式可

见 U_{PQ} 与所取积分路线无关。

由上式所示的静电场特性,很容易得到以下关系式:

$$\oint E \cdot dl = 0 \quad (1-15)$$

即 E 的环路积分恒等于零。这就是说,在静电场中,将一个单位正电荷沿任一闭合路径移动一周,电场力所作的功为零。这表明,静电场是保守场。

②电位 根据静电场的守恒性质,如果选定某一点 Q 为参考点,则定义电场中任一点 P 的电位 φ_P 为

$$\varphi_P = \int_P^Q E \cdot dl \quad (1-16)$$

电场中其它各点都可以通过式(1-16)获得单一的值。电位也是描述静电场特性的场量,而且是一个标量,因此在计算时比场强 E 矢量要方便得多,电位的单位也是伏特 V 。

显然参考点的电位为零

$$\varphi_Q = \int_Q^Q E \cdot dl = 0 \quad (1-17)$$

在理论上常选取无限远处作为参考点,这时任意点 P 的电位可表示为

$$\varphi_P = \int_P^\infty E \cdot dl \quad (1-18)$$

但在实际工作中往往把大地作为参考点,用导体与大地相连。这样,电场中某点的电位就等于单位正电荷自该点移至无限远处或接地导体上时电场力所作的功。

在真空中,一个位于原点的点电荷 q 在场点 (r) 形成的电位 $\varphi(r)$,可将式(1-5)代入上式得到

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-19)$$

若该点电荷所在点的坐标为 (r') , 则场点 (r) 上的电位 $\varphi(r)$ 将由式(1-9)代入式(1-18)中得到

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (1-20)$$

对于 n 个点电荷的场源, 它在场点 (r) 的电位根据上式并应用叠加原理可得

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{|r - r'_i|} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{R_i} \end{aligned} \quad (1-21)$$

对于具有体分布电荷的场源, 若体电荷密度为 $\rho(r')$, 经在场点 (r) 的电位可表示为

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dV' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(r')}{R} dV' \end{aligned} \quad (1-22)$$

如果电荷连续分布在表面 A' 上, 其面电荷密度为 $\sigma(r')$, 则在场点 (r) 处的电位可表示为

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{A'} \frac{\sigma(r')}{R} dA' \quad (1-23)$$

根据电位的定义, 显然有

$$\begin{aligned} U_{PQ} &= \int_P^Q E \cdot dl = \int_P^\infty E \cdot dl + \int_\infty^Q E \cdot dl \\ &= \int_P^\infty E \cdot dl - \int_Q^\infty E \cdot dl = \varphi_P - \varphi_Q \end{aligned} \quad (1-24)$$

在静电场中, 由电位相同的点构成的曲面称为等位面。其方程为

$$\varphi(x, y, z) = \text{常量}$$

等位面 and E 线处处正交, 等电位线(等位面与水平面的交线)与 E 线一样常常被用来形象地描述电场的分布。等电位线愈密, 场强愈大。

③ 电场强度 E 的环路积分及其微分形式 引用斯托克斯定理可以把电场强度 E 的环路积分所表现的电场属性用微分形式表示。斯托克斯定理把矢量函数的线积分和矢量函数旋度的面积分联系在一起。

任一矢量函数 F 在某一点的旋度 $\text{rot}F$ 在 n° 方向的分量可定义为

$$(\text{rot}F) \cdot n^\circ = \lim_{A_l \rightarrow 0} \frac{\oint_{l_l} F \cdot dl_l}{A_l} \quad (1-25)$$

式中 l_l 为小环路, A_l 则为 l_l 所围绕的面积, 被考察的点包含在其中。由上式可见, $\text{rot}F$ 在 n° 方向的分量就是 F 沿 l_l 的环路积分与小环路面积 A_l 之比在 $A_l \rightarrow 0$ 时的极限。

对于 F 的环路积分, 如将大环路 l 分成 n 个小环路 l_k (见图 1-3), 则有

$$\oint_l F \cdot dl = \sum_{k=1}^n A_k \left[\frac{\oint_{l_k} F \cdot dl_k}{A_k} \right] \quad (1-26)$$

在 $n \rightarrow \infty, A_k \rightarrow 0$ 的极限情况下, 式中等号右端括号内的部分就与式(1-25)右端相同, 这时式中的求和变为面积分

$$\oint_l F \cdot dl = \int_A \text{rot}F \cdot dA \quad (1-27)$$

式中 A 为围绕在 l 中的面积, 这就是斯托克斯定理。

对式(1-15)引用斯托克斯定理有

$$\oint_l E \cdot dl = \int_A \text{rot}E \cdot dA \equiv 0 \quad (1-28)$$

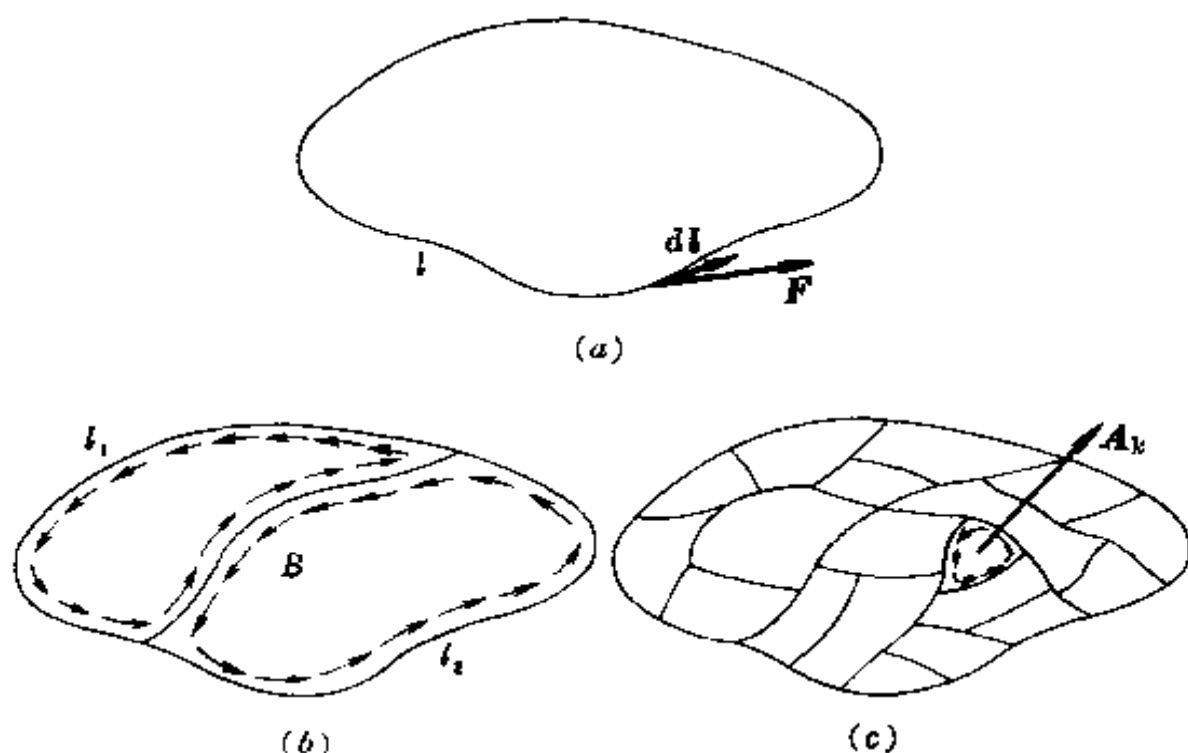


图 1-3 分割的环路

由于等式右边的面积分恒等于零,因此被积函数必然为零,于是有

$$\text{rot} E = 0 \quad (1-29)$$

上式表明,在静电场中, E 的旋度处处为零,因此我们说静电场是个无旋场。

在直角坐标系中 $\text{rot} E$ 为

$$\text{rot} E = \nabla \times E \quad (1-30)$$

式中
$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k \quad (1-31)$$

(3) 电位梯度与电场强度

电场强度和电位是表征电场特征的两个场量,它们之间必然存在着一定的内在关系。不难证明,电位增量 $d\varphi$ 等于电场力所作功 $E \cdot d\mathbf{l}$ 的负值,即

$$d \doteq - E \cdot dl \quad (1-32)$$

在直角坐标系中

$$E(x, y, z) = E_x i + E_y j + E_z k \quad (1-33)$$

$$dl = dx i + dy j + dz k \quad (1-34)$$

式中 E_x, E_y, E_z 和 dx, dy, dz 分别为 E 和 dl 在 x 轴、 y 轴、 z 轴方向的分量。将以上两式代入式(1-32)中有

$$\begin{aligned} d\varphi &= -(E_x i + E_y j + E_z k) \cdot (dx i + dy j + dz k) \\ &= -(E_x dx + E_y dy + E_z dz) \end{aligned} \quad (1-35)$$

另一方面,在直角坐标系中 $\varphi(x, y, z)$ 全微分 $d\varphi$ 为

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} dx + \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy + \frac{\partial \varphi}{\partial z} dz \quad (1-36)$$

比较式(1-35)与式(1-36)可得

$$\begin{aligned} E(x, y, z) &= - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} i + \frac{\partial \varphi}{\partial y} j + \frac{\partial \varphi}{\partial z} k \right) \\ &= - \text{grad} \varphi(x, y, z) \\ &= - \nabla \varphi(x, y, z) \end{aligned} \quad (1-37)$$

上式也可表示为

$$E(r) = - \text{grad} \varphi(r) = - \nabla \varphi(r) \quad (1-38)$$

由以上两式可见,任一点的电场强度 E 等于该点电位梯度的负值,即电场强度在数值上等于电位随距离变化的最大减少率,其方向则沿着电位最大减少率的方向。

(4)真空中的高斯定理

高斯定理把电场与场源的关系,用一个简单的关系联系在一起。

若真空中有一点电荷 q ,取点电荷 q 所在点为球心,作一任意半径 r 的球面 A ,则由该球面穿出的 E 通量为 φ_E

$$\begin{aligned}\psi_E &= \oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \oint_A \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \mathbf{r}^0 \cdot \mathbf{r}^0 dA \\ &= \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \oint_A dA = \frac{q}{\epsilon_0}\end{aligned}\quad (1-39)$$

若包围点电荷 q 的是一个任意形状的闭合面, 不难证明, 由该闭合面穿出的 E 通量仍然等于 q/ϵ_0 。

如果一个闭合面在真空中包围了 n 个点电荷, 则按照叠加原理有

$$\psi_E = \oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \sum_{i=1}^n \oint_A \mathbf{E}_i \cdot d\mathbf{A} = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{\epsilon_0} \quad (1-40)$$

当闭合面内的电荷为连续分布时, 则有

$$\psi_E = \oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \left(\int dQ \right) / \epsilon_0 \quad (1-41)$$

如电荷呈体分布, 设体电荷密度为 $\rho(x, y, z)$, 则有

$$\psi_E = \oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \left(\int_V \rho dV \right) / \epsilon_0 \quad (1-42)$$

其中 V 为闭合面 A 所包围的体积。

以上关系是高斯定理在真空中的形式。它可以表述如下: 在真空中, 穿出任意闭合面的 E 通量 ψ_E 等于该闭合面所包围的电荷的代数和除以真空的介电常数 ϵ_0 。

由高斯定理可以看出, E 线从正电荷出发, 终止于负电荷。

高斯定理与库仑定律不是两个独立的物理规律, 而是用不同方式表达的同—物理现象。高期定理应用很为广泛。

(5) 真空中高斯定理的微分形式

应用散度定理可以很快得到高期定理的微分形式。

电场强度向量 E 在任一点的散度 $\text{div}E$ 被定义为

$$\text{div}E = \lim_{V_1 \rightarrow 0} \frac{1}{V_1} \oint_{A_1} E \cdot dA_1 \quad (1-43)$$

式中 V_1 是小闭合面 A_1 所包围的小体积, 它包含被考察的点, $\text{div}E$ 的意义可以表述如下: $\text{div}E$ 是在 V_1 无限小的极限情况下, 由 V_1 向外穿过 A_1 的每单位体积的 E 通量, 它只是该点坐标的标量函数。

对于 E 的闭合面积分, 如将闭合面 A 分成 n 个小闭合面 A_i (见图 1-4), 则有

$$\oint_A E \cdot dA = \sum_{i=1}^n V_i \left[\frac{\oint_{A_i} E \cdot dA_i}{V_i} \right] \quad (1-44)$$

在 $n \rightarrow \infty, V_i \rightarrow 0$ 的极限情况下, 上式右边括号内的一项就是 E 的散度, 将式(1-43)代入上式, 求和转换为体积分, 可得

$$\oint_A E \cdot dA = \int_V \text{div}E dV = \int_V \nabla \cdot E dV \quad (1-45)$$

式中 V 为闭合面 A 包围的体积, 这就是散度定理, 它也适用于一般的矢量函数。

将上式与式(1-42)相比较, 即可得到

$$\text{div}E = \rho/\epsilon_0 \quad (1-46)$$

这就是真空中高斯定理的微分形式。它可表述如下: 任一点上电场强度向量 E 的散度等于该点电荷体密度 ρ 除以 ϵ_0 。式(1-46)表明静电场是一个有散场。这与前面指出的 E 线从正电荷出发终止于负电荷的说法是完全一致的。

在直角坐标系中有

$$\text{div}E = \nabla \cdot E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1-47)$$

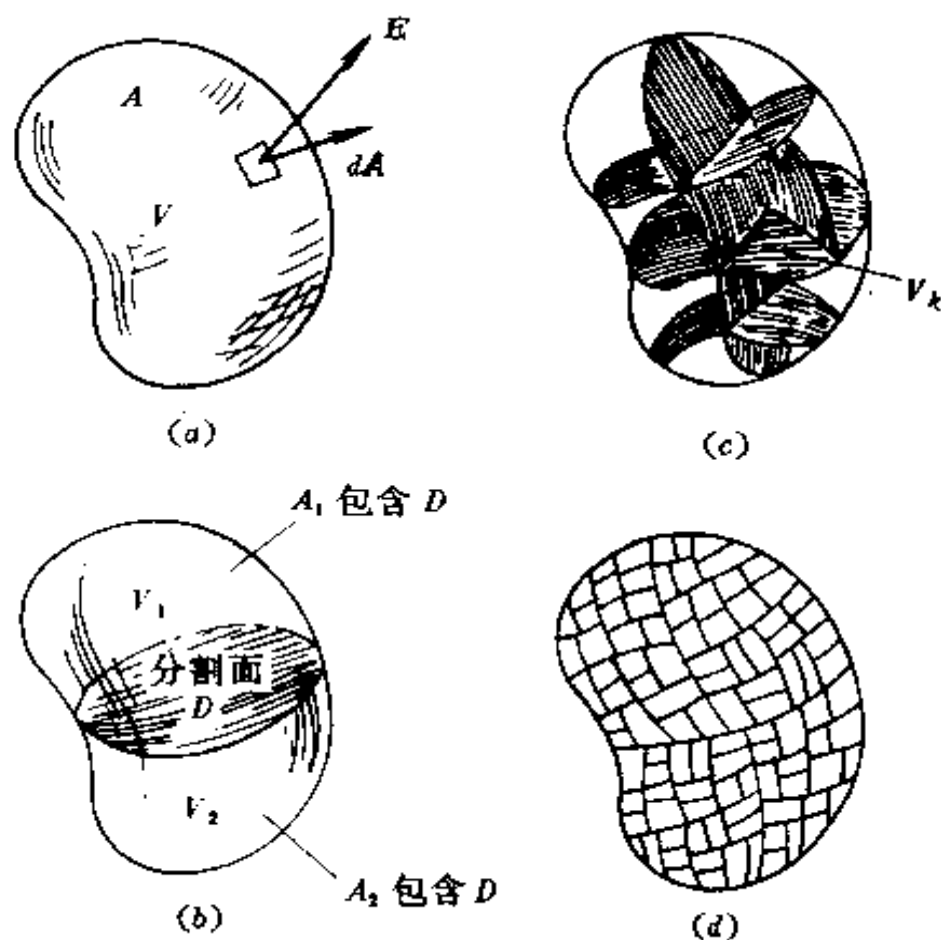


图 1-4 分割的体积

(6) 真空中静电场的基本方程

在静电场中, 电场强度矢量的环路积分恒等于零, 即

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \equiv 0$$

上式表明静电场是保守场。这是静电场的一个基本性质。

高斯定理表明: 在真空中, 电场强度矢量的闭合面积分等于该闭合面内所包围的电荷除以真空的介电常数

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \int_V \rho dV = q/\epsilon_0$$

它是静电场的又一基本性质。以上两个关系式是静电场基本方程。

与以上积分形式相对应的微分形式为

$$\text{rot} \mathbf{E} = \nabla \times \mathbf{E} = 0$$

和

$$\text{div} \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0$$

以上关系表明：静电场是无旋有散场。

(7) 泊松方程和拉普拉斯方程

我们已经知道与电场强度向量 \mathbf{E} 有关的两个标量函数电位 φ 和 $\text{div} \mathbf{E}$ ，它们在直角坐标系中的关系见式(1-37)和(1-47)。为方便起见在此再次列出

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= E_x \mathbf{i} + E_y \mathbf{j} + E_z \mathbf{k} = -\text{grad} \varphi = -\nabla \varphi \\ &= -\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \mathbf{k} \right) \end{aligned} \quad (1-37)$$

$$\text{div} \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1-47)$$

由式(1-37)有

$$E_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

将式(1-37)和以上关系式代入式(1-47)有

$$\begin{aligned} \text{div} \mathbf{E} &= -\text{div}(\text{grad} \varphi) = -\nabla \cdot \nabla \varphi = -\nabla^2 \varphi \\ &= -\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \end{aligned}$$

即

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1-48)$$

这就是真空中静电场的泊松方程。

当电场中某处 $\rho=0$ 时,则有

$$\nabla^2 \varphi = 0$$

这就是拉普拉斯方程。在直角坐标系中

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \nabla \cdot \nabla \\ &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$

(1-49)

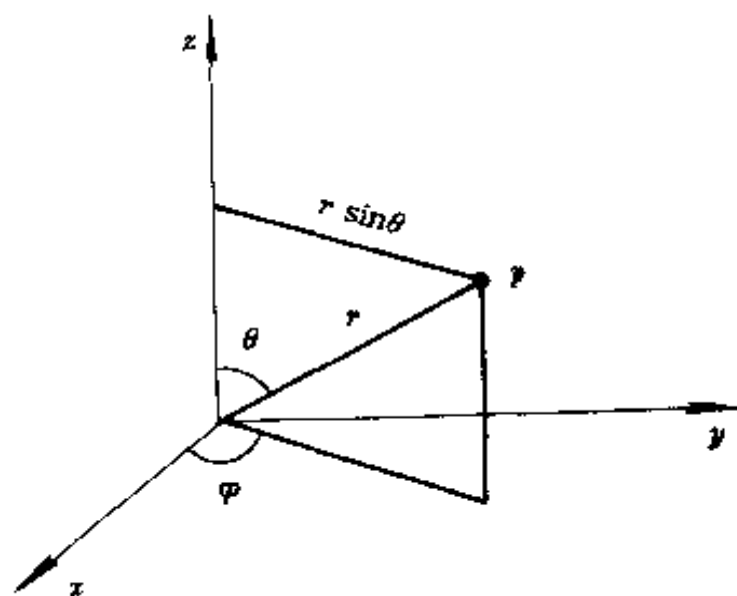


图 1-5 球坐标系

在球坐标系(见图 1-5)中有

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1-50)$$

求解泊松方程和拉普拉斯方程必须确定有关的边界条件。

§ 1.2 电偶极子与电场

电偶极子(简称偶极子)在电场中的行为及其所建立的电场,对电介质介电性质的研究有重要的意义。

1. 电矩和电偶极矩

为了描述复杂电荷的分布及其所建立的电场,通常引入电矩和电偶极矩这两个物理量。

点电荷 q 对某一定点(参考点)的电矩定义为 qr , r 是该定点至点电荷 q 所在点的径向量。电矩是个矢量。以 μ 表示。一个多点电荷系统, 相对于某一定点的电矩 μ 为

$$\mu = \sum_i q_i r_i \quad (1-51)$$

显然在一般情况下电荷系统的电矩与参考点的位置有关, 但是如果系统的总电量 $\sum q_i = 0$, 则该电荷系统的电矩与参考点的位置无关。因为当参考点位移 r_0 时, 按上式可以得到该系统电矩的变化量 $\Delta\mu$ 等于零

$$\Delta\mu = - \sum_i q_i r_0 = - r_0 \sum_i q_i = 0 \quad (1-52)$$

对于多电荷系统, 可以引入正、负电荷重心这个概念, 而将式(1-51)表示成为另一种形式。正、负电荷重心由以下方程定义:

$$\sum_i q_{+i} r_i = r_+ \sum_i q_{+i} = r_+ Q_+ \quad (1-53a)$$

$$\sum_j q_{-j} r_j = r_- \sum_j q_{-j} = - r_- Q_- \quad (1-53b)$$

式中 r_+ 、 r_- 分别为参考点到正、负电荷重心的径向量; q_{+i} 和 q_{-j} 分别表示系统中各正、负电荷的电量, 并有 $Q_+ = \sum_i q_{+i}$, $Q_- = - \sum_j q_{-j}$ 。

$$r_+ = \frac{\sum_i q_{+i} r_i}{\sum_i q_{+i}} \quad , \quad r_- = \frac{\sum_j q_{-j} r_j}{\sum_j q_{-j}} \quad (1-54)$$

对于总电量为零的系统, 即 $Q_+ = Q_- = Q$, 式(1-51)可表示为

$$\mu = Q(r_+ - r_-) \quad (1-55)$$

r_+ 、 r_- 是正、负电荷重心之间的径向量之差, 以 l 表示, 显然 l 是向量, 并从负电荷指向正电荷(见图 1-6), 因此有

$$\mu = Ql \quad (1-56)$$

以上关系见图 1-6, 其中 O 为参考点。由于正、负电荷总量相等, 所以对于总电量为零的系统, 电矩常被称为电偶极矩, 简称偶极矩。以上讨论表明, 对于总电量为零的任何分布的电荷系统, 都可以把它等效地看成是由两个相距为 l , 分别带有 $+Q$ 和 $-Q$ 电量的点电荷所组成的系统, 这个系统称为偶极子。并以偶极矩 $\mu = Ql$ 来度量。

在讨论偶极子的行为和电介质的性质时, 常常采用偶极子的简化模型: 点偶极子或理想偶极子。

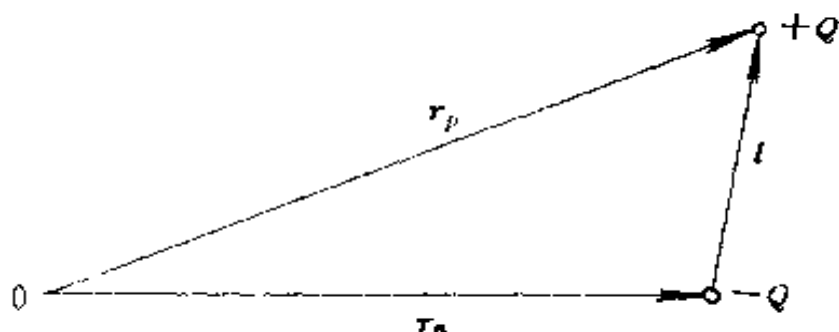


图 1-6 $\sum q_i = 0$ 的电荷系统的

正、负电荷重心和偶极矩

将偶极子中两个点电荷的距离 l 用 l/n 来代替, 电量 q 用 nq 来代替, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 偶极矩的极限仍保持 $\mu = ql$, 这样的电荷配置就定义为点偶极子或理想偶极子。其它的则称为实际偶极子或非理想偶极子。

偶极矩的国际制单位是库仑·米($C \cdot m$)。但是这个单位对于原子、分子等的偶极矩是太大了。对于微观粒子, 早期的科技著作中广泛采用德拜(Debye)作为偶极矩的单位以 D 表示:

$$1D = 3.33 \times 10^{-30} C \cdot m$$

这实际上是把一个电子的电量($1.6 \times 10^{-19} C$)与分子中

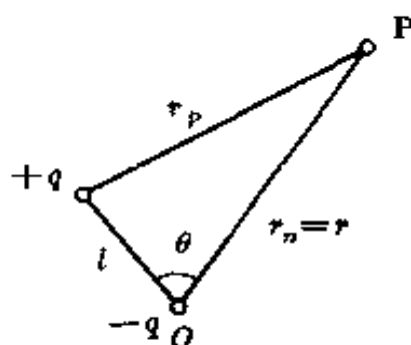
正负电荷间的距离($10^{-11} \sim 10^{-10} \text{m}$)乘积的数量级取作偶极矩的单位。

2. 偶极子的电场

偶极子在其周围空间建立电场。电场中任一点 P 的电位 φ 根据式(1-19)有

$$\varphi = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_n} \right) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_n - r_p}{r_p r_n} \quad (1-57)$$

式中 q 为偶极子中正负电荷的电量, r_p 和 r_n 则分别为正负电荷到场点 P 的距离(见图 1-7)。



对于点偶极子电场的电位,正负点电荷间的距离无限缩小趋近于零,设 $-q$ 在原点 O , $+q$ 则沿着 l 无限接近于 $-q$, 因此有

图 1-7 计算点偶极子电场

$$r_p \simeq r_n = r \quad (1-58)$$

其中 r 为原点 O 到场点 P 的距离,并有

$$r_n - r_p \simeq l \cos \theta \quad (1-59)$$

式中 θ 为 l 与 r 间的夹角。将式(1-58)和式(1-59)代入式(1-57)得到

$$\varphi = \frac{ql \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu \cdot r^0}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-60)$$

式中 r^0 是 r 方向的单位向量。为了讨论问题方便起见,把凡是适合于式(1-60)的电场称偶极子电场,简称偶极电场。

由式(1-60)并根据式(1-38)可得点偶极子在场点 P 的电场强度 E

$$E = - \text{grad} \varphi = - \text{grad} \frac{\mu \cdot r^0}{4\pi\epsilon_0 r^2} = - \text{grad} \frac{\mu \cdot r}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\mu \cdot r \operatorname{grad} \frac{1}{r^3} + \frac{1}{r^3} \operatorname{grad}(\mu \cdot r) \right] \quad (1-61)$$

由运算可得 $\operatorname{grad}(1/r^3) = -(3/r^4)r^0$, $\operatorname{grad}(\mu \cdot r) = \mu$, 将结果代入上式, 得到

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu \cdot r^0}{r^3} r^0 - \frac{\mu}{r^3} \right] \quad (1-62)$$

由式(1-62)可见, 一个点偶极子的电场强度由两个分量组成, 一个分量沿 r 方向, 另一个分量与 μ 反向。

图 1-8 为以 E 线表示的偶极子电场的图形。

对于实际偶极子电场中的电位, 若场点 P 很远, 则 r 很大, 有 $r \gg l$, 这时 r_1 趋近于和 r 平行(见图 1-9), 因此可以得到同样的关系: $r_1 \simeq r_2 = r$, $r_2 - r_1 \simeq l \cos \theta$, 将他们代入式(1-19)就得到与式(1-60)相同的结果

$$\varphi = \frac{\mu \cdot r^0}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

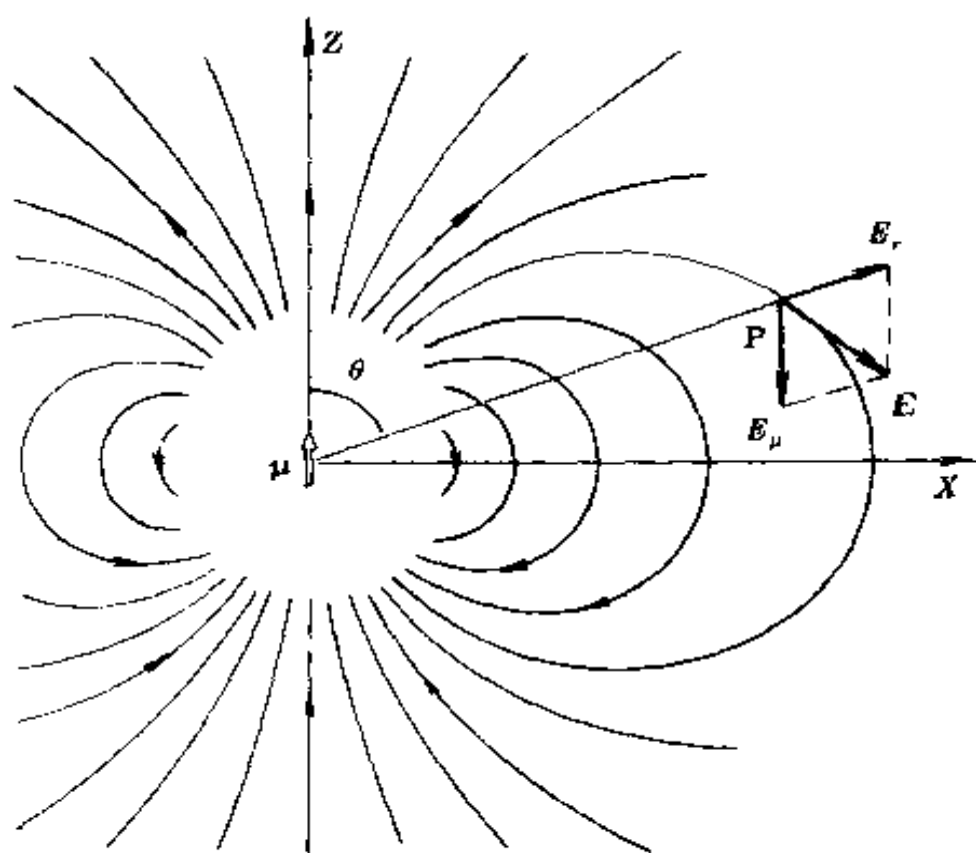
这样看来, 实际偶极子建立的电场与点偶极子建立的电场似乎并没有什么区别。其实不然, 式(1-60)对除原点的全部空间都是适用的。而对实际偶极子, 式(1-60)只有在 $r \gg l$ 远离场源的地方才适用。这表明, 实际偶极子的远处电场才是偶极电场。这也是容易理解的, 因为只有从远处来看, 一个实际偶极子才能被看成点偶极子。

下面我们将进一步讨论实际偶极子建立的电场。

3. 多极子

为了深入地描写电场, 扩展了偶极子的概念, 引入了多极子。

多极子有单极子、偶极子、四极子、八极子等一系列电荷系统。一个电荷称为单极子; 四极子可以看成是两个相同的反



$$\varphi = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad E_r = \frac{3\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad E_\theta = -\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

图 1-8 以 E 线表示的偶极子场图

平行排列的偶极子构成的电荷系统，其电荷间的连线可构成一个平行四边形；八极子可以看成是两个相同的反平行排列的四极子构成的电荷系统，它可形成一个平行六面体，其余类推。图 1-10 示出了几种多极子的情况。单极子、偶极子、四极子、八极子等等可相应地用 2^0 -极子、 2^1 -极子、 2^2 -极子、 2^3 -极子来表示，其通式可写为 2^n -极子。

多极子这种电荷系统可以定量地用多极矩来描述。单极子的单极矩是电量，它是一个标量；偶极子的偶极矩是个矢

量；四极子的四极矩是个二阶张量；八极子的八极矩是个三阶张量……； 2^n -极子的 2^n 极矩则是个 n 阶张量。这样看来，单极矩就是零阶张量，偶极矩是一阶张量。张量是物理量的一般形式，在本书的以后内容中还将作具体的讨论。

多极子还可用于多极强度来衡量。多极强度是个标量。对于单极子，单极强度与单极矩是一致的都是

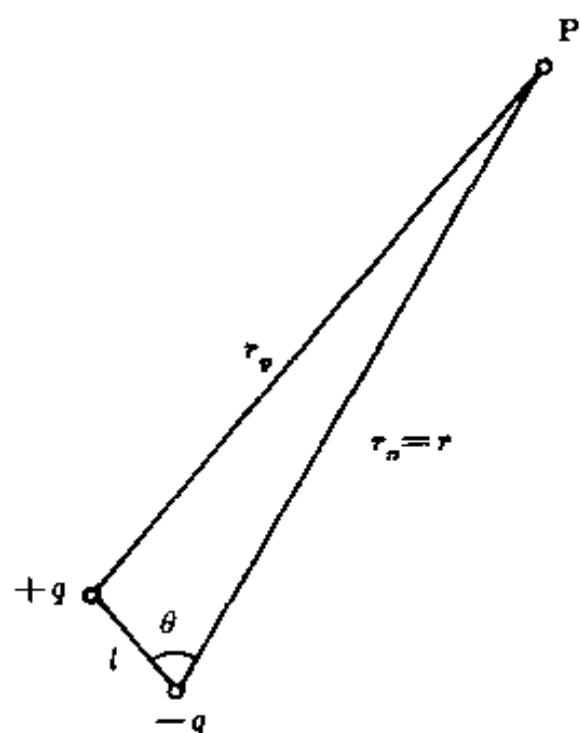


图 1-9 计算实际偶极子的远处电场

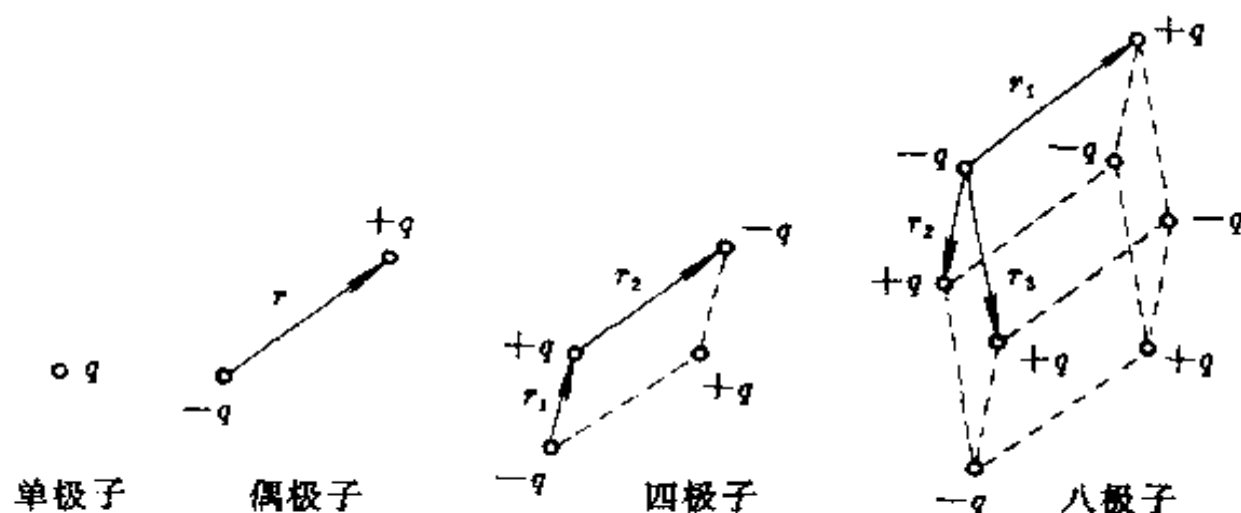


图 1-10 多极子

电量；对于偶极子，偶极强度就是偶极矩的模；对于四极子来

说,四极强度定义为 ql_1l_2 , 其中 q 是四极子中四个电量相等的正负电荷的电量; l_1 和 l_2 则分别为四极子平行四边形的边长(见图 1-10); 八极子的八极子强度定义为 $ql_1l_2l_3$, 其中 q 为八极子中八个电量相等的正负电荷的电量, 而 l_1 、 l_2 和 l_3 则分别为八极子的平行六面体的三个边长(见图 1-10)。多极子建立的电场可用多极强度来描述, 而可不用多极矩, 这就给运算带来了极大的方便。多极矩和多极强度都是表征多极子的物理量, 两者之间存在着一定的相互关系, 这里不再讨论。

还需指出, 根据定义, 四极子强度 $ql'l$ 也就是两个相同的偶极子的模 $\mu=ql'$ 与它们之间距离 l 的乘积。与点偶极子类似, 若用 $n\mu$ 代替 μ , 用 l/n 代替 l , 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 两者乘积的极限仍等于 μl 时, 这电荷分布系统就定义为点四极子或理想四极子。有关点八极子的定义也与此类似。

4. 单极子的多极展开式——单极子电场

式(1-21)表明, 任何一个点电荷系统所形成的电场, 是由其中各个点电荷所形成的电场叠加而得的, 但该式的运算实际上是比较复杂的。在电介质的研究中, 对一个电荷系统所建立的电场, 应该选取一个统一的坐标系, 然后就可以采用表示电荷分布的电矩来定量地描述。

让我们首先来讨论最简单的情况: 一个点电荷的电场。采用电荷分布的电矩概念, 一个点电荷可以称为点单极子(简称单极子), 该电荷所带电量则相应地称为单极矩。

一个距原点 O 为 r' 的点电荷 q 在场点 r 形成的电位(见图 1-2), 已由式(1-20)给出为

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 |r - r'|} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 R}$$

在实际运算中,公式中的矢量(r 和 r')往往需要以其模(r 和 r')来表示。由上式可见,这就要用该坐标系(原点在 O 点)中的 r 和 r' 来表示 R ,根据余弦定理有

$$\begin{aligned} R &= (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos\theta)^{1/2} \\ &= r \left\{ 1 + \left[\left(\frac{r'}{r} \right)^2 - 2 \frac{r'}{r} \cos\theta \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (1-63)$$

式中 θ 为 r 和 r' 间的夹角。将式(1-63)代入式(1-20)有

$$\varphi(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \left\{ 1 + \left[\left(\frac{r'}{r} \right)^2 - 2 \frac{r'}{r} \cos\theta \right] \right\}^{-1/2} \quad (1-64)$$

当 $r'/r \leq 0.414$ 时,就有 $|(\frac{r'}{r})^2 - 2(\frac{r'}{r})\cos\theta| \leq 1$,这时式(1-64)大括号因子就可对 $[(\frac{r'}{r})^2 - 2(\frac{r'}{r})\cos\theta]$ 展开为幂级数。按照 r' 幂递升的次序整理展开式,可得

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{q}{r} + \frac{qr'}{r^2} \cos\theta + \frac{qr'^2}{r^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{qr'^3}{r^4} \left(\frac{5}{4} \cos^3\theta - \frac{3}{2} \cos\theta \right) + \dots \right] \end{aligned} \quad (1-65)$$

式中包含 $\cos\theta$ 因子的级数就是勒让德多项式 $P_n(\cos\theta)$,因此上式可写为

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (1-66)$$

式中

$$\begin{aligned} n &= 0, P_0 = 1 \\ n &= 1 \quad P_1 = \cos\theta \\ n &= 2 \quad P_2 = \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1-67)$$

$$n = 3 \quad P_3 = \frac{5}{2}\cos^3\theta - \frac{3}{2}\cos\theta$$

.....

式(1-65)中各项也可用 $1/r$ 的幂级数表示,并相应地写成 ψ_0 、 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3

$$\begin{aligned}\psi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{K_0}{r} + \frac{K_1}{r^2} + \frac{K_2}{r^3} + \frac{K_3}{r^4} + \dots \right) \\ &= \psi_0 + \psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \dots\end{aligned}\quad (1-68)$$

将式(1-68)与式(1-65)对照可得

$$\text{第一项} \quad \psi_0 = \frac{K_0}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad K_0 = q \quad (1-69)$$

其中 K_0 表示电量或单极矩, ψ_0 则表示位于原点 O 的单极子 q 在场点(r)形成的电位。它随 r^{-1} 变化。

$$\begin{aligned}\text{第二项} \quad \psi_1 &= \frac{K_1}{4\pi\epsilon_0 r^2} \\ K_1 &= qr' \cos\theta = \mu \cos\theta = \mu \cdot r^0 \\ \mu &= qr' \quad (1-70)\end{aligned}$$

其中 K_1 表示偶极矩在 r 方向的分量, ψ_1 则表示位于原点 O 的点偶极子 μ 在场点(r)形成的电位。它随 r^{-2} 变化。

$$\begin{aligned}\text{第三项} \quad \psi_2 &= \frac{K_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \\ K_2 &= qr'^2 \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \quad (1-71)\end{aligned}$$

其中 K_2 是与四极子的四极强度有关的量, ψ_2 则是一个位于原点 O 的点四极子在场点(r)形成的电位。它随 r^{-3} 变化。

$$\text{第四项} \quad \psi_3 = \frac{K_3}{4\pi\epsilon_0 r^4}$$

$$K_3 = qr'^3 \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) \quad (1-72)$$

其中 K_3 为与八极子的八极强度有关的量, ψ_3 则是一个位于原点 O 的点八极子在场点 (r) 形成的电位, 它随 r^{-4} 变化。

式(1-65)或式(1-68)中的其余各项依此类推, 以至无穷。

以上分析表明, 位于某一坐标系任一点上的一个点电荷(单极子), 它所形成的电场等效于位于该坐标原点的无数个点多极子所形成的电场的叠加。只有当场点远离原点, 即在 $r \gg r'$, $1/r$ 的高次项可以忽略时, 才可以把该电荷所建立的电场近似看成是一个位于原点的点电荷的电场: $\varphi(r) \simeq q/4\pi\epsilon_0 r$ 。

5. 实际偶极子的多极展开式——实际偶极子的电场

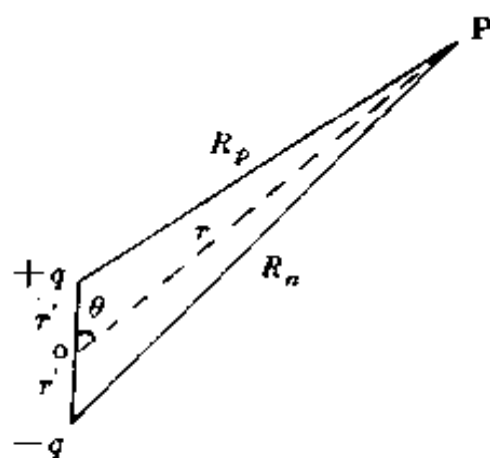
一个实际偶极子在场点 P 的电位是构成该偶极子的正点电荷 $(+q)$ 和负点电荷 $(-q)$ 在该场点电位的叠加, 或者说是两个单极子 $(+q$ 和 $-q)$ 在该场点电位的叠加。为了与点偶极子电场进行比较, 这里来看一个在原点的实际偶极子电场的多极展开式, 这是一个特例。

设电荷 $+q$ 和 $-q$ 相距为 l , 若取 l 的中点 O 为坐标原点, 并有 $2r' = l$, 这就是位于原点的偶极子(见图 1-11)。根据式(1-66), $+q$ 和 $-q$ 在场点 P 的电位 φ_+ 和 φ_- 的多极展开式分别为

$$\varphi_+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (1-73a)$$

$$\varphi_- = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^n}{r^{n+1}} P_n(-\cos\theta) \quad (1-73b)$$

这样实际偶极子在场点 P 的电位的多极展开式就是



$$\begin{aligned}\varphi &= \varphi_p + \varphi_n \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^n}{r^{n+1}} P_n(-\cos\theta) \right] \quad (1-74)\end{aligned}$$

在展开式的各项中,指数 n 为偶数($n=2n'$)的各项是偶函数,即:

$$P_{2n'}(-\cos\theta) = P_{2n'}(\cos\theta) \quad (1-75)$$

这样式(1-74)中 n 为偶数的各项全部抵消。指数 n 为奇数($n=2n'+1$)的各项是奇函数:

$$P_{2n'+1}(-\cos\theta) = -P_{2n'+1}(\cos\theta) \quad (1-76)$$

因此式(1-74)中 n 为奇数的各项相加。于是式(1-74)可表示如下:

$$\begin{aligned}\varphi &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[2 \frac{qr'}{r^2} + 2 \frac{qr'^3}{r^4} \left(\frac{5}{2} \cos^3\theta - \frac{3}{2} \cos\theta \right) + \dots \right] \\ &= \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{qr'^{2n+1}}{r^{2n+2}} P_{2n+1}(\cos\theta) \quad (1-77)\end{aligned}$$

上式表明,实际偶极子的电场不等于式(1-60)的偶极子场,而是无数个点多极子电场的叠加。只有当 $r \gg r'$, 高次幂项可以忽略不计时,才是偶极子场。这与前面偶极子电场一小节中定性说明的结论是一致的。图(1-12)画出了以 E 线表示的实际偶极子场图,与图 1-8 比较可见,其远处电场近似于偶极子场。

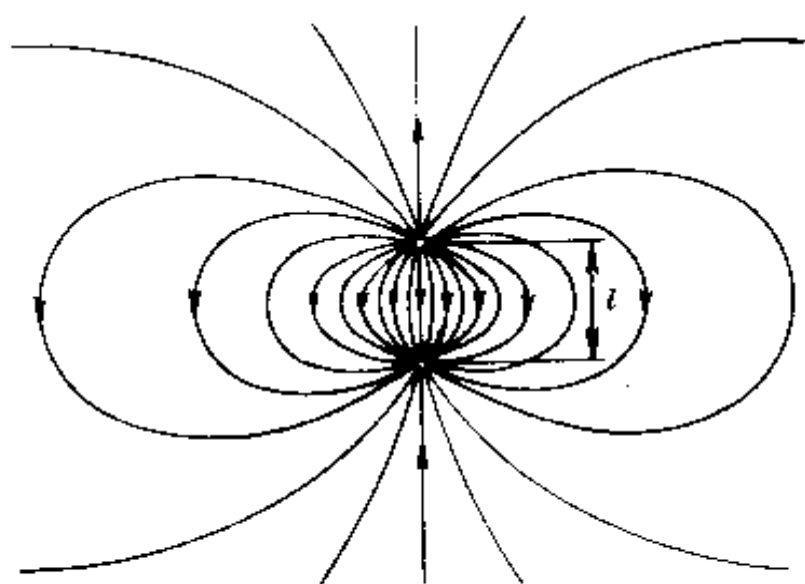


图 1-12 以 E 线表示的实际偶极子场图

6. 分子或离子中电荷系统多极展开式——分子或离子中电荷系统的电场

电介质是由原子、分子或离子组成的。而它们又是由带正电的原子核和带负电的电子构成。现在来讨论一下把原子、分子或离子作为场源,在其自身以外很远的地方所建立的电场。在这些场源中电荷的分布是很复杂的,但在任何情况下都可以用一个给定的体电荷密度函数 $\rho(r')$ 来描述。在电子所在的地方 $\rho(r')$ 是负的,在原子核所在的地方 $\rho(r')$ 是正的。图 1-13 表示一个分子在坐标原点 O 附近的电荷分布。该场源在远处某一场点 P 的电位是

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho dV'}{R} \quad (1-78)$$

式中 dV' 是体积元, R 则是 dV' 到场点 P 的距离。若取以 O 为源点的坐标系,则 r' 和 r 分别表示从原点到源点 $\rho dV'$ 和到场

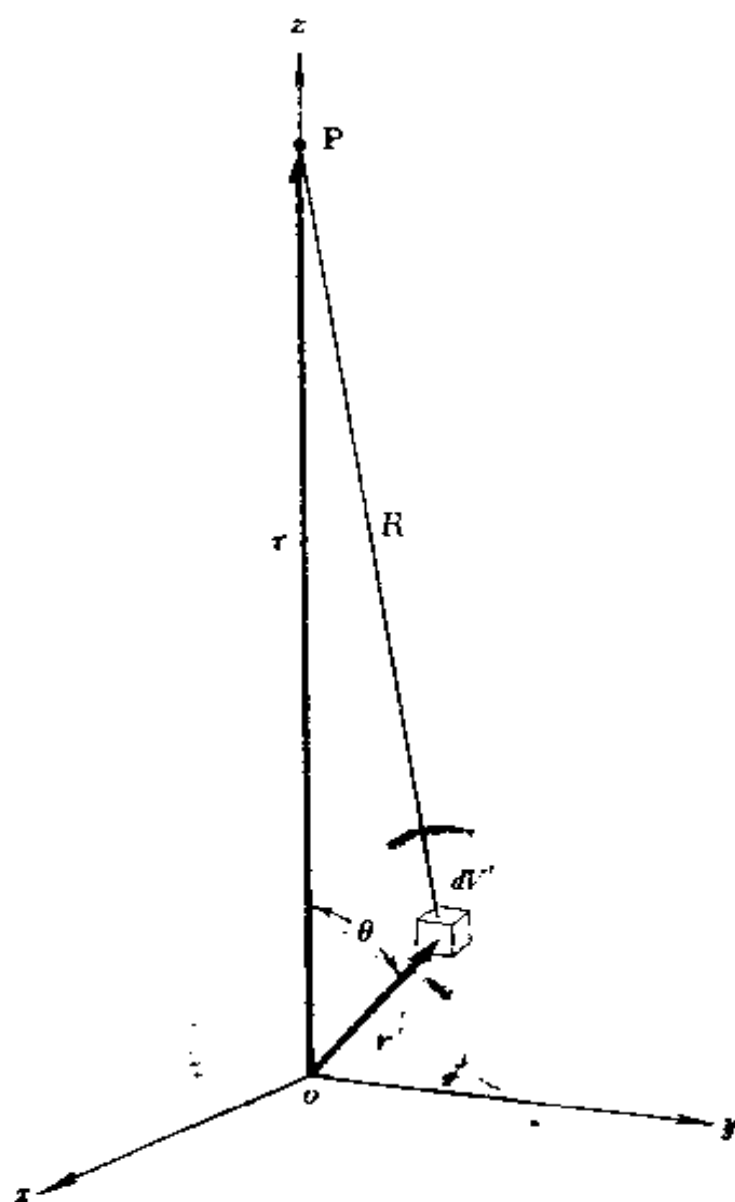


图 1-13 计算某一电荷分布的分子电场

点 P 的距离,这时式(1-78)则变为

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(r^2 + r'^2 - 2rr' \cos\theta)^{-1/2} dV' \quad (1-79)$$

因为场点在远处,所以有 $r \gg r'$, 正如 § 1.2.4 中所讨论的情况,可以对式(1-79)做幂级数展开,并且由于 r 在积分中是个

常数,因此有

$$\begin{aligned}\varphi(r) = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \int \rho dV' + \frac{1}{r^2} \int r' \cos\theta \rho dV' \right. \\ & \left. + \frac{1}{r^3} \int r'^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \cos\theta \right) \rho dV' + \dots \right] \quad (1-80)\end{aligned}$$

上式可表示为 $1/r$ 的幂级数

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{K_0}{r} + \frac{K_1}{r^2} + \frac{K_2}{r^3} + \dots \right) \quad (1-81)$$

式中 $K_0 = \int \rho dV'$ 是电荷系统的总电量或单极矩,对于分子 $K_0 = 0$,对于离子则 $K_0 \neq 0$; $K_1 = \int r' \cos\theta \rho dV' = \int \cos\theta d\mu$, 其中 $r' \rho dV' = d\mu$, 是相对原点的电矩元, K_1 是电荷系统的偶极矩在 r 方向的分量; $K_2 = \int r'^2 \left[(3/2) \cos^2\theta - (1/2) \right] \rho dV'$ 是与电荷系统四极子强度有关的量,余类推。因此 K_0, K_1, K_2 等只决定于电荷分布,是与 r 无关的常数。

将式(1-80)与式(1-65)幂级数展开式中各项逐一对照比较可见,式(1-80)或式(1-81)中第一项 $K_0/(4\pi\epsilon_0 r)$ 、第二项 $K_1/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ 、第三项 $K_2/(4\pi\epsilon_0 r^3)$ 分别表示在原点的一个点电荷、一个点偶极子、一个点四极子在场点 P 的电位,其它各项依次类推。

由式(1-81)可以得出结论:某一电荷分布的原子、分子或离子场源,在远离场源的地方建立的电位主要决定于幂级数展开式中第一个系数不为零的项。例如,对于一个分子来说 $K_0 = 0$,则离原点足够远的地方,这个电荷分布建立的电位主要取决于 $K_1/(4\pi\epsilon_0 r^2)$ 项,这就是说主要取决于在原点的一个点偶极子建立的电位。又如,对于一个离子, $K_0 \neq 0$,则无论 K_1 和 K_2 是多么的大,在离原点足够远的地方, $K_0/(4\pi\epsilon_0 r)$ 能代

表整个级数,即这个电荷分布所建立的电位主要取决于在原点的一个点电荷 K_0 的电位。对于电介质来说,以多极子强度描述分子或离子的电荷分布及其在远处所建立的电场时,单极强度和偶极强度起着重要作用,而一切其它的电矩可以忽略不计。如果分子是中性的,则只考虑它的偶极矩。

应该指出,多极展开式对电介质极化理论的研究有着重要的意义。电介质极化理论中的一个重要问题是计算自由电荷和极化产生的感应偶极子在空间共同建立的电场,这样才有可能估算作用在每一个极化粒子上的局域电场。通常,对于简单的电荷分布系统,把场源作为坐标原点进行计算还是方便的。但是对于一个复杂的电荷分布系统,很难设想,为了求得某一场点上的电场,不断改变坐标系的原点。这时就需要对场源和场点采用一个统一的坐标系,这样就需要采用多极展开式。通过多极展开式,可以把不在原点的场源转换为在该统一的坐标原点处的多极子,某一场点上的电场,就是多极子电场的叠加。此外,这一方法还特别适用于利用计算机进行复杂结构的电场计算。

7. 均匀电场中的偶极子

如果不考虑偶极子本身建立的电场,把偶极子放在其它场源建立的电场中,若其偶极矩为 $\mu = ql$, 外电场的电场强度为 E , 这时偶极子正、负电荷所受的力分别为 $F_+ = qE$ 、 $F_- = -qE$, 因此作用在偶极子上的合力为零, 但偶极子却受到一个转矩 M 的作用, 如图 1-14 所示。若取偶极子的中心 O 为原点, 并设 $r = l/2$, 则作用在偶极子上的转矩 M 为

$$\begin{aligned} M &= r \times F_+ + (-r) \times F_- \\ &= \mu \times E = \mu E \sin \theta M^0 \end{aligned} \quad (1-82)$$

式中 M 是矢量(它的方向符合右手螺旋定则), M° 是 M 的单位向量, θ 是 μ 与 E 间的夹角。 M 的模 M 由式(1-82)可得为

$$M = \mu E \sin \theta \quad (1-83)$$

偶极子在电场中的势能

W_μ 可表示为

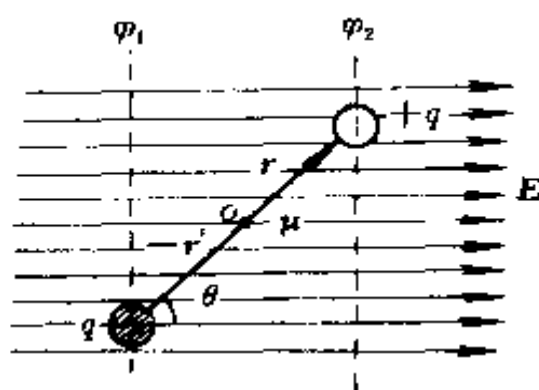


图 1-14 均匀电场中的偶极子

$$\begin{aligned} W_\mu &= -q\varphi_1 + q\varphi_2 \\ &= -\mu \cdot E \\ &= -\mu E \cos \theta \end{aligned} \quad (1-84)$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别为 $-q$ 和 $+q$ 所在点的电位。

由式(1-82)和式(1-84)可见,当偶极矩 μ 的方向与电场 E 的方向不一致($\theta \neq 0$)时,就要受到转矩 M 的作用,向势能 W_μ 最低的方向转动,其中两个极端情况是

① 当 $\theta = 0$ 时,有 $M = 0, W_\mu = -\mu E$

② 当 $\theta = \pi$ 时,有 $M = 0, W_\mu = \mu E$

第一种情况表明,当偶极矩 μ 与外电场 E 同向时,外电场作用在偶极子上的转矩为零,并且在这种情况下偶极子在外电场中所处的势能最低,因此这是一个偶极子在电场中稳定的平衡位置;第二种情况表明,当 μ 与 E 反向时,作用在偶极子上的转矩虽然为零,但这时偶极子所处的势能却很高,因此这是一个不稳定的平衡位置。因为一旦角 θ 有所偏离,偶极子就要受到转矩的作用离开该位置,向势能低的方向转动。

当 $\theta = 0$ 时,外电场作用在偶极子上的转矩 $M = 0$,当它一旦离开这个位置时,则 $M \neq 0$,因此要把偶极子转动到任何

其它位置,都必须克服外电场的转矩 M 而做功,外力矩所作的功为

$$\int_0^\theta M d\theta = \int_0^\theta \mu E \sin\theta d\theta = \mu E(1 - \cos\theta) \quad (1-85)$$

外力矩所作的功转变为偶极子在电场中的势能。同理当偶极子在电场中从 θ_1 转到 θ_2 时,外力矩所作的功为

$$\int_{\theta_1}^{\theta_2} M d\theta = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \mu E \sin\theta d\theta = \mu E(\cos\theta_1 - \cos\theta_2) \quad (1-86)$$

§ 1.3 电介质的极化

本节主要讨论各向同性线性电介质在电场中的行为,并以均匀电介质在均匀电场中的行为作为特例进行具体分析。这里所说的均匀是指电介质的性质不随空间坐标发生变化,所说的各向同性是指电介质的参数不随场量的方向发生变化,所说的线性是指电介质的参数不随场量的数值发生变化。

1. 电极化

电极化简称极化,它是电介质基本电学行为之一。

从电学现象来看,导体(例如金属、电解质)中含有大量能够自由运动的电荷,在电场作用下,它们将在电场方向作定向运动,形成传导电流,这些电荷称为自由电荷。但在电介质中,原子、分子或离子中的正负电荷却以共价键或离子键的形式被相互强烈地束缚着,通常称为束缚电荷。在电场作用下,这些正、负束缚电荷只能在微观尺度上作相对位移,而不能作定向运动。由于正、负电荷间的相对偏离,就在原子、分子或离子中产生了感应偶极矩。这时就电介质整体来看形成了感应宏

观偶极矩。对于具有固有偶极矩的偶极分子来说,在电场作用下,偶极分子还将发生向电场方向的偏转定向。这时电介质内部分子偶极矩的矢量和就不再是零,整个电介质对外感生出了宏观偶极矩。这种在外电场作用下,在电介质内部感生偶极矩的现象,称为电介质的极化。

电介质在电场作用下的极化程度用极化强度矢量 P 来表示,极化强度 P 是电介质单位体积内的感生偶极矩。它可表示如下:

$$P = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \mu}{\Delta V} \quad (1-87)$$

式中 μ 为极化粒子的感应偶极矩, ΔV 为体积元。由式可见, P 是空间坐标的函数,可用 $P(x', y', z')$ 或 $P(r')$ 表示。在国际制中,极化强度的单位是库仑/米²(C/m²)。

2. 极化电荷及其建立的电场

(1) 极化电荷及退极化电场

电介质极化所产生的感应偶极矩,作为场源,在电介质外部空间(真空中)和电介质内部都建立了电场。

如果电介质的体积为 V' , 在 V' 内,位于 (r') 处的体积元 dV' 中的感应偶极矩为 $P(r')dV'$, 它在电介质以外的场点 (r) 形成的电位 $d\varphi_r$, 根据式(1-60)和式(1-6a)到(1-8)可得

$$d\varphi_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P(r')}{|r - r'|^2} \frac{r - r'}{|r - r'|} dV' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{P(r') \cdot R^0}{R^2} dV' \quad (1-88)$$

整个体积 V' 内的感应偶极矩在场点 (r) 形成的电位应用叠加原理,对上式积分可得

$$\varphi_p(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \frac{P(r') \cdot R^0}{R^2} dV' \quad (1-89)$$

根据标量函数的梯度,有

$$\text{grad } \frac{1}{R} = \nabla \frac{1}{R} = - \nabla' \frac{1}{R} = - \frac{\mathbf{R}^0}{R^2} \quad (1-90)$$

式中 ∇ 是作用于不加撇的坐标的, ∇' 则是作用于加撇的坐标的。将式(1-90)代入式(1-89)可得

$$\varphi_P(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \nabla \frac{1}{R} dV' \quad (1-91)$$

根据散度的基本性质

$$\begin{aligned} \text{div} \left[\frac{1}{R} \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] &= \nabla \cdot \left[\frac{1}{R} \mathbf{P}(\mathbf{r}') \right] \\ &= \frac{1}{R} \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}') + \mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \nabla \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (1-92)$$

将式(1-92)代入式(1-91)有

$$\begin{aligned} \varphi_P(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{R} \right] dV' \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \frac{[-\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')] }{R} dV' \end{aligned} \quad (1-93)$$

对上式右端第一项应用式(1-45)散度定理可得

$$\begin{aligned} &\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{V'} \nabla \cdot \left[\frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{R} \right] dV' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{A'} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{R} \cdot d\mathbf{A}' \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_{A'} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}^0}{R} \cdot dA' \end{aligned} \quad (1-94)$$

式中 A' 为体积 V' 的界面, $d\mathbf{A}'$ 为其面积无矢量, dA' 为它的模, \mathbf{n}^0 则为 $d\mathbf{A}'$ 外法线方向的单位面元矢量,并有 $d\mathbf{A}' = \mathbf{n}^0 dA'$ 。

将上式与式(1-23)比较可以看出: $\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}^0$ 是电介质表面某处 dA' 上或 (\mathbf{r}') 处的面电荷密度,这个电荷是由电介质

极化产生的。因此是面极化电荷密度,以 $\sigma_p(r')$ 表示,于是可写为

$$\sigma_p(r') = P(r') \cdot n^\circ = P(r') \cos \theta = P_n(r') \quad (1-95)$$

式中 θ 为 P 与 n° 间的夹角。以上关系表明,电介质表面某处 (r') 面极化电荷密度 $\sigma_p(r')$ 在数值上等于该处极化强度 $P(r')$ 在外表面法线方向 (n° 方向) 上的分量 $P_n(r')$ 。

将式(1-93)右端第二项与式(1-22)比较可以看出: $-\nabla \cdot P(r')$ 是电介质内部 (r') 处的体电荷密度,同样,这个电荷是由电介质极化而产生的,因此是体极化电荷密度,以 $\rho_p(r')$ 表示,因此可写为

$$\rho_p(r') = -\nabla \cdot P(r') \quad (1-96)$$

上式表明:当极化强度 P 随空间位置发生变化时,在电介质内部有极化电荷存在。在均匀极化的电介质中 $P(r')$ 是恒量,因此 $\rho_p(r') = 0$, 这时电介质体内不存在极化电荷。

以上分析表明,电介质极化既感生表面电荷,又感生内部电荷,显然这两种极化电荷都是束缚电荷。极化在电介质中感生极化电荷和在电介质中感生偶极矩是同一物理事实的两种表现。面极化电荷密度与体极化电荷密度与极化强度一样也是表征电介质极化的物理量。式(1-95)和式(1-96)分别表示了它们之间的相互关系。

将式(1-95)和式(1-96)代入式(1-93)有

$$\begin{aligned} \varphi_p(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \left[\int_{A'} \frac{P(r') \cdot n^\circ}{R} dA' + \int_{V'} \frac{[-\nabla \cdot P(r')]}{R} dV' \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_{A'} \frac{\sigma_p(r')}{R} dA' + \int_{V'} \frac{\rho_p(r')}{R} dV' \right] \quad (1-97) \end{aligned}$$

这是极化电荷在电介质外部建立的电位,其电场强度可写为

$$\begin{aligned} \varphi(\mathbf{r}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_{A'} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{R^2} \cdot \mathbf{n}^\circ R^2 dA' + \int_{V'} \frac{[-\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}')] R^2 dV'}{R^2} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\int_{A'} \frac{\sigma_P(\mathbf{r}')}{R^2} R^2 dA' + \int_{V'} \frac{\rho_P(\mathbf{r}')}{R^2} R^2 dV' \right] \quad (1-98) \end{aligned}$$

电介质极化也可以用极化电荷来表征,这样就可以把体积为 V' 的极化电介质看成是具有极化电荷的 V' 空间。因此 V' 空间内的电场与 V' 空间外的电场一样,可以用式(1-97)和式(1-98)进行计算。

以上分析表明,电介质极化对电场的影响可以等效地用极化电荷在真空中建立的电场来描述。习惯上把极化电荷形成的电场称为退极化电场。

退极化电场的大小与电介质试样的几何形状有关,或者说与电极的几何形状有关。对于平行板电极,若极板的面积为 A ,极间距离为 d ,且 A 的线度远大于 d ,极板上充电后,若忽略边缘效应,则可认为电极上电荷均匀分布,两极间的电场为均匀电场,电场强度处处相等。如极间充以各向同性的线性均匀电介质,则电介质均匀极化,极化强度 \mathbf{P} 处处相等。由式(1-96)可得体极化电荷密度 ρ_P 为零

$$\rho_P = -\nabla \cdot \mathbf{P} = 0 \quad (1-99)$$

面极化电荷密度 σ_P 根据式(1-95)可得

$$\sigma_P = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}^\circ = P \cos \pi = -P$$

即在紧靠极板的介质表面,面极化电荷密度在数值上等于极化强度 P 的负值。这表明,电介质表面的极化电荷与相邻极板上自由电荷符号相反,这是电介质中感应生成的束缚电荷,如图(1-15)所示。由于极化电荷总是与自由电荷异号,因此,极化电荷削弱自由电荷建立的电场,故称为退极化电场 \mathbf{E}_D 。

根据式(1-98)可计算退极化电场,但比较复杂,按照式(1-39)真空中的高斯定理即可得

$$E_p = - |\sigma_p| = - P/\epsilon_0 \quad (1-100)$$

由上式可见退极化电场强度 E_p 与极化强度 P 成正比,但方向相反。

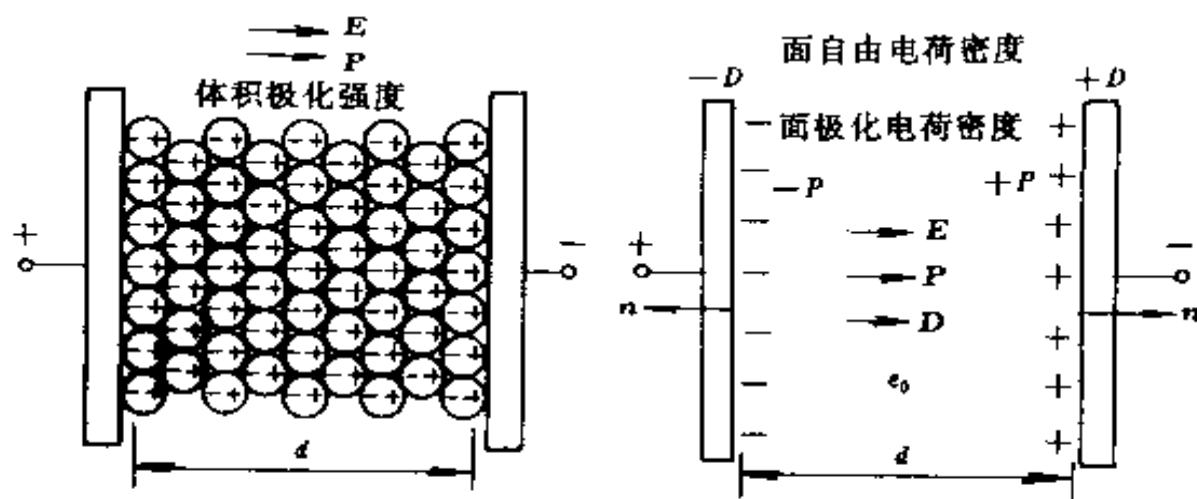


图 1-15 平行板电场中电介质的极化电荷

对于各种形状的电介质试样或电极,其退极化电场强度可由下式表示:

$$E_p = - NP/\epsilon_0 \quad (1-101)$$

式中 N 为比例常数,称为退极化因子,通常 $N \leq 1$,平板试样的 $N=1$ 。图 1-16 示出了几种形状的电介质试样的退极化电场。

(2) 宏观平均电场

以上讨论表明,在有电介质存在时的电场,可以等效地看成是自由电荷和极化电荷在真空中共同建立的电场,这个电场称为宏观平均电场,也称为外电场,以 E 表示,它可写作

$$E = E_0 + E_p \quad (1-102)$$

其中 E_0 表示自由电荷在真空中建立的电场。显然 E 恒

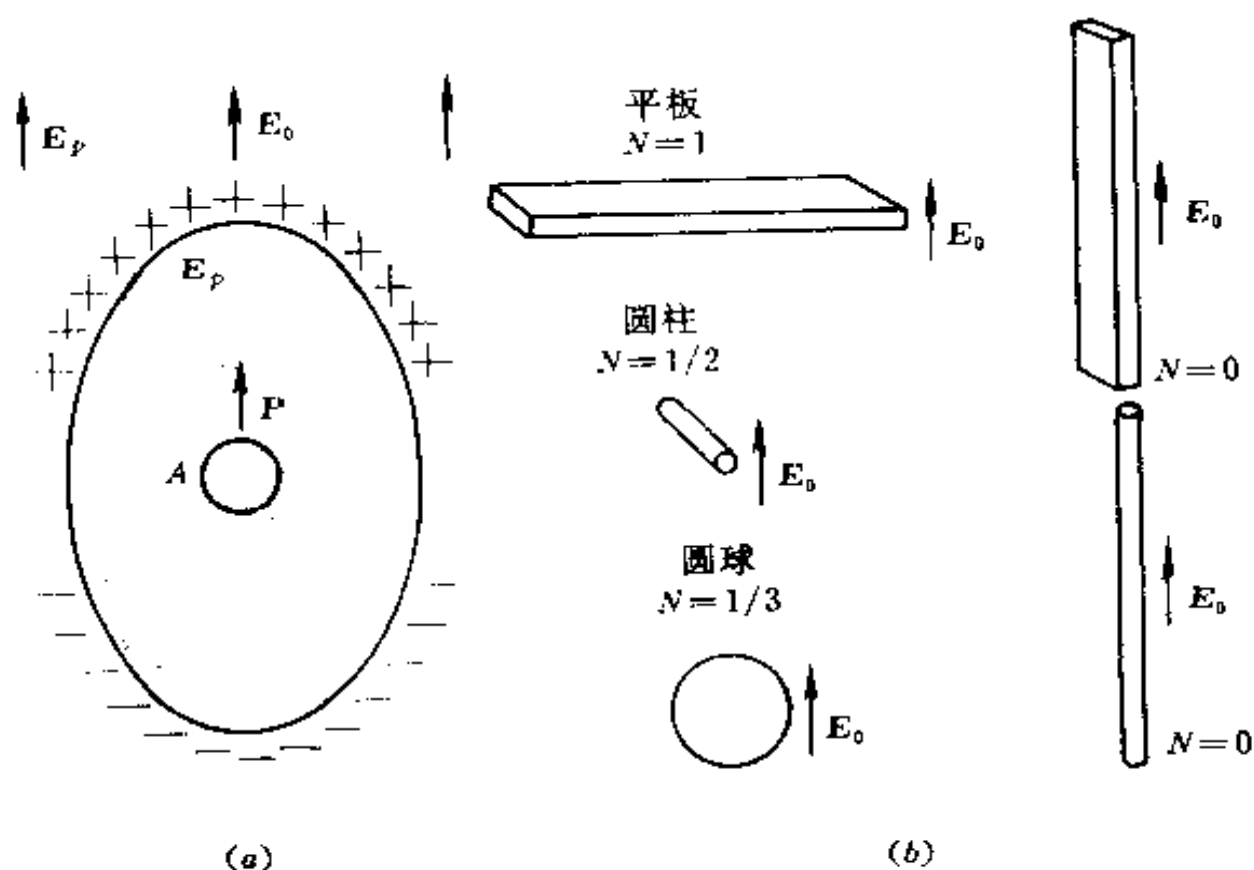


图 1-16 各种形状电介质试样的退极化电场。

小于 E_0

(3) 局域电场与退极化电场

极化场源在电介质内部引起的电场实际上远非以上讨论那样简单。电介质内部充满着极化粒子,不能把它看成是连续均匀的媒质。极化场源作用在极化粒子上和粒子之间的局域电场 E_p 不相等,因此不能直接用极化电荷建立的电场,即退极化电场来描述,当然它们之间必然存在着联系。

考虑局域电场与退极化电场之间的关系,仍然必须从静电场的基本规律出发。静电场守恒的特点,即电场强度线积分与路径无关的性质,对于电介质内部局域电场仍然是适用的。若取电介质中某两场点 O 和 Q, E_p 沿任何路径 L 从 O 到 Q 的

线积分等于该两点的电位差：

$$\int_L \mathbf{E}_P \cdot d\mathbf{L} = \varphi_O - \varphi_Q \quad (1-103)$$

式中 φ_O 和 φ_Q 分别为 O 和 Q 点的电位。沿路径 L 附近, 穿过粒子内部或不穿过粒子, 或通过粒子之间的任何途径 L', \mathbf{E}_l 从 O 到 Q 的线积分, 也同样应该等于 O 与 Q 两点的电位差 $\varphi_O - \varphi_Q$ 。这表明, 局域电场 \mathbf{E}_l 的空间平均值 $\langle \mathbf{E}_l \rangle$ 就等于极化电荷建立的退极化电场 \mathbf{E}_P

$$\langle \mathbf{E}_l(\mathbf{r}') \rangle = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \mathbf{E}_l dV = \mathbf{E}_P \quad (1-104)$$

其中 ΔV 为所取平均值的体积。 ΔV 在微观上应足够的大, 以包含足够多的极化粒子, 使平均值在相邻体积中不致发生涨落现象; 同时, 在宏观上要足够的小, 以使平均值能表征电场中每一点的特性, 也就是平均值仍应该是场点空间坐标 (x, y, z) 或 (\mathbf{r}) 的函数。因此局域电场的空间平均值就是在场点 (\mathbf{r}) 附近很小体积 (ΔV) 范围内的平均值, 根据电场守恒的原则, 它等于该场点的退极化电场。

3. 电介质中的高斯定理及其微分形式

如图 1-17 所示, 在电介质中作一任意的想象的闭合面 A (不包括电介质表面部分), 若电量为 q 的导体在该闭合面内, 根据式(1-40)真空中的高斯定理有

$$\oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{1}{\epsilon_0} (q + q_P) \quad (1-105)$$

上式表明, 在真空中, 穿出任意闭合面 A 的 \mathbf{E} 通量, 等于该闭合面内所包括的自由电荷 q 和极化电荷 q_P 的代数和除以 ϵ_0 。

由图 1-17 可以看出

$$q_P = \int_A \sigma_P dA' + \int_{V-V'} \rho_P dV \quad (1-106)$$

式中 V 为想象面 A 所包围的体积, V' 和 A' 则分别为带电导体的体积和表面积。将式(1-95)和式(1-96)代入式(1-106)有

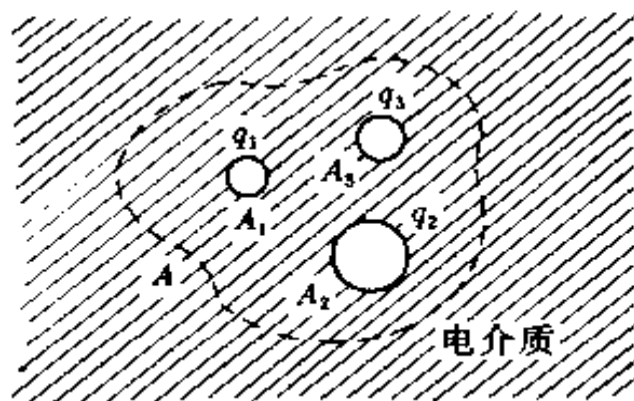


图 1-17 电介质中想象的闭合面

有

$$q_P = \int_{A'} \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A}' + \int_{V-V'} -\nabla \cdot \mathbf{P} dV \quad (1-107)$$

其中 $d\mathbf{A}' = \mathbf{n}^\circ dA'$, \mathbf{n}° 为介质与导体界面的单位面元

矢量。其正方向是从介质指向带电导体。根据式(1-45)散度定理, 把上式左边第二项体积分转变成面积分, 有

$$\begin{aligned} \int_{V-V'} \nabla \cdot \mathbf{P} dV &= \int_V \nabla \cdot \mathbf{P} dV - \int_{V'} \nabla \cdot \mathbf{P} dV' \\ &= \int_A \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A} - \int_{A'} \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A}' \quad (1-108) \end{aligned}$$

但是这里的 $d\mathbf{A}' = -\mathbf{n}^\circ dA'$, 将上式代入式(1-107)则得

$$q_P = \oint_A -\mathbf{P} \cdot d\mathbf{A} \quad (1-109)$$

将上式代入式(1-105)有

$$\oint_A \mathbf{E} \cdot d\mathbf{A} = \frac{1}{\epsilon_0} (q - \oint_A \mathbf{P} \cdot d\mathbf{A}) \quad (1-110)$$

上式可改写为

$$\oint_A (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \cdot d\mathbf{A} = q \quad (1-111)$$

$$\text{令} \quad D = \epsilon_0 E + P \quad (1-112)$$

D 称为电位移, 将上式代入式(1-111)可得

$$\oint_A D \cdot dA = q \quad (1-113)$$

这就是电介质中的高斯定理。它可表述如下: 在静电场中, 无论在真空或介质中, 由任意闭合面穿出的 D 通量等于该闭合面内所有自由电荷的电量总和。它是静电场的基本方程之一。

D 的单位与极化强度的单位一致, 是库仑/米²(C/m²)。 D 矢量可以看成是金属感应板上感应的自由电荷面密度, 与极化电荷无关, 方向是从自由正电荷指向自由负电荷。

应用散度定理, 或(1-113)可写成

$$\oint_A D \cdot dA = \int_V \nabla \cdot D dV = q \quad (1-114)$$

如果自由电荷在体积 V 内呈体分布, 设体电荷密度为 ρ , 则有

$$\int_V \rho dV = q \quad (1-115)$$

比较以上两式, 则有

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (1-116)$$

这就是高斯定理的微分形式。

4. 电介质的介电常数

(1) 介电常数

实验结果表明, 在各向同性的线性电介质中, 极化强度 P 与电场强度 E 成正比, 并且方向相同

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad (1-117)$$

式中 χ 为电介质的极化率, 对于均匀电介质 χ 是常数, 对于非均匀电介质则是空间坐标的函数。 χ 定量地表示电介质被电

场极化的能力,是电介质宏观极化参数之一。

将上式代入式(1-112)就有

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 E + \chi \epsilon_0 E = (1 + \chi) \epsilon_0 E \quad (1-118)$$

令

$$(1 + \chi) \epsilon_0 = \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon \quad (1-119)$$

$$1 + \chi = \epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (1-120)$$

则有

$$D = \epsilon E \quad (1-121)$$

应该注意,式(1-112)是电位移 D 的一般定义式,对于各类电介质都适用;而式(1-121)仅适用于各向同性的线性电介质,这时 D 与 E 同向。

上列公式中的 ϵ 和 ϵ_r 分别为电介质的介电常数和相对介电常数(常简称介电常数)。 ϵ_r 没有量纲。 ϵ 和 ϵ_r 是描述电介质极化性能的基本宏观参数,它们是电介质中从微观上来看足够大的区域内极化性能的平均值。例如,我们说在各向同性的线性电介质中的电场强度是真空中 $1/\epsilon_r$ 倍。这是说电介质中在微观上足够大的区域的电场强度的平均值是真空中 $1/\epsilon_r$ 倍,而并不是说作用在电介质中极化粒子如分子、离子等上的电场强度为真空的 $1/\epsilon_r$ 倍。所以介电常数是宏观参数。对于均匀电介质来说, ϵ 和 ϵ_r 为常数。电介质的介电常数 ϵ 恒大于真空的介电常数 ϵ_0 ,因此电介质的相对介电常数 ϵ_r 恒大于 1 (真空的相对介电常数等于 1)。

如果把电介质中与真空中静电场的有关方程相比较的话,就可以看出电介质与真空的唯一区别就在于电介质的介

电常数是 ϵ , 比真空大, 是真空的 ϵ_r 倍。因此从宏观上来看, 可以把电介质看成是介电常数为 ϵ 的连续媒质。

表 1-1 列出了一些典型和常用电介质的相对介电常数。

表 1-1 一些典型和常用材料的相对介电常数(室温)

材料	化学组成	状态	ϵ_r
真空	—	—	1.00000
空气	—	气态	1.00059
氯化氢	HCl	气态	1.0043
乙 烷	C_2H_6	液态	1.890
苯	C_6H_6	液态	2.284
氯苯	C_6H_5Cl	液态	5.708
变压器油	—	液态	2.1~2.3 Δ
乙醇	C_2H_5OH	液态	26.4
水	H_2O	液态	80.1
石蜡	—	固态	2.0~2.5 Δ
聚乙烯	$(CH_2-CH_2)_n$	固态	2.26
聚四氟乙烯	$(CF_2-CH_2)_n$	固态	2.11
聚苯乙烯	$(CH_2-CH)_n$ C_6H_5	固态	2.54
聚氯乙烯	$(CH_2-CH)_n$ Cl	固态	4.55
天然橡胶	—	固态	2.6~2.9 Δ
聚酯	—	固态	3.6~4.3 Δ
环氧树脂	—	固态	3.6~4.1 Δ
酚醛树脂	—	固态	5.1~8.6 Δ
石英	SiO_2	晶体	4.27~4.34*
氧化铝	Al_2O_3	玻璃	3.80
岩盐	NaCl	晶体	11.28~13.37*
氟化锂	LiF	陶瓷	9.5~11.2 Δ
云母	—	晶体	6.12
		晶体	9.27
		晶体	5.4~6.2 Δ

续表 1-1

材料	化学组成	状态	ϵ_r
金红石	TiO_2	晶体	86~170*
钛酸钙	CaTiO_3	陶瓷	80~110*
钛酸钡	BaTiO_3	陶瓷	130~150 Δ
		晶体	160~4500*
		陶瓷	1700

Δ 取决于具体化学组成 * 沿不同晶轴方向。

(2) 泊松方程

将 $D = \epsilon E$ 代入式(1-116)微分形式的高斯定理方程中可得:

$$\nabla \cdot D = \epsilon \nabla \cdot E = -\epsilon \nabla \cdot \nabla \varphi = -\epsilon \nabla^2 \varphi = \rho \quad (1-122)$$

由此得泊松方程:

$$\nabla^2 \varphi = -\rho/\epsilon \quad (1-123)$$

5. 分界面上的边界条件

要研究电场中不同地点处场量的分布情况,需要解电场的微分方程。当电场中存在两种或多种物质时,必须对每种物质所在区域分别求解,其最终解答与不同物质分界面上的边界条件有关。分界面上的边界条件是指两种不同物质分界面两侧,每种场量必须满足的关系。在静电场中,判定边界条件的简便方法是采用积分形式的静电场方程。

(1) 两种电介质分界面上的边界条件

图 1-18 为介质 1 和介质 2 分界面两侧的电场。设界面两侧的电场强度和电位移分别为 E_1 、 D_1 和 E_2 、 D_2 。根据静电场守恒特性,电场强度的环路积分为零 ($\oint E \cdot dl = 0$),可以得到电场强度沿分界面的切线分量 E_{1t} 、 E_{2t} 连续,即

$$E_{1t} = E_{2t}$$

$$(1-124)$$

按照高斯定理可得界面上这两种介质中电位移的关系为

$$D_{2n} - D_{1n} = \sigma$$

$$(1-125)$$

式中 D_{1n} 和 D_{2n} 分别为电位移 D_1 和 D_2 在分界面上的法线分量, σ 为分界面上自由电荷面密度, 当 $\sigma=0$ 时, 有

$$D_{1n} = D_{2n} \quad (1-126)$$

上式表明, 当分界面上不存在自由电荷时, 电位移垂直于分界面的法线分量必须连续。

若介质 1 和介质 2 的介电常数及相对介电常数分别为 ϵ_1 、 ϵ_{r1} 、 ϵ_2 、 ϵ_{r2} , 根据式(1-121)有

$$D_{1n} = \epsilon_1 E_{1n} = \epsilon_0 \epsilon_{r1} E_{1n} \quad (1-127)$$

$$D_{2n} = \epsilon_2 E_{2n} = \epsilon_0 \epsilon_{r2} E_{2n} \quad (1-128)$$

式中 E_{1n} 和 E_{2n} 分别为电场强度 E_1 和 E_2 的法线分量。由上式可得

$$E_{1n}/E_{2n} = \epsilon_{r2}/\epsilon_{r1} \quad (1-129)$$

上式表明, 在两种介质的分界面上, 电场强度的法线分量不连续, 与其介电常数成反比。

由图 1-18 可见, 在电介质 1 中, 电场强度 E_1 与分界面的法线成 α_1 角进入介质 2, α_1 可视为入射角; 在介质 2 中 E_2 与

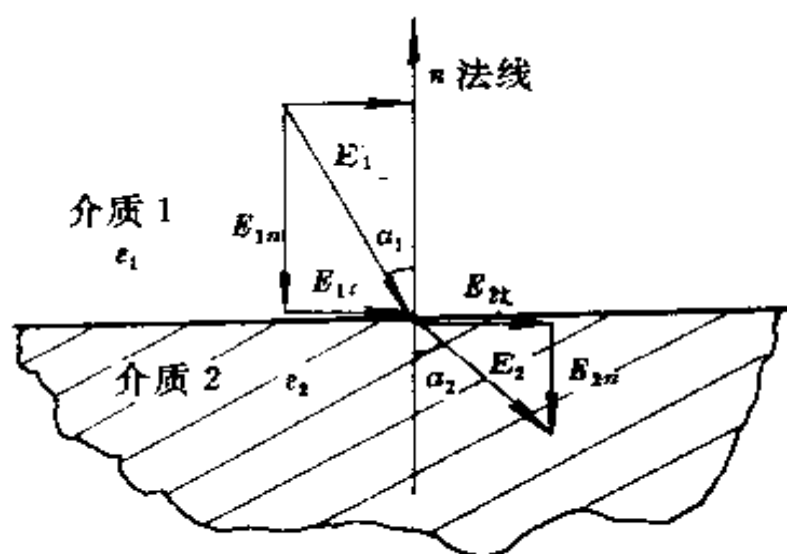


图 1-18 两种电介质分界面上场量的关系

分界面的法线成 α_2 角, α_2 可视为折射角, 根据式(1-126)有

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{r1} E_1 \cos \alpha_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_{r2} E_2 \cos \alpha_2 \quad (1-130)$$

据式(1-124)有

$$E_1 \sin \alpha_1 = E_2 \sin \alpha_2 \quad (1-131)$$

由以上两式可得

$$\operatorname{tg} \alpha_1 / \operatorname{tg} \alpha_2 = \varepsilon_{r1} / \varepsilon_{r2} \quad (1-132)$$

上式为复合电介质中静电场的基本关系。

两种电介质分界面上的边界条件还可以用电位 φ 来表示。在静电场中, 场量是有限值, 因此在分界面上电位必须是连续的, 即

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad (1-133)$$

其中 φ_1 和 φ_2 分别表示分界面两侧介质 1 和介质 2 的电位。考虑到以下关系式

$$E_n = -\partial \varphi / \partial n \quad (1-134)$$

$$D_n = -\varepsilon_0 \varepsilon_r (\partial \varphi / \partial n) \quad (1-135)$$

根据分界面上的电位移法线分量连续的条件可得

$$\varepsilon_{r1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} = \varepsilon_{r2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} \quad (1-136)$$

这也是复合介质中静电场基本关系的另一种表示方法。

(2) 导体与电介质分界面上的边界条件

在静电场中, 导体内的电场强度为零。根据 $E = -\nabla \varphi$, 导体的电位为一常量, 因此导体内部和表面是一个等位体, 导体表面任何一点的电场强度方向与导体表面垂直, 显然, 带电导体的电荷分布在导体表面。根据以上情况, 在导体(设为第一种物质)与电介质(设为第二种物质)分界面上的边界条件为

$$E_{1t} = E_{2t} = 0 \quad (1-137)$$

$$D_{1t} = D_{2t} = 0 \quad (1-138)$$

$$E_{1n} = 0 \quad D_{1n} = 0 \quad (1-139)$$

$$E_{2n} = \sigma/\epsilon \quad D_{2n} = \sigma \quad (1-140)$$

式(1-140)如用电位表示则为

$$\varphi_1 = \varphi_2, \quad \epsilon \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} = -\sigma \quad (1-141)$$

6. 复合电介质中的电场

(1) 无限均匀媒质中的介质球

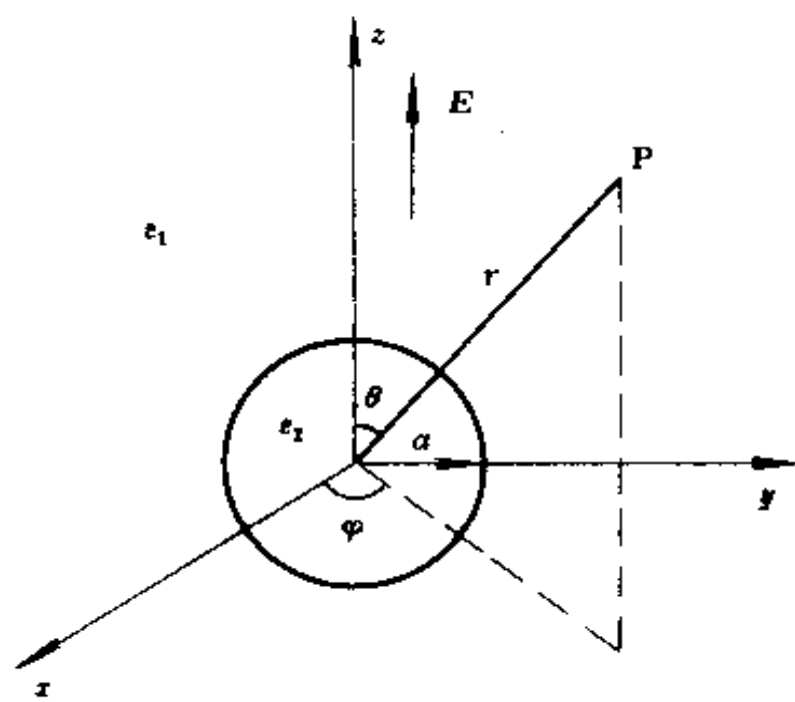


图 1-19 电介质中不同介电常数的介质球
及所取球坐标系

设有一个介电常数为 ϵ_1 的无限大的均匀电介质(称为第一种电介质), 介质中电场分布均匀, 电场强度为 E 。若在此介质中镶嵌一个介电常数为 ϵ_2 , 半径为 a 的电介质圆球(称为第二种电介质), 求球内外电场分布。

解: 球内外无空间电荷存在, 因此球内外任何一点电位都满足拉普拉斯方程: $\nabla^2 \varphi = 0$ 。我们采用球坐标系 (r, θ, φ) 来解方程。由图 1-19 可见, 取介质球心为原点, z 轴方向与 E 方向平行, 这样电

场分布对 z 轴对称, 因此与 φ 无关。根据式(1-50)拉普拉斯方程可写为

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right] \varphi = 0 \quad (1-142)$$

上列方程的通解可表示为

$$\varphi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(A_n r^n + \frac{B_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta) \quad (1-143a)$$

$$\varphi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left(C_n r^n + \frac{D_n}{r^{n+1}} \right) P_n(\cos \theta) \quad (1-143b)$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别是球外介质和球内介质中的电位函数 $P_n(\cos \theta)$ 为勒让德多项式, A_n, B_n, C_n, D_n 则为待定系数。

以上各待定系数可按下列分界面上的边界条件确定:

① 远离原点的电场不受引入介质球的影响仍然等于 E , 即

$$\varphi_1 |_{r \rightarrow \infty} = -Ez = -Er \cos \theta \quad (1)$$

② 在两种介质的分界面上电位必须连续, 即

$$\varphi_1 |_{r=a} = \varphi_2 |_{r=a} \quad (2)$$

③ 两介质分界面上不存在自由电荷时, 电位移垂直于分界面上的法线分量必须连续, 即

$$\epsilon_1 \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon_2 \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \right)_{r=a} \quad (3)$$

④ 在球心 ($r=0$) 处 φ_2 是有限值。 (4)

按照边界条件①和勒让德多项式线性独立的性质, 除 A_1 以外, 所有其它的 A_n 系数都是零, 并且有 $A_1 = -E$ 。根据边界条件④, 所有的 D_n 系数为零。这样式(1-143)就可写为

$$\varphi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{r^{n+1}} P_n(\cos \theta) - Er \cos \theta \quad (1-144a)$$

$$\varphi_2 = \sum_{n=0}^{\infty} C_n r^n P_n(\cos\theta) \quad (1-144b)$$

对以上两式再分别应用边界条件②和③,则对任何 $n \neq 1$ 的正整数(包括零)分别有

$$\frac{B_n}{a^{n+1}} = C_n a^n \quad (1-145)$$

$$-\varepsilon_1(n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} = \varepsilon_2 n C_n a^{n-1} \quad (1-146)$$

解以上联立方程可得

$$B_n = 0 \quad C_n = 0$$

当 $n=1$ 时有

$$\begin{aligned} \frac{B_1}{a^2} - Ea &= C_1 a \\ \varepsilon_1 \left(\frac{2B_1}{a^3} + E \right) &= -C_1 \varepsilon_2 \end{aligned} \quad (1-147)$$

解此联立方程得

$$B_1 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} a^3 E \quad (1-148)$$

$$C_1 = -\frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E \quad (1-149)$$

将以上所得关系代入式(1-144)则得

$$\varphi_1 = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{a^3}{r^3} - 1 \right) Ez \quad (1-150a)$$

$$\varphi_2 = -\frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} Ez \quad (1-150b)$$

介质球内的电场强度 E_2 可由式(1-150b)得出

$$E_2 = -\frac{\partial \varphi_2}{\partial z} = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} E \quad (1-151)$$

上式表明介质球内的电场是均匀电场,并与 E 的方向一致。

(2) 电介质中空球腔内中心偶极子的电场

设有一介电常数为 ϵ 的无限大均匀电介质,在此介质中有一个半径为 a 的真空小球腔,若在该球腔中心有一个偶极子,其偶极矩为 μ ,求其电场分布。

解:球内外无空间电荷存在,其电场分布满足拉普拉斯方程。选用球坐标,以球腔中心为原点,并取 z 轴与 μ 的方向一致,因此电场分布对 z 轴对称,而与 φ 无关。这时其拉普拉斯方程与式(1-142)完全一致,方程的解也具有与式(1-143)相同的形式,但必须满足以下边界条件:

①离球腔中心无限远处偶极矩的作用可以忽略不计,即

$$\varphi_1|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (1)$$

其中 φ_1 表示电介质中的电位

②球腔表面电位必须连续,即

$$\varphi_1|_{r=a} = \varphi_2|_{r=a} \quad (2)$$

其中 φ_2 为真空球腔内的电位

③电位移垂直球腔表面分量必须连续,即

$$\epsilon \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \right)_{r=a} = \epsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \right)_{r=a} \quad (3)$$

④当球面半径无限增大时,即偶极子处于无限大的真空中时,根据式(1-60)有

$$\varphi_2|_{a \rightarrow \infty} = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} \quad (4)$$

现在根据以上四个边界条件确定式(1-143) A_n 、 B_n 、 C_n 、 D_n 四个待定系数。将边界条件①和勒让德多项式线性独立的性质用于式(1-143a),可得 $A_n = 0$,因此有

$$\varphi_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{B_n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (1-152)$$

将边界条件②和③用于式(1-152)和式(1-143b)可得

$$\begin{aligned} \frac{B_n}{a^{n+1}} &= C_n a^n + \frac{D_n}{a^{n+1}} \\ -\epsilon_r(n+1) \frac{B_n}{a^{n+2}} &= C_n n a^{n-1} - (n+1) \frac{D_n}{a^{n+2}} \end{aligned} \quad (1-153)$$

解以上联立方程可得

$$C_n = - \frac{(\epsilon_r - 1)(n+1)}{n\epsilon_r + \epsilon_r + 1} \frac{1}{a^{2n+1}} D_n \quad (1-154)$$

$$B_n = \frac{2n+1}{n\epsilon_r + \epsilon_r + 1} D_n \quad (1-155)$$

将式(1-154)代入式(1-143b)并根据边界条件④有

$$\varphi_2|_{r \rightarrow \infty} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{D_n}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) = \frac{\mu \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-156)$$

由上式得

$$\begin{aligned} n=1, \quad D_1 &= \mu/4\pi\epsilon_0 \\ n \neq 1, \quad D_n &= 0 \end{aligned}$$

将以上关系式代入式(1-154)和式(1-155)可得

$$\text{当 } n=1 \text{ 时, } B_1 = \frac{3}{2\epsilon_r + 1} \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \quad (1-157)$$

$$C_1 = - \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \frac{1}{a^3} \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \quad (1-158)$$

当 $n \neq 1$ 时, $B_n = 0, C_n = 0$

将以上所得待定系数 B_n 、 C_n 和 D_n 代入式(1-152)和式(1-143b)则得

$$\varphi_1 = \frac{3\mu \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2 (2\epsilon_r + 1)} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r^3} - \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)r^3} \right] \mu z \quad (1-159)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r^3} - \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)a^3} \right] \mu z \quad (1-160)$$

由上式可得真空球腔内电场强度 E_2 为

$$E_2 = -\text{grad}\varphi_2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu \cdot r^0}{r^3} r^0 - \frac{\mu}{r^3} + \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \frac{1}{a^3} \mu \right] \quad (1-161)$$

真空球腔内的电场 E_2 可以分成以下两个部分：

$$E_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3\mu \cdot r^0}{r^3} r^0 - \frac{\mu}{r^3} \right) \quad (1-162)$$

$$E_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \frac{\mu}{a^3} \right] \quad (1-163)$$

将式(1-162)与式(1-62)比较可以看出 E_s 是球腔中心偶极子在球腔内建立的电场, E_r 则是电介质与球腔界面上的极化电荷在球腔内建立的电场。

7. 电介质极化的宏观参数与微观参数

以上讨论指出,从宏观介电行为来看,电介质与真空的唯一区别是它的介电常数比真空大,是真空的 ϵ_r 倍。这相当于把电介质看成是连续均匀的一片,这个“形象”实际上是不确切的。电介质实际上是不连续不均匀的,它是由原子、分子或离子等微粒所组成的。因此从微观上来看,极化强度 P 应定义如下:极化强度是电介质单位体积中所有极化粒子偶极矩的向量和。若单位体积中有 n_0 个极化粒子,各个极化粒子偶极

矩的平均值为 μ , 则有

$$P = n_0 \cdot \mu \quad (1-164)$$

对于线性极化, μ 与电场强度成正比, 有

$$\mu = \alpha E_s \quad (1-165)$$

式中 E_s 是作用在各原子、分子或离子等微粒上的局域电场, 称为有效电场; α 为比例系数, 称为原子、分子或离子的极化率, 其单位为法·米²(F·m²), α 是表征电介质各种微粒极化性质的微观极化参数。

将式(1-165)代入式(1-164)有

$$P = n_0 \alpha E_s \quad (1-166)$$

注意到 $P = \chi \epsilon_0 E$, 其中 E 为介质中的宏观平均电场, 可得

$$P = \chi \epsilon_0 E = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E = n_0 \alpha E_s \quad (1-167)$$

或者

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n_0 \alpha E_s}{\epsilon_0 E} \quad (1-168)$$

以上两式表示了电介质中与极化有关的宏观参数(χ 、 ϵ_r 、 E)与微观参数(α 、 n_0 、 E_s)之间的关系。

§ 1.4 洛伦兹(Lorentz)有效 电场与克劳休斯-莫索缔 (Clausius-Mossotti)方程

1. 洛伦兹有效电场

有效电场不同于宏观平均电场, 是作用在微观粒子上的局域电场。作用在某一被考察原子、分子或离子上的有效电场可以看成是自由电荷和除该粒子以外的所有其它极化粒子在

被考察粒子上建立的电场。要直接计算所有其它极化粒子对被考察粒子的作用是很困难的,为此,很多学者提出了各种计算模型。本书将讨论两种常用的模型,这里首先讨论洛伦兹模型对有效电场的计算。

图 1-20(a)给出了洛伦兹有效电场计算模型。这个模型可表述如下:在均匀电场 E 作用下,电介质均匀极化,极化强度为 P 。设电介质中某一被考虑粒子所在点为 O ,以 O 为中心想象作一个半径为 a 的圆球。作这个想象圆球的目的是:试图把球内外介质对球心被考察粒子的作用按不同方式进行处理。洛伦兹把离被考察离子很远的球外电介质作宏观处理。换句话说,就是把球外的电介质看成是介电常数为 ϵ 的连续均匀媒质。这样一来,有效电场所要计算的其它极化粒子的作用,就从整个电介质的范围缩小到球内的极化粒子上了。为达到以上目的,所作圆球的半径 a ,一方面,在微观尺度上要求尽量大,比粒子间距离大得多,以使球外介质的作用可以用宏观方法予以处理;另一方面,在宏观上要足够小,比两极板间的距离要小得多,以使球内介质的不连续不均匀性对球外电介质中的电场分布不至发生影响。这个想象的电介质圆球常被称为洛伦兹球,这就是洛伦兹计算模型。

按照以上模型,应用叠加原理,作用于球心被考察粒子上的电场强度 E_e 由以下几个分量组成(见图 1-20(b))

$$E_e = E_0 + E_1 + E_2 \quad (1-169)$$

式中: E_0 为极板上自由电荷所产生的电场强度;

E_1 为球外极化电介质所产生的电场强度;

E_2 球内极化粒子所产生的电场强度。

极板上自由电荷在真空中所产生的电场强度 E_0 ,根据式

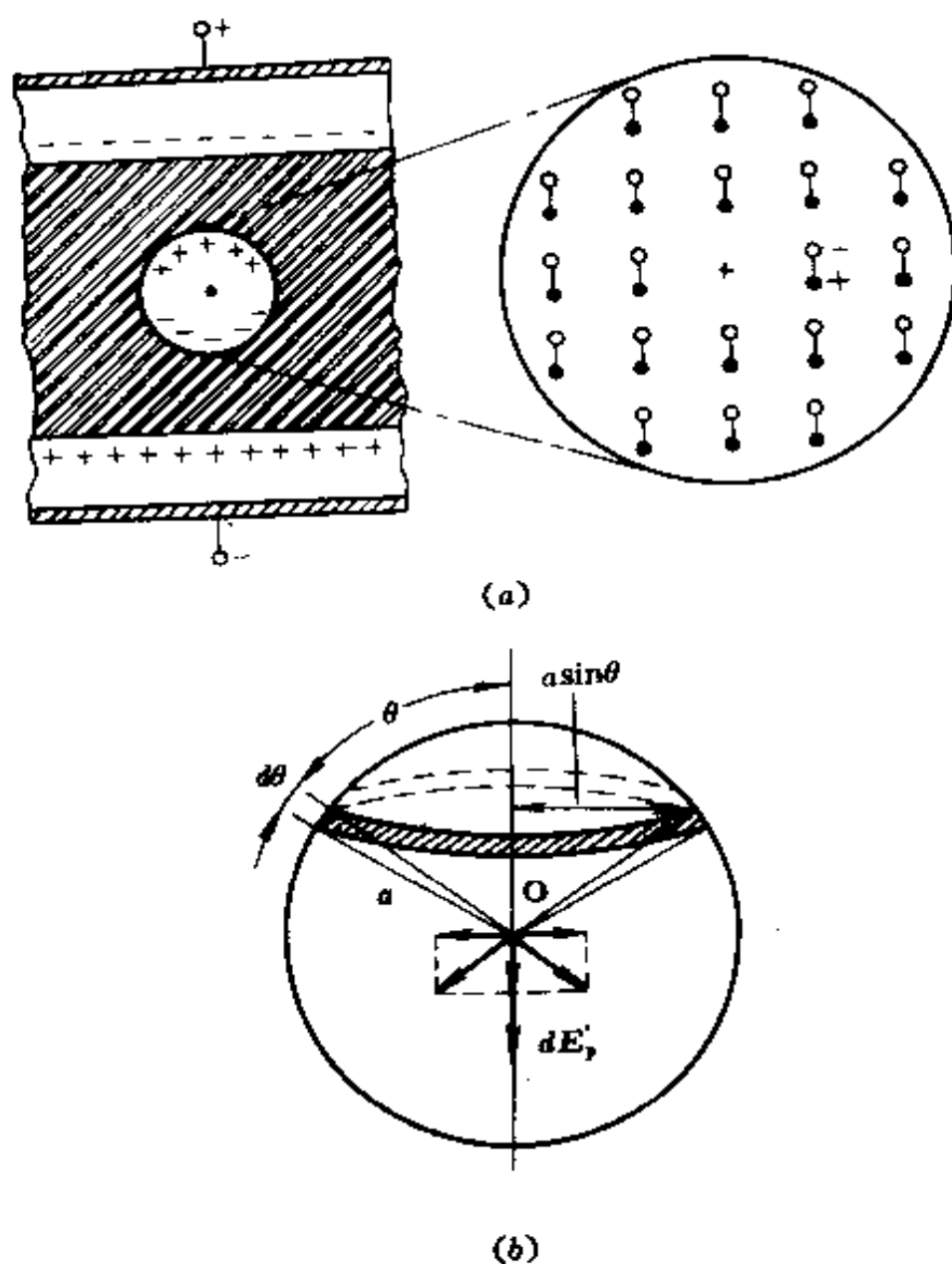


图 1-20 洛伦兹有效电场计算模型

(1-39)真空中的高斯定理可计算如下：

$$E_0 = \frac{q/A}{\epsilon_0} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = \frac{D}{\epsilon_0}$$

式中 q 为极板上自由电荷的电量, A 为极板面积, $\sigma = q/A$ 则为自由电荷面密度。

由图 1-20(a)可见,球外极化电介质在球心所产生的电场强度 E_1 包括两项:一项为电介质与极板界面上极化电荷在真空中所产生的电场强度 E_p ,按照式(1-100)有

$$E_p = -P/\epsilon_0$$

另一项则为洛伦兹球表面极化电荷在真空中所建立的电场强度 E'_p 。因此有

$$E_1 = E_p + E'_p \quad (1-170)$$

洛伦兹球内外为同一电介质,为什么在该球表面上会出现感生极化电荷呢?这是不难理解的。洛伦兹模型把球外的电介质看成是介电常数为 ϵ 的连续均匀媒质,而把球内电介质看成是充有很多极化粒子的真空。这样洛伦兹球面就相当于媒质与真空的界面。于是在这个界面上就有感生极化电荷。根据模型假设,球外仍保持均匀电场 E 不变,因此球面上的极化强度也仍为 P 。这样球面上某处极化电荷密度 σ'_p 根据式(1-95)就为

$$\sigma'_p = P_n = P \cos \theta$$

式中 θ 是 P 与该处面元外法线方向的夹角。

球面极化电荷在球心 O 处所形成的电场可以按以下方法进行计算:由图 1-20(b)可见,在垂直于电场方向,把球面分成无数个无限小的球环,球环半径为 $a \sin \theta$,宽为 $a d\theta$,这样球环表面积则为 $2\pi a^2 \sin \theta d\theta$,于是可得球环表面上极化电荷 dq'_p 是

$$dq'_p = (2\pi a^2 \sin \theta d\theta) P \cos \theta \quad (1-171)$$

dq'_p 在球心 O 处所形成的平行于 E 方向的电场强度分量 $dE'_{p//}$ 为

$$dE'_{r//} = \frac{dq'_{\perp}}{4\pi\epsilon_0 a^2} \cos\theta = \frac{P \sin\theta \cos^2\theta}{2\epsilon_0} d\theta \quad (1-172)$$

整个球面上的极化电荷在球心 O 处所形成的平行于 E 方向的电场强度分量 $E'_{r//}$ 则为

$$E'_{r//} = \int_{\text{球面}} dE'_{r//} = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (1-173)$$

由于所取球环在整个球面上具有对称性,球面极化电荷所形成的垂直于 E 方向的电场强度分量为零,因此有

$$E'_r = E'_{r//} = P/3\epsilon_0 \quad (1-174)$$

由式可见,洛伦兹球面上的极化电荷在球心 O 处的电场与电介质球内的退极化电场(见图 1-16)大小相等方向相反。将式(1-174)代入式(1-170)可得

$$E_1 = E_p + E'_r = -\frac{P}{\epsilon_0} + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (1-175)$$

球内极化粒子作用在球心被考察粒子上的电场 E_2 则不能一概而论。它主要取决于电介质的组成和结构。但遗憾的是鉴于物质微观结构的复杂性,虽然洛伦兹模型已把求解其它极化粒子的作用缩小到尽可能小的范围,但仍旧难于直接计算,因此除了 $E_2 \approx 0$ 或 $E_2 = 0$ 的特例以外,其它电介质的 E_2 ,还难以进行计算。

现在设 $E_2 = 0$,并将式(1-175)代入式(1-169)可得

$$E_s = E_0 - P/\epsilon_0 + P/3\epsilon_0 \quad (1-176)$$

可以看出,式(1-176)前面两项的和就是电介质中的宏观平均电场 E ,将式(1-167)代入,则上式可表示为

$$E_s = E + P/3\epsilon_0 = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (1-177)$$

这就是洛伦兹有效电场。由式可见,洛伦兹电场是由宏观平均电场和洛伦兹球面上极化电荷电场两部分叠加而成的。由于电介质相对介电常数恒大于 1,因此洛伦兹有效电场总是大于宏观平均电场。

洛伦兹有效电场也可以从宏观上通过电介质圆球退极化电场求得。洛伦兹模型也相当于在电场强度为 E ,极化强度为 P 的电介质中取出一个圆球,该球以被考察的粒子为球心,以 a 为半径。圆球取出以后,在电介质中留下一个真空球腔,设球腔内电场强度为 E_s ;所取出的电介质球内退极化电场强度 E_d 为

$$E_d = E_p = -P/3\epsilon_0 \quad (1-178)$$

这样,球腔中的电场与所取出的介质球内的退极化电场相叠加就是未取圆球时电介质中的宏观平均电场,即

$$E_s + E_p = E \quad (1-179)$$

由此得

$$E_s = E - E_p = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r + 2}{3}E$$

这就是洛伦兹有效电场。

以上讨论表明,洛伦兹有效电场仅适用于 E_2 趋于零或等于零的电介质。即极化粒子之间的相互作用可以忽略不计或相互抵消的电介质。通常认为适用于洛伦兹电场的电介质有:气体、非极性电介质、结构高度对称的立方晶体等。对于极性液体和固体电介质,由于偶极分子间相互作用较强,洛伦兹有效电场就不再适用了。

2. 克劳休斯-莫索缔方程

将式(1-177)代入式(1-167)可得

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} \quad (1-180)$$

上式称为克劳休斯-莫索缔方程,简称克-莫方程。这是在采用洛伦兹有效电场的情况下,联系电介质极化宏观与微观参数的一个关系式。

克-莫方程右端 n_0 是电介质单位体积内的极化粒子数。如果我们以摩尔体积 M/ρ (其中 M 和 ρ 分别为电介质的摩尔质量和密度)来代替单位体积,则

$$(M/\rho)n_0 = N_0 = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol} \quad (1-181)$$

这就是阿佛加德罗常数。将 N_0 代替 n_0 则式(1-180)可写为

$$[P] = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_0 \alpha}{3\epsilon_0} \quad (1-182)$$

上式中 $[P]$ 称为摩尔极化。由式右端可见,对于一定的电介质,当极化率 α 有确定的值,并且与密度 ρ 无关时, $[P]$ 为一常数。左端式表明,当 $[P]$ 为常数时, $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$ 与密度成正比。通常介电常数 ϵ_r 随着电介质密度 ρ 的增大而增大。其物理意义也是容易理解的,因为随着电介质密度 ρ 增加,单位体积内极化粒子数 n_0 增多,所以 ϵ_r 增大。

表 1-2 列出了氢气在各个不同大气压下,相对介电常数 ϵ_r 的测量数据,这时 ϵ_r 从 1.002 增至 1.17;在相应大气压下的气体密度也从 0.4×10^6 增至 $26.8 \times 10^6 \text{kg/m}^3$ 。表中列出了由测量数据按式(1-182)计算而得的摩尔极化 $[P]$ 。由表可见,无论在中气压或在高气压下,在误差允许范围内 $[P]$ 都是一个常数。这表明克-莫方程对于至少是中压气体与实验结果十分吻合。

表 1-2 氢气的极化参数(99.93℃)

p (atm)	ρ (10^3 kg/m^3)	ϵ_r	$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho}$
13.56	0.439	1.00266	4.036
46.46	1.482	1.00898	4.028
88.06	2.751	1.01670	4.024
141.47	4.305	1.02628	4.034
221.39	6.484	1.03966	4.024
478.76	12.496	1.07750	4.030
926.10	20.374	1.12840	4.028
1229.25	24.504	1.15620	4.038
1425.36	26.833	1.17232	4.050

显然,克-莫方程的应用范围应限制在洛伦兹有效电场的适用范围内。但是在高频交变电场作用下,克-莫方程也可用于极性电介质。这将在下一章中进行讨论。

在光频范围内,电介质的介电常数 ϵ_r 可用折射率 n 来表示。根据电磁波理论,电磁波(包括光波)在电介质中的传播速度 v 为

$$v = c / \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \quad (1-183)$$

式中 c 为电磁波在真空中的传播速度,即光速。 μ_r 为电介质的相对导磁率,对于非磁性媒质, $\mu_r = 1$ 。因子 $\sqrt{\mu_r \epsilon_r}$ 称为折射率,以 n 表示,即

$$n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \simeq \sqrt{\epsilon_r} \quad (1-184)$$

因此有

$$\epsilon_r = n^2 \quad (1-185)$$

即电介质的介电常数等于折射率的平方。在光频范围内,电介质的介电常数 ϵ_r 等于光频介电常数 ϵ_∞ ,粒子的极化率 α 等于电子位移极化率 α_e ,即

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty, \alpha = \alpha_e$$

于是式(1-185)可写为

$$\epsilon_{\infty} = n^2 \quad (1-186)$$

将以上各式代入式(1-180)克-莫方程变为

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_0 \alpha_p}{3\epsilon_0} \quad (1-187)$$

上式也称为洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)方程。

§ 1.5 昂沙格(Onsager)有效电场

来自洛伦兹有效电场的克-莫方程不适用于极性电介质,经各种修正以后的方程仍不适用。本节将介绍可用于极性液体电介质的昂沙格有效电场。

昂沙格有效电场是按照贝尔(Bell)有效电场计算模型进行计算的,贝尔模型可描述如下:若在一介电常数为 ϵ 的连续均匀的极性电介质中,有某一个被考察的偶极分子 M , 它的固有偶极矩为 μ_0 。设电介质中宏观平均电场强度为 E , 为了考虑所有其它极化分子对 M 的作用, 贝尔把该分子从电介质中挖出来, 用一个以 M 为中心, a 为半径, 在中心有一个点偶极子的真空球腔来代替这个分子。中心偶极子的偶极矩为 μ_0 , 而且是可以极化的。以上就是贝尔模型。 a 的选取对于有效电场的计算结果是有影响的, 贝尔把 a 取为分子半径。昂沙格则采用以下关系:

$$n_0 \left(\frac{4\pi}{3} a^3 \right) = 1 \quad (1-188)$$

其中 n_0 为单位体积的分子数, 这种模型便被称为昂沙格分子模型。

按照昂沙格分子模型,形成球腔中电场分布的场源有宏观平均电场 E 和中心点偶极子 μ_0 。据此,作用在被考察分子上的电场 E_c 有以下两部分:

(1) 空腔电场 E_c 。

根据场源线性独立的原则,设想从球腔中把偶极子拿走,宏观平均电场 E 在空腔中形成的电场分布称为空腔电场,以 E_c 表示,如图 1-21(a) 所示。 E_c 可按式(1-151)进行计算。这时

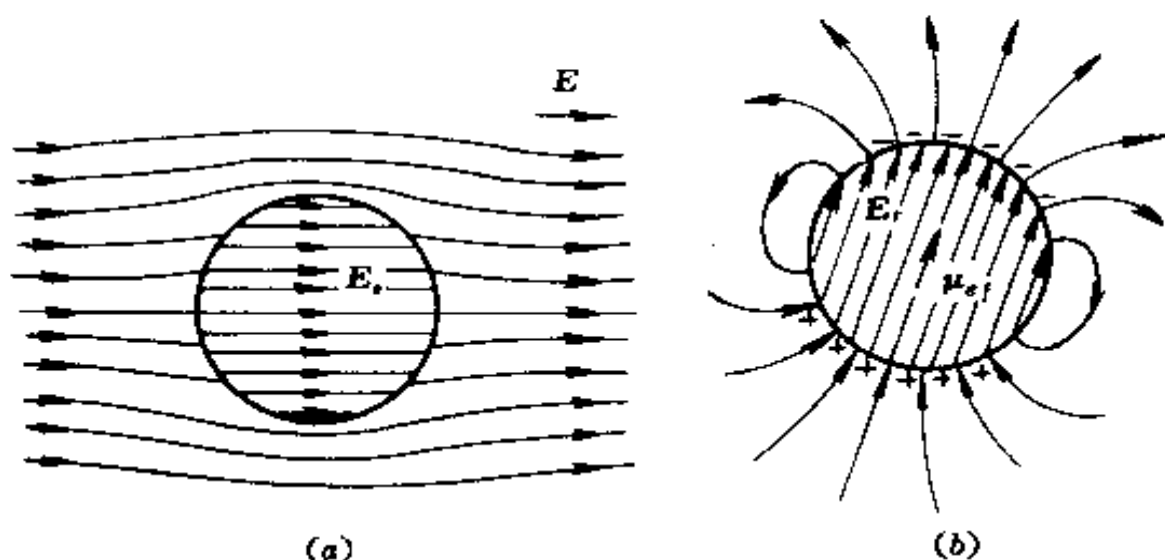


图 1-21 昂沙格分子模型

(a) 空腔电场 E_c ; (b) 反作用电场 E_r

公式中的 $\epsilon_1 = \epsilon$, $\epsilon_2 = \epsilon_0$, 因此有

$$E_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_0} E = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} E \quad (1-189a)$$

其中 $3\epsilon_r/(2\epsilon_r + 1)$ 为一常数。由式可见, E_c 与 E 成正比并与 E 同向, 并且空腔中的电场 E_c 是均匀电场。为运算方便起见, 令

$$\frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} \equiv g \quad (1-190)$$

因此

$$E_c = gE \quad (1-189b)$$

(2)反作用电场 E_r

同样,按照场源线性独立的原则,让我们来考察中心偶极子 μ_0 在球腔中形成的电场。根据 § 1.3.6 分析可知,这时球腔中的电场有两部分: E_s 和 E_r , 分别用式 (1-162) 和式 (1-163) 表示。

E_s 是中心偶极子在球腔中建立的偶极子电场,前面讨论中已指出,由被考察分子本身所建立的电场不包含有效电场中,因此 E_s 不是有效电场的分量。

式 (1-163) 表明 E_r 为

$$E_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \mu \quad (1-191)$$

E_r 是电介质与球腔界面上的极化电荷在空腔内建立的电场,如图 1-21(b) 所示。这个电场的形成过程可描述如下:球腔中心偶极子在球外建立的电场,使球外电介质极化,因此在电介质与球腔界面感生极化电荷。该极化电荷又反过来在球腔内形成电场,因此 E_r 被称为反作用电场。由上式可见,因子 $[2(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)4\pi\epsilon_0 a^3]$ 是一个常数,因此 E_r 与 μ 成正比,并与 μ 同向,且 E_r 在球腔内也是均匀的。为运算方便起见,令

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0 a^3} \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \equiv f \quad (1-192)$$

$$E_r = f\mu_{ef} \quad (1-193)$$

应该指出,式 (1-193) 中的 μ_{ef} 不是分子的固有偶极矩 μ_0 。其原由可说明如下,反作用电场 E_r 作用在被考察分子上,使它极化,若被考察分子的电子位移极化率为 α_e , 则感生偶极矩

μ' 为

$$\mu' = \alpha_e E_r \quad (1-194)$$

这样中心偶极矩就不再是 μ_0 , 而是 μ_0 与 μ' 的叠加, 即

$$\mu_{ef} = \mu_0 + \mu' = \mu_0 + \alpha_e E_r \quad (1-195)$$

可以证明, μ' 与 μ_0 同向, 因此反作用电场只能使固有偶极矩 μ_0 增大而不能使它转向。将式(1-193)代入上式有

$$\mu_{ef} = \mu_0 + \alpha_e f \mu_{ef} \quad (1-196)$$

对上式稍加整理可得

$$\mu_{ef} = \frac{\mu_0}{1 - \alpha_e f} \quad (1-197)$$

μ 被称为有效固有偶极矩。

将式(1-197)代入式(1-193)可得反作用电场为

$$E_r = \frac{f}{1 - \alpha_e f} \mu_0 \quad (1-198)$$

由式(1-189 a)或式(1-189 b)所示的空腔电场 E_e 和式(1-191)或式(1-198)所示的反作用电场 E_r 的叠加就可得到昂沙格有效电场 E_e 。

$$\begin{aligned} E_e &= E_0 + E_r = \frac{3\epsilon_r}{2\epsilon_r + 1} E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a^3} \frac{2(\epsilon_r - 1)}{2\epsilon_r + 1} \mu \\ &= gE + \frac{f}{1 - \alpha_e f} \mu_0 \end{aligned} \quad (1-199)$$

以上分析表明, 昂沙格分子模型是用被考察偶极分子的反作用电场对该分子的作用, 来表征周围电介质对被考察分子的影响, 这时把周围电介质作宏观处理, 看成是介电常数为 ϵ 的连续均匀媒质。这样处理, 比洛伦兹模型前进了一步, 原因在于这个模型考虑了被考察分子邻近电介质的作用。尽管这是最重要的相互影响, 但昂沙格模型没有从电介质的微观

结构来考虑邻近电介质的作用,而只采用了过于简化的处理,有关昂沙格模型与实验结果的比较将在以后章节中进行讨论。

昂沙格有效电场也适用于非极性电介质,可以证明,这一模型实际上也概括了洛伦兹有效电场。

§ 1.6 电子弹性位移极化

电介质的极化现象归根到底是电介质中的微观荷电粒子,在电场作用下,电荷分布发生变化而导致的一种宏观统计平均效应。按照微观机制,电介质的极化可以分成两大类型,弹性位移极化和弛豫极化。

弹性位移极化包括电子弹性位移极化和离子弹性位移极化两类。

电子弹性位移极化通常简称电子位移极化。电介质中原子、分子、离子等任何粒子在电场作用下都能感生一个沿电场方向的感应偶极矩。这是由于在电场作用下,粒子中的电子云相对于原子核发生位移而引起的。因此称为电子位移极化。在粒子中发生相对位移的电子主要是价电子,这是因为这些电子在轨道的最外层和次外层,离核最远,受核束缚最小的缘故。

电子位移极化对外场的响应时间也就是它建立或消失过程所需要的时间,是极短的,约在 10^{-14} — 10^{-16} s 范围。这个时间可与电子绕核运动的周期相比拟。这表明,如所加电场为交变电场,其频率即使高达光频,电子位移极化也来得及响应。因此电子位移极化又有光频极化之称。

在电场作用下,任何电介质都有电子位移极化发生。一个

原子、分子或离子的电子位移极化所产生的感应偶极矩 μ_e 根据式(1-165)可表示为

$$\mu_e = \alpha_e E_e \quad (1-200)$$

式中 E_e 是作用在极化粒子上的电场,即有效电场, α_e 是比例系数,称为原子、分子或离子的电子位移极化率。

电子位移极化强度 P_e 可表示为

$$P_e = n_0 \mu_e = n_0 \alpha_e E_e \quad (1-201)$$

α_e 是表征电介质电子位移极化的微观参数,与物质结构有关。以下我们将通过各种简化模型来讨论原子和不同类型分子的电子位移极化率。

1. 球状原子的电子位移极化率

这里通过三个简化模型进行讨论。

(1) 球状原子模型

由图 1-22(a)可见,这个模型把原子核看成是一个电量为 $+q$ 的点电荷,把核外总电量为 $-q$ 的所有电子看成是电荷均匀分布的球状电子云。其球心在原子核,半径为 a 。显然,球状原子的正负电荷重心重合,其固有偶极矩为零。

在电场作用下,电子云和原子核分别受到沿电场方向大小相等方向相反的电场力 F_1 和 F_2 的作用,并有

$$F = F_1 = -F_2 = -qE_e \quad (1-202)$$

在电场力 F 的作用下,使球状电子云相对于原子核移动一个微小的距离 x ,使原子达到了一个新的平衡状态,这样原子中就产生了感应偶极矩 μ_e 。

$$\mu_e = -qx = -qx x^\circ \quad (1-203)$$

式中 x° 为 x 方向的单位矢量,并有 $x = x x^\circ$ 。电子云相对于原子核位移而建立起感应偶极矩的现象就是电子位移极化。电

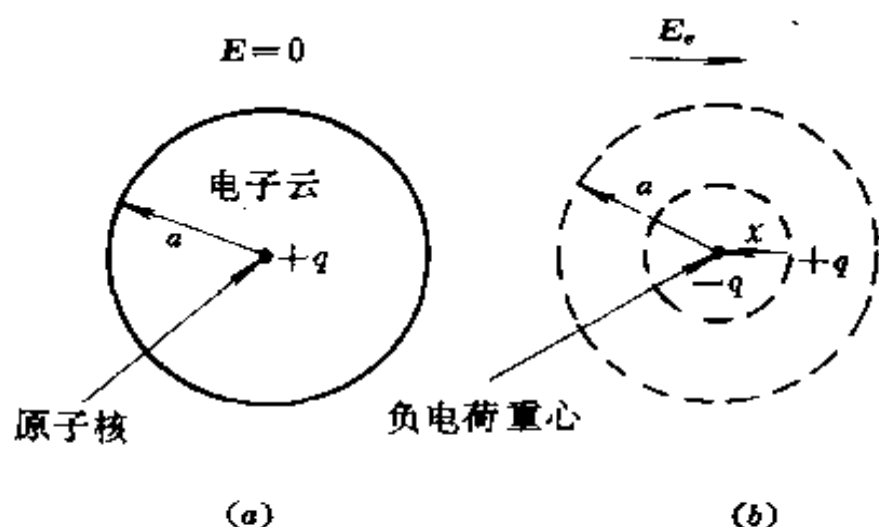


图 1-22 球状原子模型

场力通常不足以改变原子核的位置,也不足以改变电子云的形状。

下面我们来求原子的电子位移极化率。球状电子云在电场力 F 的作用下,一旦离开原来的平衡位置,立即就要受到原子核库仑引力 F' 的作用,直到两者达到平衡,即

$$F' = -F \quad (1-204)$$

这就是新的平衡状态。如果把电子云看成是集中在球心的负点电荷,由图 1-22(b)可见,则根据高斯定理可得,原子核对球中半径介于 a 与 x 之间那部分电子云的作用力为零,因为这时闭合面内所包围的电荷总量为零。在半径为 x 的小球内的电子云则受原子核库仑引力的作用,因此 F' 有

$$F' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(+q) \left[-q \frac{\frac{4\pi}{3}x^3}{\frac{4\pi}{3}a^3} \right]}{x^2} x^0 = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} x x^0 = -Kx \quad (1-205)$$

其中 $q^2/4\pi\epsilon_0 a^3 \equiv k$ 是一个常数。由式可见 F' 与位移量 x 成正比, 并与它的方向相反, 因此 F' 是一种弹性恢复力, 电子位移极化属于弹性位移极化。

将式(1-202)和式(1-205)代入式(1-204)可得球状电子云的位移量 $x = -qE_e/K$, 将其代入式(1-203)可得

$$\mu_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 E_e \quad (1-206)$$

其中 $4\pi\epsilon_0 a^3$ 为一常数, 由式可见, 电子位移极化感生偶极矩 μ_e 与电场强度 E_e 成正比并与它的方向一致。

将式(1-204)与式(1-200)比较即可以得到原子的电子位移极化率 α_e ,

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (1-207)$$

上式表明原子的电子位移极化率与原子半径的立方成正比。

以上分析也适用于离子的电子位移极化及其极化率。

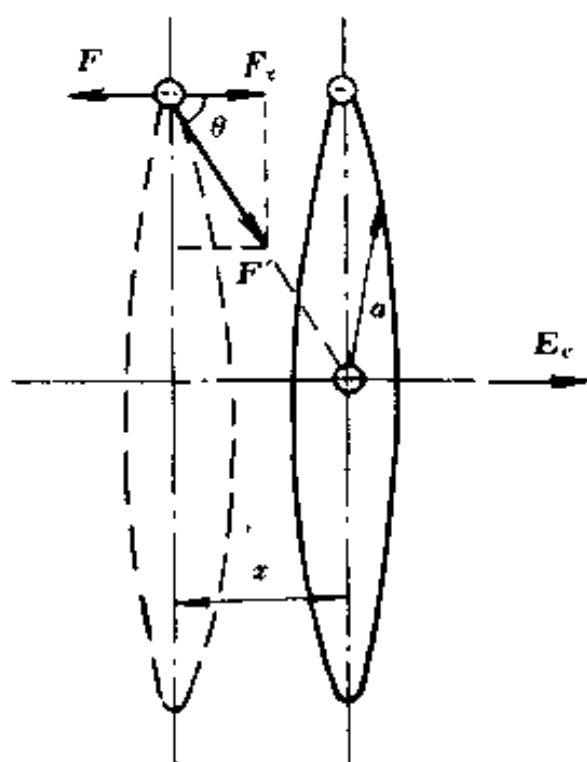


图 1-23 原子轨道模型

(2) 圆周轨道模型

为方便计, 本书仍以玻尔原子模型为基础进行处理。玻尔模型假设一个电子($-q$)围绕着原子核($+q$)在半径为 a 的圆周轨道上运行, 若对其施加一电场 E_e , 这时电子就受到一个电场力 $F = -qE_e$ 的作用, 如图 1-23 所示。若轨道平面垂直于电场 E_e , 这时电子轨道就在反电场方向移动一个微小的距离

x , 因此就在原子中形成感应偶极矩 μ_s

$$\mu_s = -qx = -qxx^0 \quad (1-208)$$

电子一旦离开它原来的平衡位置就要受到原子核库仑引力 F' 的作用, F' 在电场方向(x 轴)的分量 F'_x 可写为

$$F'_x = F' \cos\theta = - \left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(a^2 + x^2)} \right) \frac{x}{(a^2 + x^2)^{1/2}}$$

在电场作用下, 电子的位移量 x 通常远小于原子半径 a , 即 $x \ll a$, 这时上式可表示为

$$F'_x = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} x = -Kx \quad (1-209)$$

当原子达到新的平衡状态时, 有

$$F'_x = -F$$

由此可求得 $x = -qE_s/K$, 将它代入式(1-208)可得

$$\mu_s = 4\pi\epsilon_0 a^3 E_s \quad (1-210)$$

上式与式(1-205)球状原子模型所得结果完全一致。

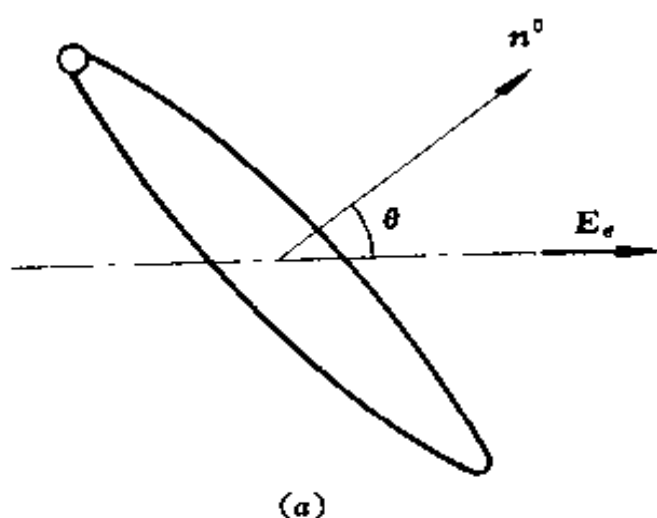
以上只讨论了单原子的情况, 这是最简单的一个特例。如果是同类原子的一个集合体, 则这些原子的电子轨道是随机取向的, 它们的轨道平面并不都垂直于电场方向。若某原子的电子轨道平面的法线 n° 与电场 E_s 成 θ 角(见 1-24(a)), 则电场 E_s 在 n° 方向的分量为 $E_s \cos\theta$, 这样该原子在 n° 方向的感生偶极矩 μ 为

$$\mu = \mu_s \cos\theta \quad (1-211)$$

则它在电场方向的感生偶极矩为

$$\mu_E = \mu \cos\theta = \mu_s \cos^2\theta \quad (1-212)$$

因此可以得到该原子集合体在电场方向的平均感生偶极矩 $\langle \mu_E \rangle$



$$\langle \mu_E \rangle = \mu_e \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (1-213)$$

其中 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 是各原子的感生偶极矩相对于电场方向取向角余弦平方的平均值。

若原子的电子轨道在空间是连续分布的, 并且电场强度较低, 极化没有达到饱和状态, 这时取向角 θ 在 $0 \sim 2\pi$ 范围内连续取值。由式 (1-212) 可见, 电子轨道平面取向角为 θ 的所有原子在电场方向的感应偶极矩相同, 它们的轨道平面法线形成了一个以 E_e 方向为轴线的圆锥面, 该锥面所张的空间角可用立体角^① Ω 来

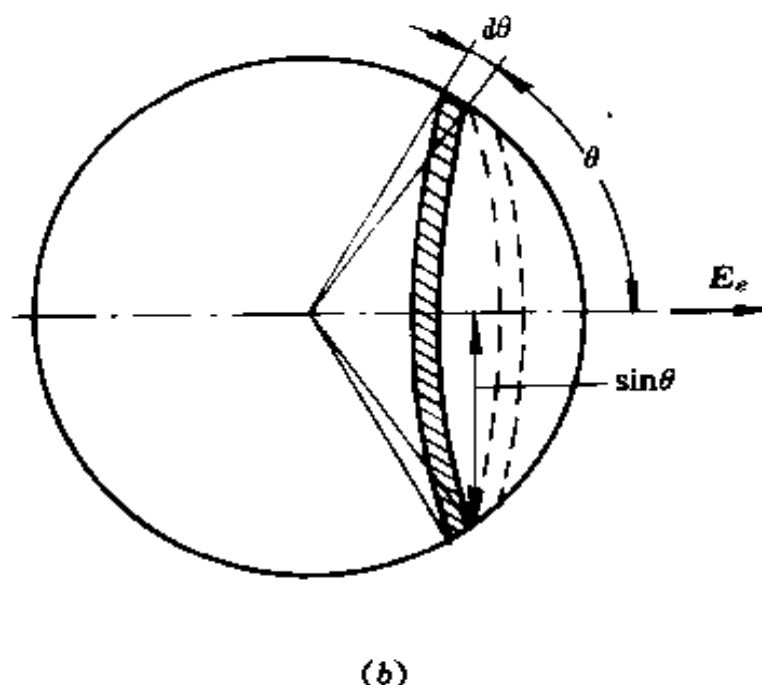


图 1-24 电子轨道在空间的取向

表示(见图 1-24(b))。同理, 取向角为 $\theta + d\theta$ 的所有原子在电场方向的感应偶极矩也相同, 这时所对应的立体角为 $\Omega + d\Omega$, 其中 $d\theta$ 和 $d\Omega$ 分别为角 θ 的增量及其所对应的立体角增量。

① 立体角——量度空间角的一种方式, 其值为空间角所切割的球面积 A 与球面半径平方 a^2 之比, 整个空间立体角为 4π 球面度(sr)

由图可见, $d\Omega$ 等于顶角对应于 θ 和 $\theta + d\theta$ 两锥体所截单位球上球环的面积, 有

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \quad (1-214)$$

因此原子集合体在电场方向的平均感生偶极矩 $\langle \mu_E \rangle$, 按式 (1-213) 可得

$$\langle \mu_E \rangle = \mu_e \frac{\int_0^{4\pi} \cos^2\theta d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega} \quad (1-215)$$

其中

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{4\pi} \cos^2\theta d\Omega}{\int_0^{4\pi} d\Omega} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3} \quad (1-216)$$

将式 (1-210) 和式 (1-216) 代入式 (1-215) 可得

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{1}{3} \mu_e = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 a^3 E_e = V \epsilon_0 E_e \quad (1-217)$$

式中 V 为原子的体积。由此可得

$$\alpha_e = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 a^3 = \epsilon_0 V \quad (1-218)$$

如果电场强度足够高, 足以使所有的电子的轨道平面都垂直于电场方向, 则有 $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$, 由此 $\alpha_e = 4\pi \epsilon_0 a^3$ 。

(3) 介质球模型

这一模型是把原子看成是半径 a , 介电常数为 ϵ 的介质球 (见图 1-25)。这样, 电介质就相当于许多介质球在真空中的聚集体。

在电场强度为 E_0 的真空中, 引入一个介质球。若该球的

半径为 a , 介电常数为 ϵ , 则球外电位, 可按照式(1-150a)求得。这时该式中的 $\epsilon_1 = \epsilon_0$, $\epsilon_2 = \epsilon$, 如果用 φ' 表示该式中的第一项, 则有

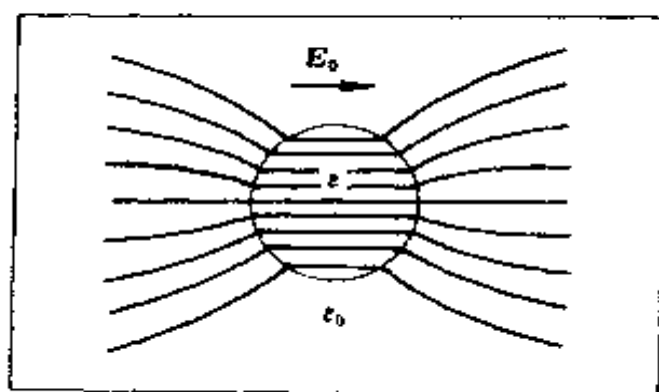


图 1-25 介质球模型

$$\begin{aligned}\varphi' &\equiv \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon} \\ &\times \frac{a^3}{r^2} E_0 \cos\theta\end{aligned}\quad (1-219)$$

这是在电场 E_0 作用下, 由于介质球极化, 球面极化电荷或者说球内感应

偶极矩在球外形成的电位。式中的第二项 $\varphi'' = -E_0 r \cos\theta$ 是真空中未置入介质球时的电位。已知一个位于原点的点偶极子电位为 $\mu \cos\theta / 4\pi\epsilon_0 r^2$, 如令

$$\varphi' \equiv \frac{\mu \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-220)$$

比较以上二式可得

$$\mu = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon} E_0 \quad (1-221)$$

以上分析表明, 从球外观察, 介质球的行为与球心处的一个点偶极子是等同的。式(1-221)所表示的正是这个偶极子的偶极矩。这个偶极矩也是介质球在电场 E_0 作用下的感应偶极矩。由此可以得到它的极化率 α_p 为

$$\alpha_p = 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon} \quad (1-222)$$

(4) 各模型的比较、检验与讨论

表 1-3 列出了上述三种模型的比较,其中 $V = 4\pi a^3/3$ 表示原子的体积。

以上三种模型推算结果一致表明,原子的电子位移极化率 α_e 与原子半径 a 的立方成正比。 a 的数量级为 10^{-10}m 。

表 1-3 球状原子极化率三种经典模型的比较

序号	模 型	条 件	$\alpha_e/\epsilon_0 V$
1	球状原子模型		3
2a	圆周轨道模型	轨道 $\perp E_e$	3
2b		随机取向	1
3a	介质球模型	$\epsilon_r = 2$	3/4
3b		$\epsilon_r = 3$	6/5
3c		$\epsilon_r = 4$	3/2
3d		$\epsilon_r = \infty$ (金属球)	3

因此 α_e 的数量级为 $10^{-40}\text{F} \cdot \text{m}^2$,与实验结果相符。表 1-4 分别列出了用模型 1 和模型 2b 通过 α_e 计算出的离子半径以及用 x 射线结晶学方法测出的真实离子半径。比较以上数据可见,测量值介于两种模型计算值之间,但 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 例外,它们的测量值与模型 1 的计算值相吻合。以上情况表明所提出的各种模型是有价值的。但是也应该清楚地看到这些模型也是极其粗糙的,对电子位移极化率只作了粗略的数量级上的估算。

表 1-4 球状模型的检验

离子 种类	$a = (\alpha_s / 4\pi\epsilon_0)^{1/3} (\text{\AA})$ 模型 1	$a = (3\alpha_s / 4\pi\epsilon_0)^{1/3} (\text{\AA})$ 模型 2b	$a(\text{\AA})$ 用 x 射线测量 结果
O^{2-}	1.11	1.76	1.32
F^-	1.02	1.60	1.33
Na^+	0.91	1.42	1.01
Mg^{2+}	0.87	1.36	0.75
S^{2-}	1.29	2.02	1.69
Cl^-	1.21	1.90	1.72
K^+	1.10	1.72	1.30
Ca^{2+}	1.05	1.65	1.02

表 1-5 列出了一些元素的原子和离子的电子位移极化率 α_s 及其与 $4\pi\epsilon_0 a^3$ 的比值。按照表中所列数据分析,可说明以下几点。

①在化学元素周期表同族元素的原子中,其电子位移极化率自上而下地增大。这个现象可解释为:在同一族元素中自上而下,原子内电子总数增多,原子半径增大,电子受核的束缚减弱,致使在外电场作用下,原子因电子相对于核的偏移而产生的感应偶极矩增大。

②在同一周期元素中从左至右,各原子的电子位移极化率可能增大也可能减小。这是因为在这种情况下,一方面核外电子数增多,尤其是价电子数增多,极化率相应增大;但另一方面,原子半径却可能减小,使极化率减小,因此极化率有增有减。

表 1-5(a) 离子和原子的电子极化率和半径

离子或原子			He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$			0.223	0.032	0.009	0.003	0.0018
$r (10^{-10} \text{m})$			1.22	0.60	0.31	0.20	0.15
$\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$			0.11	0.133	0.272	0.337	0.48
离子或原子	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$	4.31	1.156	0.433	0.199	0.104	0.058	0.0183
$r (10^{-10} \text{m})$	1.40	1.36	1.60	0.95	0.65	0.50	0.41
$\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$	1.41	0.413	0.95	0.21	0.341	0.417	0.239
离子或原子	S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$	11.3	4.07	1.80	0.922	0.522	0.318	0.206
$r (10^{-10} \text{m})$	1.84	1.81	1.92	1.33	0.99	0.81	0.68
$\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$	1.63	0.617	0.229	0.35	0.48	0.54	0.589
离子或原子	Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$	11.7	5.30	2.73	1.56	0.956	0.611	0.411
$r (10^{-10} \text{m})$	1.98	1.95	1.98	1.48	1.13	0.93	0.80
$\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$	1.36	0.64	0.32	0.43	0.60	0.68	0.722
离子或原子	Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$	15.6	7.89	4.43	2.69	1.72	1.16	0.811
$r (10^{-10} \text{m})$	2.21	2.16	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01
$\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$	1.23	0.70	0.40	0.50	0.63	0.69	0.708

离子和原子的电子极化率和半径均采用鲍林(Pauling)并转化为 SI 单位

③ 离子的电子位移极化率变化规律与原子大体相同。它随离子半径和价电子数增加而增大。因此负离子的电子位移极化率通常要比正离子的大。

④ 由模型估算和实际测量所得 α_e 并不严格等于 $4\pi\epsilon_0 a^3$ 。一般来说,各种原子和离子的 α_e 与 $4\pi\epsilon_0 a^3$ 的比值大小也是不一样的。由表 1-5 可见,凡是 $\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 a^3$ 值大的原子或离子对极化的贡献也较大。这可以解释为,由于电子位移极化强度值 $P_s = n_0 \alpha_e E_s$, 于是, α_e 值大, P_s 也大。并且如果原子或离子半径 a 较小,则单位体积的原子或离子数 n_0 较大,因此 P_s 也较大;反

之亦然。因此, α_e 与 $4\pi\epsilon_0 a^3$ 的比值影响极化的强弱。在工程技术上, 如需要获得介电常数大的电介质材料, 常常在其组成中加入 $\alpha_e/4\pi\epsilon_0 a^3$ 值大的离子。

实际表明, 原子和离子的电子位移极化率与温度无关。这是因为温度的高低不足以改变原子或离子半径, 或者说不足以改变原子或离子中核外电子的分布。

2. 非球状分子的电子位移极化率

(1) 双原子分子的简化模型

这里通过如图 1-26 所示的两个相同原子组成的分子简化模型来估算非球状分子的电子位移极化率。在图 1-26 所示模型中, 假设每个原子都可以用以上所述某一球状原子模型

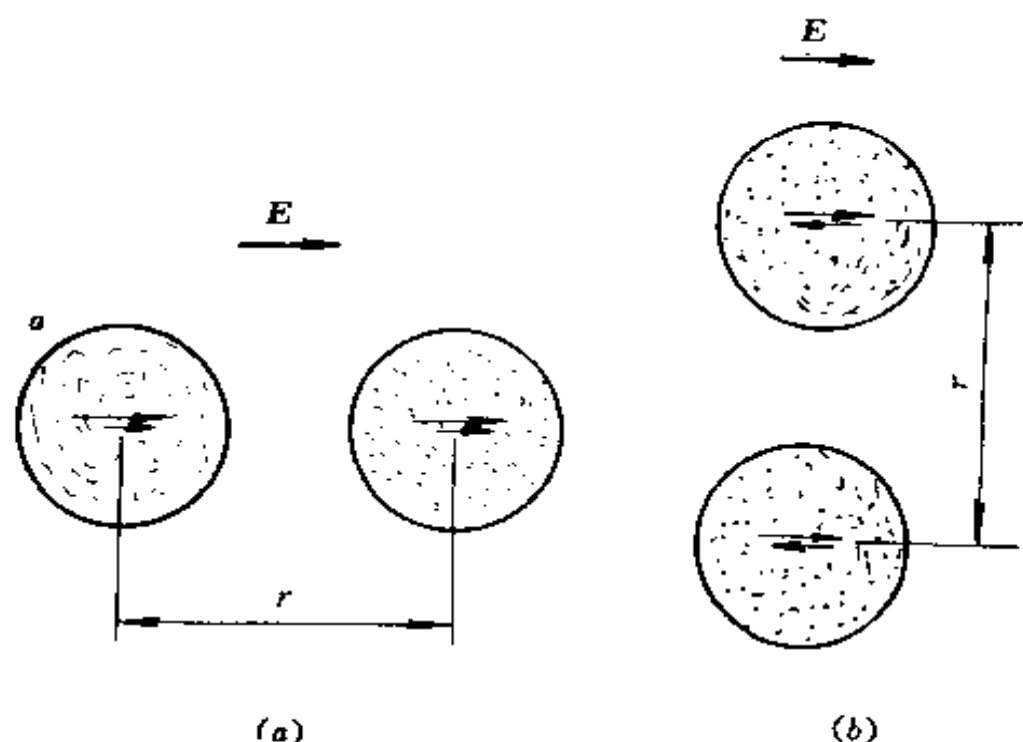


图 1-26 两个相同原子组成的双原子分子的简化模型

(a) 电场平行于分子长轴, (b) 电场垂直于分子长轴

来表示, 即原子的电子位移极化率正比于其半径的立方。

表 1-5(b) 同周期元素的电子极化率

元素	C	N	O	F
$\alpha_e (10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)$	1.07	1.07	0.71	0.44

若原子的电子位移极化率为 α_e , 如果不考虑简化模型中两个原子间的相互作用, 原子极化率 α_e 是线性独立的, 则该分子的电子位移极化率 α 为

$$\alpha = 2\alpha_e \quad (1-223)$$

在模型的组态(a)中, 电场 E 平行于分子长轴, 若原子的感生偶极矩为 μ_e , 则作用在每个原子上的电场就是 E 和另一原子的偶极矩 μ_e 所建立的电场的叠加。根据式(1-162)可得 μ_e 在场点(r)处的电场强度为

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu_e \cdot r^0}{r^3} r^0 + \frac{\mu_e}{r^3} \right] = \frac{\mu_e}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1-224)$$

其中 r 为分子长轴, 因此, 作用在每个原子上的电场即为

$$E_s = E + \frac{\mu_e}{2\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1-225)$$

于是可得 μ_e 为

$$\mu_e = \alpha_e E_s = \alpha_e \left(E + \frac{\mu_e}{2\pi\epsilon_0 r^3} \right) \quad (1-226)$$

由上式可解得 μ_e 为

$$\mu_e = \frac{\alpha_e}{1 - \frac{\alpha_e}{2\pi\epsilon_0 r^3}} E \quad (1-227)$$

由此式得分子在长轴方向的电子位移极化率 α_1 为

$$\alpha_1 = 2 \frac{\alpha_e}{1 - \frac{\alpha_e}{2\pi\epsilon_0 r^3}} > 2\alpha_e \quad (1-228)$$

若 $\alpha_s = 4\pi\epsilon_0 a^3$, a 为原子半径, 则 α_1 为

$$\alpha_1 = \frac{2\alpha_s}{1 - 2(a/r)^3} \quad (1-229)$$

在组态(b)中, 电场 E 垂直于分子长轴。这时作用在每个原子上的偶极子电场同样可根据式(1-162)为

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3\mu_b \cdot r^\circ}{r^3} r^\circ - \frac{\mu_b}{r^3} \right] = - \frac{\mu_b}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1-230)$$

式中 μ_b 为组态 b 时的感应偶极矩。由此可见, 这时偶极子电场的方向与电场 E 的方向相反。这样可得作用在每个原子上的电场

$$E_s = E - \frac{\mu_b}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (1-231)$$

于是可以求得

$$\mu_b = \frac{\alpha_s}{1 + \frac{\alpha_s}{4\pi\epsilon_0 r^3}} E \quad (1-232)$$

由此可以求得分子沿短轴方向的电子位移极化率 α_2 为

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha_s}{1 + \frac{\alpha_s}{4\pi\epsilon_0 r^3}} < 2\alpha_s \quad (1-233)$$

同样, 若 $\alpha_s = 4\pi\epsilon_0 a^3$, 则 α_2 为

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha_s}{1 + (a/r)^3} \quad (1-234)$$

比较式(1-228)与式(1-234)可知

$$\alpha_1 > \alpha_2$$

并有

$$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 = 2\alpha_s \left[\frac{1}{1 - 2(a/r)^3} - \frac{1}{1 + (a/r)^3} \right] \quad (1-235)$$

$\Sigma\alpha$ 定量地表示电子位移极化率的各向异性,它是一个重要的分子参数。因为在简化模型中 $a/r \leq 1/2$, $(a/r)^3 \leq 1/8$ 。所以有

$$\Delta\alpha = 6\alpha_0(a/r)^3 \quad (1-236)$$

以上讨论表明,一个非球状分子的电子位移极化率是各向异性的,并且沿着分子长轴方向的极化率比沿着短轴方向的大。非球状分子的电子位移极化率一般需要用二阶张量来表示。

以上两种组态是电场与分子轴(长轴或短轴)平行的情况。由式(1-227)和式(1-232)可见,在这种情况下感生偶极矩与电场方向一致。这时感生偶极矩在电场中的势能最低,极化分子处于稳定状态,这是一个特例。

(2) 回转椭球分子模型

一个非球状分子可以简化成两个短轴相等的回转椭球分子模型。

若电场 E 沿着某任意方向,要求得分子的感生偶极矩,可把 E 分解为沿着分子轴的各个分量。图 1-27 表示由分子长轴和电场 E 所确定的平面。并且有

$$E_1 = E\cos\theta \quad E_2 = E\sin\theta \quad E_3 = 0 \quad (1-237)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (1-238)$$

式中 E_1 和 E_2 分别为 E 在分子长轴和短轴方向的分矢量。 θ 则为 E 与分子长轴间的夹角。这时在长轴和短轴方向产生的感生偶极矩 μ_1 和 μ_2 分别为

$$\mu_1 = \alpha_1 E_1 = \alpha_1 E \cos\theta \quad (1-239a)$$

$$\mu_2 = \alpha_2 E_2 = \alpha_2 E \sin\theta \quad (1-239b)$$

由以上两式可得感生偶极矩 μ 为

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = \alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 \quad (1-240)$$

由式可见,当 $\alpha_1 \neq \alpha_2$ 时,感生偶极矩的方向与电场的方向是不一致的。感生偶极矩 μ 在电场 E 方向的分量 μ_E 为

$$\begin{aligned}\mu_E &= \mu_1 \cos\theta + \mu_2 \sin\theta = (\alpha_1 \cos^2\theta + \alpha_2 \sin^2\theta)E \\ &= (\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_2)E\end{aligned}\quad (1-241)$$

感生偶极矩 μ 在电场 E 中的势能 W_s 为

$$W_s = -\frac{1}{2}\mu \cdot E \quad (1-242)$$

将式(1-238)和式(1-240)代入上式可得

$$\begin{aligned}W_s &= -\frac{1}{2}(\alpha_1 E_1^2 + \alpha_2 E_2^2) \\ &= -\frac{1}{2}(\alpha_1 \cos^2\theta + \alpha_2 \sin^2\theta)E^2 \\ &= -\frac{1}{2}(\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_2)E^2\end{aligned}\quad (1-243)$$

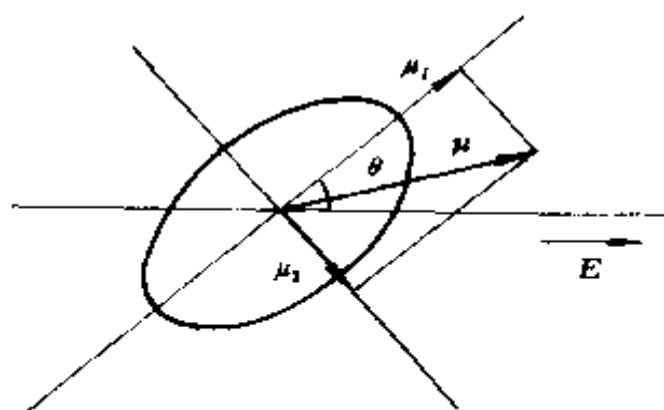


图 1-27 回转椭球分子模型
及其感应偶极矩

上式表明, W_s 对角 θ 的依赖关系与极化率各向异性参数 $\Delta\alpha$ 相关。若 $\Delta\alpha=0$, 则 W_s 不依赖于 θ , 同时分子所受电场转矩为零; 若 $\Delta\alpha>0$, 则 W_s 随 θ 而变化, 并且分子受到电场转矩的作用, 趋向于使 W_s 降低。

(3) 各向异性的偶极分子

偶极分子具有固有偶极矩。在许多实际情况下可以假定固有偶极矩 μ_0 沿着分子长轴方向取向。这样, 在电场作用下, 分子的势能 W_s 为

$$\begin{aligned}
 W_p &= -\mu_0 \cdot E - \frac{1}{2}(\Delta\alpha\cos^2\theta + \alpha_2)E^2 \\
 &= -\mu_0 E\cos\theta - \frac{1}{2}(\Delta\alpha\cos^2\theta + \alpha_2)E^2 \quad (1-244)
 \end{aligned}$$

由式可见,这时 W_p 随 θ 角的变化比较复杂。当其一阶导数 $dW_p/d\theta$ 为零时,分子处于平衡位置。按式可得

$$\frac{dW_p}{d\theta} = (\mu_0 + E\Delta\alpha\cos\theta)E\sin\theta \quad (1-245)$$

上式表明, $\theta=0$ 和 π 为平衡位置, W_p 取极值。由式(1-244)的二阶导数可知 $\theta=0$ 是一个稳定的平衡位置,而 $\theta=\pi$ 的稳定程度则取决于二阶导数中 $(\mu_0 - E\Delta\alpha)$ 项的符号(详见表 1-6)。此外,式(1-245)中的 $(\mu_0 + E\Delta\alpha\cos\theta)$ 因子表明,由 $\cos\theta' = -\mu_0/(E\Delta\alpha)$ 确定的 θ' 值也是一个平衡位置,显然它只有当 $\mu_0 < E\Delta\alpha$ 时 θ' 才存在。以上各种情况归纳在表 1-6 中。

表 1-6 各向异性的偶极分子在外电场作用下的平衡

$\theta \backslash E$	$E < E_0$	$E_0 = \mu_0/\Delta\alpha$	$E > E_0$
0	稳定	稳定	稳定
θ'	不存在	$\theta' = \pi$, 不稳定	不稳定
π	不稳定	亚稳定	稳定

§ 1.7 离子弹性位移极化

在离子晶体和玻璃等无机电介质中,正、负离子处于平衡状态,其偶极矩的矢量和为零。但这些离子,在电场作用下,除离子内部产生电子位移极化以外,离子本身还将发生可逆的弹性位移。正离子沿电场方向移动,负离子反电场方向移动,形成感应偶极矩。这就是离子弹性位移极化,简称离子位移极

化。

离子位移极化对外场的响应时间也极短,约为 $10^{-12} - 10^{-13}$ s,比电子位移极化慢 2—3 个数量级。这个时间相当于离子固有振动周期,也相当于红外光周期。

在电场作用下,离子晶体中一对正负离子位移产生的感应偶极矩 μ_i ,根据式(1-165)为

$$\mu_i = \alpha_i E, \quad (1-246)$$

其中 α_i 为离子位移极化率。

为概念清晰起见,我们首先取孤立正负离子对(图 1-28)来研究,估算其离子位移极化率。设离子的电荷为 $\pm q$,正负离子在电场作用下的相对位移为 $x = x_+ + x_-$,其中 x_+ 和 x_- 分别为正、负离子的位移量,这样其感应偶极矩 μ_i 为

$$\mu_i = qx = \alpha_i E, \quad (1-247)$$

当位移量 x 不大,远小于晶格常数 a ($x \ll a$) 时,可把离子间的恢复力看成是弹性力。这时 x 可由电场力 $F = qE$ 和恢复力 $F' = -Kx$ 的平衡方程确定

$$qE = Kx \quad (1-248)$$

其中 K 是恢复力常数。由以上二式可得

$$\alpha_i = q^2/K \quad (1-249)$$

与电子位移极化的情况相似,关键在于求得离子间的力常数 K 。

由于正负离子间的恢复力是一种弹性力,因此可以用谐振子模型来确定力常数。谐振子模型的振动方程为

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{K}{m}x = 0 \quad (1-250)$$

式中 m 为谐振子的折合质量,若正负离子的质量分别为 m_1

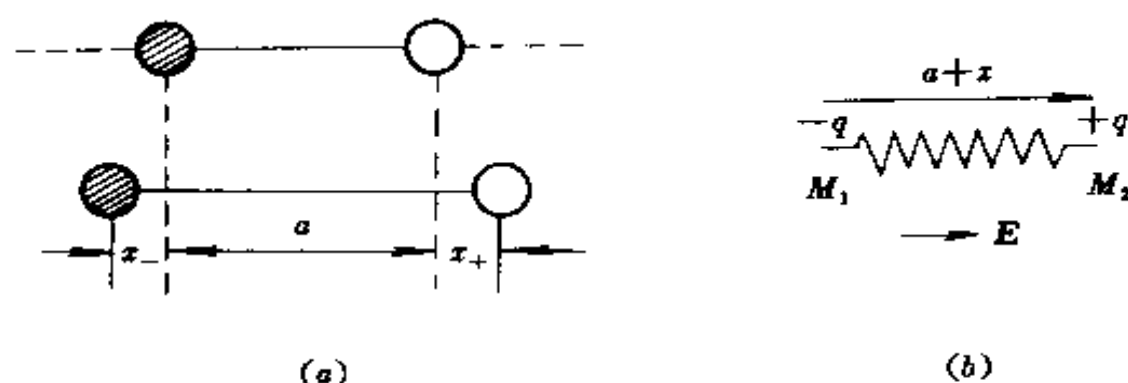


图 1-28 孤立正负离子对及其谐振子模型

(a) 孤立离子对, (b) 谐振子模型

和 m_2 , 则它们的折合质量 m 为

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-251)$$

根据振动方程可知, 谐振子的固有角频率 ω_0 和固有谐振频率 f_0 为

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (1-252)$$

$$K = 4\pi^2 f_0^2 m = 4\pi^2 f_0^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1-253)$$

注意到 $f_0 = c/\lambda$, $m_1 = M_1/N_0$, $m_2 = M_2/N_0$, 则有

$$K = \frac{4\pi^2 c^2 M_1 M_2}{\lambda^2 N_0 (M_1 + M_2)} \quad (1-254)$$

式中 M_1 和 M_2 分别为正负离子的原子量, N_0 为阿佛加德罗常数, c 为光速, λ 为吸收波长。 λ 可由离子对的吸收光谱求出, 其它量均为已知常数。将上式代入式(1-249), 即得到谐振子模型的离子位移极化率。

此外, 离子对之间的恢复力常数 K 还可以根据离子间的

互作用能来推算。正负离子间互作用能 $W(r)$ 是静电库仑吸引能和电子云间的排斥能之和

$$W(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{4\pi\epsilon_0 r^n} \quad (1-255)$$

式中 r 为正负离子间的距离, n 为排斥项势能指数, b 为常数。当正负离子对处于平衡状态时, 有 $r=a$, 这时 $W(r)$ 应为极小值, 于是有 $\partial W(r)/\partial r|_{r=a}=0$, 由此可得 $b=q^2 a^{n-1}/n$ 。将 b 代入式(1-255)可得

$$W(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n r^n} \quad (1-256)$$

在电场作用下, 正负离子发生相对位移 x 后, $r=a+x$ 。如果将 $W(r)$ 在 a 处用泰勒级数展开, 则有

$$W(r) = W(a) + (r-a)W'(a) + \frac{(r-a)^2}{2}W''(a) + \dots + \frac{(r-a)^n}{n!}W^{(n)}(a) + \dots \quad (1-257)$$

由于离子对在电场中的能量远小于互作用能, 因此 $x \ll a$, 这样就可略去级数中 $r-a=x$ 的高次项, 得

$$W(r) \simeq W(a) + (r-a)W'(a) + \frac{(r-a)^2}{2}W''(a) \quad (1-258)$$

由于 $W'(a)=0$, 于是有

$$W(r) = W(a) + \frac{1}{2}Kx^2 \quad (1-259)$$

式中

$$K \equiv \frac{\partial^2 W(r)}{\partial r^2} \Big|_{r=a} = \frac{(n-1)q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (1-260)$$

是个常数。这时正、负离子间的恢复力

$$F'(x) = - \frac{\partial W(r)}{\partial r} = - Kx \quad (1-261)$$

由式可见 K 为力常数, 将式(1-260)代入式(1-249)可得

$$\alpha_i = \frac{q^2}{K} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{n-1} \quad (1-262)$$

由于晶体内作密堆积, 因此有 $a \simeq r^+ + r^-$, 式中 r^+ 和 r^- 分别为正负离子半径, 将其代入上式有

$$\alpha_i = \frac{4\pi\epsilon_0 (r^+ + r^-)^3}{n-1} \quad (1-263)$$

以上是从一孤立正负离子对推算得到的离子位移极化率。对于离子在空间作三维分布的晶体来说, 则必须考虑被考察离子周围所有其它正负离子对它的作用。各种类型的晶体, 结合其晶体结构, 按照上述原则都可进行推算。例如可以求得 NaCl 晶体中离子的位移极化率为

$$\alpha_i = \frac{q^2}{K} = 4\pi\epsilon_0 \frac{3a^3}{A(n-1)} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{0.58(n-1)} \quad (1-264)$$

式中 A 为马德隆常数, 它是一个与晶体结构有关的参数。对于一定的晶体, A 是一个常数, 可以通过计算获得, NaCl 晶体的 $A=1.75$ 。比较式(1-264)与式(1-263)可以看出, 周围其它离子的作用只是改变了 α_i 公式中的系数。

以上讨论表明, 离子位移极化率与正负离子半径和的立方成正比, 它与电子位移极化率有大体相同的数量级。

随着温度升高, 离子间距离增大、相互作用减弱, 力常数 K 减小。因此离子位移极化率随温度升高而增大, 但增加甚微。

§ 1.8 偶极子取向极化

1. 自由点偶极子转向极化

非晶态极性有机电介质的分子或分子链节具有一定的固有偶极矩,可以把它们看成是偶极子。但是非晶态极性电介质对外并不呈现极性。其宏观偶极矩为零($\sum \mu_0 = 0$),这是由于分子热运动使偶极分子或链节作混乱排布,分子的偶极矩空间各个方向取向几率相同的缘故。

在电场作用下,偶极分子或链节要受到电场转矩的作用,驱使它们在电场方向取向。但热运动却使分子作混乱排布,起解除取向作用。此外,分子间的相互作用也阻碍极性分子在电场方向的取向。在一定温度和电场作用下,达到一个新的统计平衡状态。在新的平衡状态下,偶极子在空间各个方向取向的几率就不再相同,沿电场方向取向的几率大于其它方向,因此就在电场方向形成宏观偶极矩,这就是偶极子转向极化。

偶极子转向极化对外场的响应时间较长,并且对应于各种不同的极性结构,响应时间也不相同,时间范围较大,约为 $10^{-8}—10^{-2}$ s,甚至更长。其原因就在于,电场使极性分子有序化的作用,必须克服分子热运动的无序化作用和分子间的相互作用。

为使问题简化起见,我们不考虑偶极分子间的相互作用,也即不考虑偶极子间的相互作用,因此它们只受热运动的支配,这就是自由偶极子,以下简称偶极子。自由偶极子的聚集体相当于极性气体的情况。

极性电介质在热运动和电场共同作用下,处于新的统计

平衡状态时,所有分子的偶极矩沿电场方向的统计平均分量 $\langle \mu_E \rangle$ 可表示为

$$\langle \mu_E \rangle = \mu_0 \langle \cos \theta \rangle \quad (1-265)$$

其中 μ_0 为分子或链节固有偶极矩的大小, $\langle \cos \theta \rangle$ 则为偶极子在电场方向取向角余弦的统计平均值。显然,这里的主要问题是确定 $\langle \cos \theta \rangle$ 并求出偶极子转向极化率 α_p 。

我们知道,统计力学中最基本的几率分布就是著名的正则分布(Canonical distribution)。这个分布可表述如下:与热库 A' 有热接触的相对微小的体系 A ,在平衡条件下, A 处于能量为 W_r 的特定状态 r 的几率(或几率密度) G_r 由下式给出

$$G_r = C e^{-\frac{W_r}{kT}} \quad (1-266)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数, T 为热库 A' 的绝对温度, C 则为与状态 r 无关的常数。式中指数因子 $e^{-W_r/kT}$ 称玻尔兹曼因子。

对于极性电介质,其中每个偶极分子或偶极子都可看成是独特的微小体系,而其它所有分子则构成温度为 T 的热库,显然微小体系与其有热接触,因此,正则分布可以直接应用。如果忽略其它外力场,例如重力场,那么这个分子的能量 W_r 就等于分子动能 W_k 及其在电场中势能 W_p 之和。其中 $W_k = mv^2/2$ (m 和 v 分别为分子质量和分子速率)。根据正则分布,该分子处于能量为 W_r 的特定状态 r 的几率 G_r 为

$$G_r = C' e^{-\frac{W_k + W_p}{kT}} = C' e^{-\frac{W_k}{kT}} e^{-\frac{W_p}{kT}} \quad (1-267)$$

为使问题简化起见,分子动能取平均平动动能 $\bar{W}_k = \overline{mv^2}/2 = 3kT/2$ (\bar{v}^2 为分子速率的方均值),因此式(1-267)可表示为

$$G(W_p) = C e^{-\frac{W_p}{kT}} \quad (1-268)$$

式中 $C = C' e^{-\bar{W}_k/kT}$ 为一常数。

偶极分子在电场中的势能 $W_\mu = -\mu_0 \cdot E = -\mu_0 E \cos\theta$, 其中 θ 为分子偶极矩与电场间的夹角。显然偶极分子可以在 $0-2\pi$ 范围内连续取向, 即可在 $0-\pi$ 范围内连续取值。因此 W_μ 随 θ 连续变化。对于连续变化的能量, $G(W_\mu)$ 为几率密度。 $G(W_\mu)dW_\mu$ 表示在势能 $W_\mu-(W_\mu+dW_\mu)$ 范围内找到该偶极分子的几率。于是式(1-268)可表示为

$$G(\theta) = Ce^{\frac{\mu_0 E \cos\theta}{kT}} \quad (1-269)$$

若单位体积内偶极分子数为 n_0 , 根据式(1-268), 单位体积内, 能量在 $W_\mu \sim W_\mu + dW_\mu$ 范围内的分子数 dn 为

$$dn = n_0 G(W_\mu) dW_\mu = n_0 C e^{\frac{W_\mu}{kT}} dW_\mu \quad (1-270)$$

注意到 $dW_\mu = \mu_0 E \sin\theta d\theta$, 并将其代入上式则有

$$dn = n_0 A e^{\frac{\mu_0 E \cos\theta}{kT}} \sin\theta d\theta \quad (1-271)$$

式中 $A = \mu_0 E C$, 在一定电场下, A 为一常数。另外, 由式(1-214)可知对应于 $d\theta$ 的空间立体角增量 $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, 再令 $A' = A/2\pi$, 则式(1-271)变为

$$dn = n_0 A' e^{\frac{\mu_0 E \cos\theta}{kT}} d\Omega \quad (1-272)$$

式(1-272)与式(1-271)完全一样, 可分别表述为单位体积内, 空间中在 $\theta-(\theta+d\theta)$ 方向内取向的偶极分子数, 或在立体角 $\Omega-(\Omega+d\Omega)$ 范围内能找到的偶极分子数。

dn 个偶极分子的偶极矩在电场方向的分量 dm_E 为

$$dm_E = \mu_0 \cos\theta dn = \mu_E dn \quad (1-273)$$

式中 $\mu_E = \mu_0 \cos\theta$ 。若以 m_E 表示单位体积内偶极矩在电场方向分量的总和, 则分子的偶极矩在电场方向的统计平均分量 $\langle \mu_E \rangle$ 为

$$\begin{aligned}
\langle \mu_z \rangle &= \mu_0 \langle \cos \theta \rangle = \frac{m_z}{n_0} = \frac{\int_{n_0} dm_z}{\int_{n_0} dn} \\
&= \mu_0 \left[\frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} \right] \quad (1-274)
\end{aligned}$$

上式中

$$n_0 = \int_{n_0} dn = n_0 A \int_0^\pi e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta \quad (1-275)$$

$$A \int_0^\pi e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta = 1 \quad (1-276)$$

由式(1-274)可得

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{-\frac{\mu_0 E_z \cos \theta}{kT}} \sin \theta d\theta} \quad (1-277)$$

为方便起见,我们引入新的变量,令

$$y \equiv \cos \theta, \quad x \equiv \frac{\mu_0}{kT} E_z \quad (1-278)$$

将以上恒等关系代入式(1-277)有

$$\begin{aligned}
\langle \cos \theta \rangle &= \langle y \rangle = \frac{\int_{-1}^{+1} y e^{xy} dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy} \\
&= \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} \quad (1-279)
\end{aligned}$$

根据双曲函数的定义,双曲余切 $\text{cth} x = (e^x + e^{-x}) / (e^x - e^{-x})$,

将其代入上式有

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle y \rangle = \operatorname{cthx} - \frac{1}{x} = L(x) \quad (1-280)$$

式中 $L(x)$ 称为朗之万 (Langevin) 函数, 根据双曲函数的展开式可得

$$\begin{aligned} \langle \cos \rangle \theta = L(x) &= \frac{1}{3}x - \frac{1}{45}x^3 + \frac{2}{945}x^5 - \dots \\ 0 < |x| < \pi \end{aligned} \quad (1-281)$$

将上式代入式(1-274)并注意到 $x \equiv \mu_0 E_s / kT$ 得到

$$\begin{aligned} \langle \mu_z \rangle &= \frac{\mu_0^2}{3kT} E_s - \frac{\mu_0^4}{45k^3 T^3} E_s^3 + \frac{2\mu_0^6}{945k^5 T^5} E_s^5 - \dots \\ &\quad (1-282) \end{aligned}$$

图 1-29 给出了 $\langle \cos\theta \rangle = L(x)$ 与 $x \equiv \mu_0 E_s / kT$ 关系曲线, 由该曲线和以上两式均可看出, 随 x 增大, 即随 E_s / T 增大, $\langle \cos\theta \rangle$ 从 0 趋向于 1, $\langle \mu_z \rangle$ 从 0 趋向于 μ_0 , 这就是说, 当 x 很大, 即电场很高或温度很低时, 函数达到饱和, 相应地偶极子也在电场方向排齐。其物理意义也不难理解, 因为随着 E_s / T 比例的增大, 表明电场的取向作用迅速压倒热运动的解取向作用, 直至偶极子趋向于电场平行为止, 这就是极化的饱和情况。

但一般的情况是电场不太高, 温度不太低, x 远小于 1。例如若 $E_s \leq 10^7 \text{ V/m}$, $T \approx 300 \text{ K}$, 又若 $\mu_0 \approx 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} = 0.33 \text{ D}$, 并有 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 于是有

$$x = \frac{\mu_0 E_s}{kT} = \frac{10^{-30} \times 10^7}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 2.4 \times 10^{-3} \ll 1 \quad (1-283)$$

因此图 1-29 所示的 $L(x)-x$ 关系曲线只有在原点附近的部分才有实际意义。

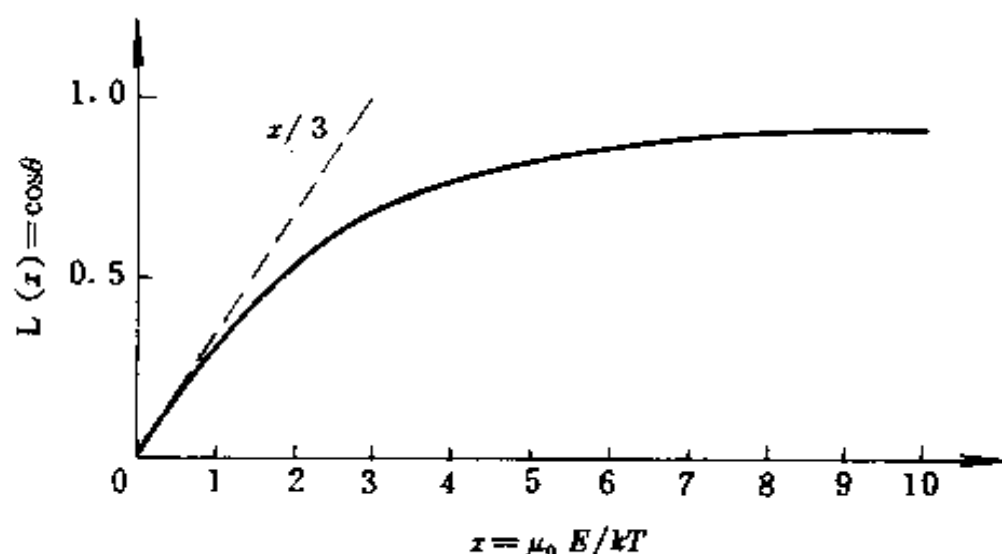


图 1-29 $\langle \cos\theta \rangle = L(x) - x = \mu_0 E/kT$ 关系曲线

当 $x \ll 1$ 时, 式(1-282)为

$$\langle \mu_z \rangle = \mu_0 \langle \cos\theta \rangle \simeq \frac{\mu_0^2}{3kT} E, \quad (1-284)$$

将上式与式(1-165)比较, 可得偶极子转向极化率 α_s 为

$$\alpha_s = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1-285)$$

式(1-285)表明, 偶极子转向极化率 α_s 除与电介质本身固有偶极矩 μ_0 有关外, 还与外界条件——温度有关。 α_s 与温度成反比, 随温度的升高而下降。这是容易理解的, 因为随着温度的升高, 热运动的解取向作用加剧, 转向极化降低。

偶极子转向极化率比电子位移极化率大得多, 约为 $10^{-38} \text{F} \cdot \text{m}^2$ 。

2. 非球状偶极分子的转向极化

这里非球状偶极分子模型仍采用 § 1.6.2 回转椭球分子模型。设分子固有偶极矩 μ_0 沿长轴方向, 若分子长轴和短轴

方向的电子位移极化率分别为 α_1 和 α_2 , 其极化率各向异性参数 $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$, 为方便起见取平均极化率 $\bar{\alpha}$

$$\bar{\alpha} = (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3 \quad (1-286)$$

偶极分子的极化包括电子位移极化和自由点偶极子转向极化两部分。在电场作用下, 单个椭球偶极分子的偶极矩在电场方向的分量 μ_E 及其在电场中的势能 W_e , 根据式(1-242)和式(1-243)及式(1-84)分别有

$$\mu_E = (\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_2)E + \mu_0 \cos\theta \quad (1-287)$$

$$W_e = -\frac{1}{2}(\Delta\alpha \cos^2\theta + \alpha_2)E^2 - \mu_0 E \cos\theta \quad (1-288)$$

在很多分子组成的电介质中, 分子偶极矩在电场方向的统计平均分量 $\langle \mu_E \rangle$ 根据(1-213)可表示为

$$\langle \mu_E \rangle = \mu_0 \langle \cos\theta \rangle + \Delta\alpha E \langle \cos^2\theta \rangle + \alpha_2 E \quad (1-289)$$

式中 $\langle \cos\theta \rangle$ 和 $\langle \cos^2\theta \rangle$ 分别为偶极分子在电场方向取向角余弦的统计平均值和余弦平方的统计平均值。然而, 根据正则分布统计平均值的定义, 参见式(1-274)应有

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\int_{4\pi} \mu_E e^{-W_e/kT} d\Omega}{\int_{4\pi} e^{-W_e/kT} d\Omega} \quad (1-290)$$

其中 $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$, 为空间立体角增量。将式(1-287)和式(1-288)代入上式, 并除令 $y \equiv \langle \cos\theta \rangle$ 和 $x \equiv \mu_0 E/kT$ 外, 再引入新的量

$$Z = \frac{\Delta\alpha}{2kT} E^2, \beta = \frac{\alpha_2}{x^2} = \frac{\Delta\alpha}{\mu_0^2} kT$$

代入式(1-290)经整理后与式(2-289)比较可得

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle y \rangle = \frac{\int_{-1}^{+1} y e^{xy+zy^2} dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy+zy^2} dy} \quad (1-291)$$

上式积分难于求得解析式,为此将指数函数展开为级数,由于在实际情况下 x 和 z 均远小于 1,所以级数展开到 y 的平方项即可

$$e^{xy+zy^2} = 1 + xy + \left(z + \frac{x^2}{2}\right)y^2 + \dots \quad (1-292)$$

将上式代入式(1-291)可得

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle y \rangle = \frac{x}{3} \left[1 - (1 - 2\beta) \frac{x^2}{15} + \dots \right] \quad (1-293)$$

同理可得

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \langle y^2 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{45}(1 + \beta)x^2 + \dots \quad (1-294)$$

由上式可见, $\langle \cos^2\theta \rangle$ 的数值是从 $1/3$ 增加到 1,其中 $1/3$ 是对应于未加电场时随机取向的分子,1 则对应于电场很强时所有分子平行或反平行于电场的情况。将以上二式代入式(1-289)可得

$$\langle \mu_E \rangle = \left(\bar{\alpha} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) E - (1 - 4\beta - 2\beta^2) \frac{\mu_0^4}{45k^3T^3} E^3 + \dots \quad (1-295)$$

由上式可见,与球状极性分子比较,非球状极性分子的极化,除了线性项以外,还有非线性项。

在式(1-295)中,三次非线性项系数 $(1 - 4\beta - 2\beta^2)$ 的符号

取决于 $\beta \equiv \frac{\Delta\alpha}{\mu_0^2} kT$ 。

若 $\beta = \beta_0 = 0.244$, 则 $1 - 4\beta - 2\beta^2 = 0$, 这是一个特殊值。由式可见, 在这种情况下, 在很宽的电场范围内, $\langle \mu_z \rangle$ 随电场的增加而线性地增大, 直到五次非线性项开始起作用为止。

若 $\beta < \beta_0$, 则 $1 - 4\beta - 2\beta^2 > 0$ 。 β 值小表明固有偶极矩 μ_0 起着主导作用, 它对 $\langle \mu_z \rangle$ 具有饱和效应。这种情况与式(1-282)相似, 在高电场下, 极化趋向于饱和。

若 $\beta > \beta_0$, 则 $1 - 4\beta - 2\beta^2 < 0$ 。 β 值大表明电子位移极化率各向异性 $\Delta\alpha$ 起着主导作用, 它对 $\langle \mu_z \rangle$ 具有增强效应。在这种情况下, $\langle \mu_z \rangle$ 随三次非线性项增加, 它随电场的变化不再是线性的, 而是比线性增加得更快。

极端的情况是 $\beta \rightarrow \infty$ ($\mu_0 \rightarrow 0$, 非极性分子), 在这种情况下式(1-295)可表示为

$$\langle \mu_z \rangle = \bar{\alpha} E + \frac{2(\Delta\alpha)^2}{45kT} E^3 + \dots \quad (1-296)$$

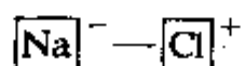
$\langle \mu_z \rangle$ 随电场很快增加。

§ 1.9 晶体中的偶极取向极化

1. 缺陷偶极子

在完整的极性晶体中, 正负离子被紧密地束缚在晶格格点上, 它们的偶极矩矢量和为零。但实际晶体中总或多或少地存在着缺陷和杂质, 在那些区域往往有着空格点和束缚得不是那么紧密的离子, 它们等效地带有正、负电荷。热运动使这些空格点和弱束缚的离子作混乱排布, 而正负电荷间的库仑引力又把它们耦合在一起, 形成偶极子, 称为缺陷偶极子。例

如,在 NaCl 晶体中,Na⁺和 Cl⁻在各自的格点上作热振动。由于热振动能量的涨落,当能量足够大时,Na⁺就脱离格点形成了正离子空格点,因为晶格失去的是正离子,所以等效地带有负电荷以 $\boxed{\text{Na}}^-$ 表示。正离子空格点形成的电场,排斥周围负离子,如温度足够高,可以使离子在一个或几个格点范围内迁移,借助于热运动,迫使 Cl⁻离开格点,形成带正电的负离子空格点,以 $\boxed{\text{Cl}}^+$ 表示。在 NaCl 晶体中总有一定数量的这种热缺陷空格点,并且随热运动作混乱分布。当一个正离子空格点与附近一个负离子空格点由于库仑力相互耦合在一起时,就形成了一个缺陷偶极子



晶体中有着各种不同耦合方式的缺陷偶极子。当异价杂质离子置换本征离子时,也会生成缺陷偶极子,例如碱卤晶体中的一个碱金属离子 M⁺ 被一个二价的杂质金属离子 M²⁺ 置换时,就在这个格点上产生了一个正电荷,当它与一个碱金属离子空格点耦合,或者与一个卤素填隙离子耦合时,就生成缺陷偶极子。

应该指出,与非晶体中偶极子不同,缺陷偶极子在空间的取向是不连续的,按照晶格结构,它只能在几个特定的方向上取向。不过由于在这些特定方向上取向的随机性,因此偶极矩的平均值仍为零。此外,晶体中缺陷偶极子的数量不是恒定的,随温度与杂质含量而变化。

2. 缺陷偶极子的取向极化

这里以 LiF 晶体中的缺陷偶极子为例来讨论。图 1-30 给出了 LiF 晶体中的一个晶胞。在这个晶胞内,中心处的 Li⁺ 已被 Mg²⁺ 取代。这个取代离子具有一个过剩的正电荷,以 $\textcircled{\text{Mg}}^+$

表示。它与邻近的一个正离子空位 \square 耦合形成一个缺陷偶极子： $\square - \text{Mg}^{++}$ 。锂离子的半径很小，它能够相当自由地离开自己的位置而形成空格点，因此有利于偶极子的形成。这是一种常见和重要的缺陷偶极子。由图可见，与中心取代离子 Mg^{++} 邻近的有 12 个锂离子格点，锂离子空位在各个格点上随机跃迁，因此这 12 个格点是等同的。其结果使所形成的缺陷偶极子的平均偶极矩为零。

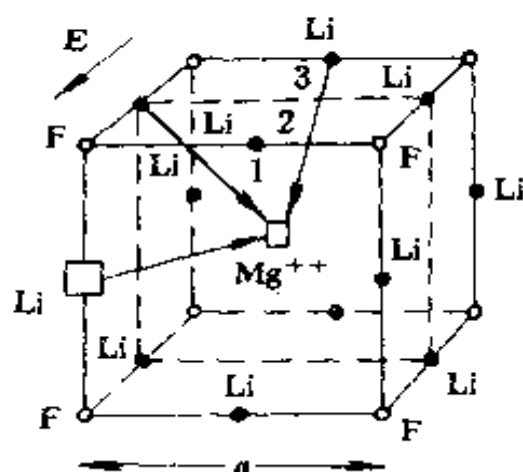


图 1-30 LiF 晶体中的

$\square - \text{Mg}^{++}$ 偶极子

当施加外电场以后，晶胞中 12 个锂格点就不再等同了。

因为不同取向的缺陷偶极子 $\square - \text{Mg}^{++}$ 在电场中势能是不同的。而偶极子趋向于取势能最低的最稳定的位置，沿着电场方向取向的缺陷偶极子势能最低，因此锂离子空位趋向于沿反电场方向的格点跃迁，这样在电场方向就出现了偶极矩，这就是缺陷偶极子极化。具体分析如下，若 Li^+ 的电量为 e ，晶格常数为 a ，则 $\square - \text{Mg}^{++}$ 的偶极矩 μ_0 为

$$\mu_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} ae \quad (1-297)$$

若电场沿某晶棱方向，由图 1-30 可见，沿电场方向，相对于中心 Mg^{++} ，12 个锂离子格点的分布是：前面（1 位），中间（2 位）和后面（3 位）各 4 个。同种位形的 4 个格点是相同的，因为在这 4 个格点上耦合成的偶极子具有相同的能量。在 1 位、2 位和 3 位任一格点上 $\square - \text{Mg}^{++}$ 的偶极矩在电场方向的分量 μ

($i=1,2,3$)及其在电场中的势能 W_i ($i=1,2,3$) 分别为

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_0 \cos \frac{3\pi}{4} = -\frac{1}{2}ae \\ \mu_2 &= \mu_0 \cos \frac{\pi}{2} = 0\end{aligned}\quad (1-298)$$

$$\begin{aligned}\mu_3 &= \mu_0 \cos \frac{\pi}{4} = \frac{1}{2}ae \\ W_1 &= -\mu_0 E \cos \frac{3\pi}{4} = \frac{1}{2}aeE \\ W_2 &= -\mu_0 E \cos \frac{\pi}{2} = 0\end{aligned}\quad (1-299)$$

$$W_3 = -\mu_0 E \cos \frac{\pi}{4} = -\frac{1}{2}aeE$$

由式可见在 3 位上形成的缺陷偶极子在电场中的能量最低。缺陷偶极在 1 位、2 位和 3 位上出现的几率,按照正则分布,以非归一化几率玻尔兹曼因子表示则为

$$e^{-W_i/kT} \quad i=1,2,3 \quad (1-300)$$

这样缺陷偶极子在电场方向的平均偶极矩 $\langle \mu_E \rangle$ 为

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 \mu_i e^{-W_i/kT}}{\sum_{i=1}^3 e^{-W_i/kT}} \quad (1-301)$$

式中 μ_i ($i=1,2,3$) 为各位上缺陷偶极子的偶极矩在电场方向的分量。

将式(1-298)和式(1-299)代入式(1-301)并令

$$x \equiv \frac{aeE}{2kT} \quad (1-302)$$

则有

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{ae}{2} \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}} \quad (1-303)$$

在电场不太高, 温度不太低的情况下, $x \ll 1$, 通过双曲函数的幂级数展开式可得

$$\frac{e^x - e^{-x}}{e^x + 1 + e^{-x}} \simeq \frac{2}{3}x \quad (1-304)$$

将上式代入式(1-303)得到:

$$\langle \mu_E \rangle \simeq ae \frac{x}{3} = \frac{a^2 e^2}{6kT} \quad (1-305)$$

由于 $\mu_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}ae$, 因此有

$$\langle \mu_E \rangle = \frac{\mu_0^2}{3kT} E \quad (1-306)$$

这和自由点偶极子极化由朗之万函数给出的式(1-284)相同。

§ 1.10 各类实际电介质的极化和介电常数

这里我们将要把各类电介质的介电常数与其原子、分子或离子极化率联系在一起, 由式 $P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = n_0 \alpha E$ 可见, 这时碰到的主要问题是作用在极化粒子上的有效电场与宏观平均电场之间的关系为何? 由以下分析将可看到各类电介质所遵循的规律是不同的。

本节我们还将指出各类电介质介电常数的大致范围和一些常用介质的介电常数。通常把在恒定电场作用下的介电常数称为静态介电常数, 以 ϵ_s 表示, 也常写作 ϵ_r 。在恒定电场作用下, 所有类型的极化——弹性位移极化和弛豫极化都来得及响应, 因此 ϵ_s 总是大于或等于在变化电场作用下的介电常

数。如果没有说明作用的电场频率,通常所说的介电常数 ϵ_r 都是指静态介电常数 ϵ_s 。

1. 气体

气体电介质可以分为非极性和极性两类。在压力不太高的情况下,气体分子之间距离足够大,因此无论非极性或极性气体,分子间的相互作用都可忽略不计,按照洛伦兹有效电场计算模型,这时洛伦兹有效电场适用于气体,并且以该有效电场为基础的克-莫方程也适用于气体。

由单原子、相同元素构成的双原子分子以及结构对称的多原子分子组成的气体,例如:He、H₂、O₂、N₂、CO₂、CH₄ 是非极性气体。这类气体的极化主要是电子位移极化。

多原子分子的极化率,如果取一级近似,不考虑分子中各原子极化的相互影响,则极化率具有加和性,即分子极化率是各原子极化率之和,这样非极性气体分子的极化率 α 可表示为

$$\alpha = \alpha_s = \sum n_i \alpha_{si} \quad (1-307)$$

式中 n_i 和 α_{si} 分别表示分子中 i 种原子的数目及其电子位移极化率,若已知分子极化率,则根据克-莫方程可估算介电常数。现以双原子分子气体为例来说明。若取原子的电子位移极化率为 $4\pi\epsilon_0 a^3$,其中 a 为原子半径,并取 $a \approx 10^{-10}\text{m}$,在标准状况下气体单位体积内分子数 $n_0 = 2.687 \times 10^{25}/\text{m}^3$,则根据克-莫方程有

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{1 + 2n_0\alpha/3\epsilon_0}{1 - n_0\alpha/3\epsilon_0} \\ &= \frac{1 + [2 \times 2 \times 2.687 \times 10^{25} \times 4\pi(10^{-10})^3]/3}{1 - [2.687 \times 10^{25} \times 4\pi(10^{-10})^3]/3} \\ &\approx 1.00067 \end{aligned} \quad (1-308)$$

即气体的介电常数约等于 1, 这与测量结果相符合。在这种情况下, 根据式(1-177)可得非极性气体的洛伦兹有效电场约等于宏观平均电场

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \simeq E \quad (1-309)$$

这时克-莫方程可写为

$$\epsilon_r - 1 = n_0 \alpha / \epsilon_0 \quad (1-310)$$

或

$$\epsilon_r = 1 + (n_0 \alpha / \epsilon_0) \quad (1-311)$$

对于极性气体电介质, 例如: HCl 、 SO_2 、 SF_6 、 CH_3Cl 、 CCl_3F 等, 这些分子具有固有偶极矩 μ_0 , 因此除电子位移极化以外, 还有偶极子转向极化, 于是分子极化率为

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_p = \alpha_e + (\mu_0^2 / 3kT) \quad (1-312)$$

在这种情况下克-莫方程可写为

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (1-313)$$

计算与测量结果均表明, 极性气体电介质的介电常数 ϵ_r 仍然约等于 1。

气体的介电常数随气体的压力和温度发生变化, 这主要是由于当压力和温度发生变化时, 单位体积分子数 n_0 发生变化而引起的, 气体介电常数的温度系数约为 $10^{-5} \sim 10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。

2. 非极性液体和固体电介质

在非极性液体和固体电介质中, 分子的固有偶极矩为零或很小, 小于 0.5D ($1.67 \times 10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$), 因此这是一类以电子位移极化为主的电介质, 其分子极化率 α 可表示为

$$\alpha = \alpha_e = \sum n_i \alpha_{ei} \quad (1-314)$$

其介电常数与折射率的关系近似保持为 $\epsilon_r \simeq n^2$ (见式(1-185)), 实际测量表明, 洛伦兹有效电场和克-莫方程适用于这类电介质。

有机烃类或分子结构对称的液体, 例如: 苯(C_6H_6), 二甲苯($(CH_3)_2C_6H_4$), 四氯化碳(CCl_4), 变压器油或电容器油(分子中约含有 16~23 个碳原子的碳氢化合物)为非极性液体电介质。这类电介质的介电常数约在 2—2.5 的范围内。

非极性固体电介质主要是烃类和分子链节结构对称的非极性聚合物。例如: 聚乙烯 $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$ 、聚苯乙烯 $\left(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5\right)_n$ 、聚四氟乙烯 $\left(\text{CF}_2-\text{CF}_2\right)_n$ 、聚丙烯 $\left(\text{CH}_2-\text{CHCH}_3\right)_n$ 等。由分子式可以看出, 聚合物大分子是由很多分子链节重复而成的。因此聚合物中往往以链节代替大分子作为基本结构单元, 以链节的分子量, 偶极矩和极化率等作为分子参数。这类电介质的介电常数也大致在 2—2.5 的范围内。此外, 原子晶体, 例如金刚石, 结构对称的分子晶体, 例如硫, 也是非极性固体电介质。

表 1-7 列出了一些非极性液体和固体电介质的介电常数和折射率的平方。由表可见该两数值相当吻合。这表明非极性电介质的极化主要是电子位移极化。

表 1-7 一些非极性液体和固体电介质的
介电常数和折射率的平方

名称	化学式	状态	ϵ_r	n^2
己烷	C_6H_{14}	液体	1.89	1.89
环己烷	C_6H_{12}	液体	2.02	2.02
苯	C_6H_6	液体	2.28	2.25
变压器油	/	液体	2.25	2.25

续表 1-7

名称	化学式	状态	ϵ_r	n^2
石蜡	/	固体	2.3	2.20
萘	$C_{10}H_8$	固体	2.5	2.25
聚乙烯	$-(CH_2-CH_2)-_n$	固体	2.3	2.15
聚苯乙烯	$-(CHC_6H_5-CH_2)-_n$	固体	2.6	2.40
聚四氟乙烯	$-(CF_2-CF_2)-_n$	固体	2.2	2.10
硫	S	固体	3.8	3.69
金刚石	C	固体	5.7	5.76

非极性液体和固体电介质的介电常数随温度发生变化,与气体的情况相似,也主要是由于当温度改变时,电介质的体积发生变化,单位体积内的分子数相应改变而引起的。由克-莫方程我们可以定量地计算介电常数的温度系数。若将克-莫方程两端对温度 T 微分,并以 n_0/n 乘等式右端可得

$$\frac{3}{(\epsilon_r + 2)^2} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} \quad (1-315)$$

将克-莫方程代入上式右端并经整理得到

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - 1)}{3\epsilon_r} \frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} \quad (1-316)$$

上式中 $\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT}$ 是当温度每变化一度时,介电常数的相对变化率,称为介电常数的温度系数。如设一定量的电介质在温度 T 时的体积为 V ,单位体积中的分子数或链节数为 n_0 ,在温度为 $T+dT$ 时,体积为 $V+dV$,分子或链节浓度为 n_0+dn_0 ,则有

$$Vn_0 = (V + dV)(n_0 + dn_0) \quad (1-317)$$

即一定质量电介质中分子总数不变。由此可得

$$\frac{1}{n_0} \frac{dn_0}{dT} = - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = - \beta_V \quad (1-318)$$

式中 β_v 为体积膨胀系数。由此可将式(1-316)表示为

$$\frac{1}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} = - \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - 1)}{3\epsilon_r} \beta_v \quad (1-319)$$

上式表明,非极性液体和固体电介质介电常数的温度系数与其体积膨胀系数有大致相同的数量级。对于液体和固体电介质分别为 $10^{-3}/^\circ\text{C}$ 和 $10^{-4}/^\circ\text{C}$ 。由于固体电介质有

$$\beta_v = 3\beta_l \quad (1-320)$$

式中 β_l 为线膨胀系数。因此对固体电介质来说式(1-319)可表示为

$$-\frac{d\epsilon_r}{\epsilon_r dT} = - \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r} \beta_l \quad (1-321)$$

3. 极性液体电介质

(1) 概述

极性液体电介质分子的固有偶极矩大于 $0.5D$ 。在这类电介质的分子中含有极性基因,并且分子结构不对称,因此具有固有偶极矩。醇类如乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 醛类如甲醛 HCHO , 酮类如丙酮 CH_3COCH_3 , 醚类如乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, 酸类如乙酸 CH_3COOH , 酯类如乙酸乙酯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 酚类如苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 胺类如苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 卤代烃如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 等为极性液体电介质。这类电介质除电子位移极化外,还有偶极子转向极化。这时分子的极化率可表示为

$$\alpha = \alpha_e + (\mu_0^2/3kT) \quad (1-322)$$

由式可见,对于分子固有偶极矩较大的电介质来说,偶极子转向极化将占主导地位。这类电介质的介电常数在 2.5 以上,均大于折射率的平方(见表 1-8)。

表 1-8 极性液体电介质的介电常数

名称	化学式	状态	n^2	ϵ	计 算 值	
					克-莫 方程	昂沙格 方程
水	H ₂ O	20℃	1.77	80.34	-2.83	31.6
甲醇	CH ₃ OH	25℃	1.77	32.6	/	/
乙醇	C ₂ H ₅ OH	25℃	1.85	24.3	-13.5	9.85
丙醇	C ₃ H ₇ OH	25℃	1.92	20.1	-33.7	7.28
丙酮	CH ₃ COCH ₃	25℃	1.90	20.7	-2.64	17.2
甘油	CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	25℃	2.70	42.5	/	/
氯苯	C ₆ H ₅ Cl	20℃	2.33	5.71	12.8	6.05
硝基苯	C ₆ H ₅ NO ₂	25℃	2.41	34.8	-3.75	30.1
苯酚	C ₆ H ₅ OH	60℃	2.41	9.78	/	/

对于极性液体电介质,洛伦兹有效电场及克-莫方程不再适用,因为在液体中分子间的距离比气体小得多,偶极分子间的作用较强,洛伦兹球内电场 E_2 不能再忽略,否则将带来很大的误差,甚至荒谬的结果(见表 1-8)。根据克-莫方程,相对介电常数 ϵ_r 为有限正值的条件是

$$\frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \left(\alpha_s + \frac{\mu^2}{3kT} \right) < 1 \quad (1-323)$$

或

$$\mu_0 < \sqrt{3kT\left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - \alpha_s\right)} \quad (1-324)$$

而当 $\frac{n_0\alpha}{3\epsilon_0} = 1$ 或 $\mu_0 = \sqrt{3kT\left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - \alpha_s\right)}$ 时 $\epsilon_r = \infty$
当

$$\frac{n_0\alpha}{3\epsilon_0} > 1 \text{ 或 } \mu_0 > \sqrt{3kT\left(\frac{3\epsilon_0}{n_0} - \alpha_s\right)} \text{ 时 } \epsilon_r < 0$$

图 1-31 给出了 ϵ_r 与 $\frac{n_0\alpha}{3\epsilon_0}$ 关系曲线。但实际上有些极性液体电介质分子固有偶极矩的大小并不能满足式(1-324)所限定的条件。例如, 甲醇分子 CH_3OH 固有偶极矩为 $5.67 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。它在 $T=298\text{K}$ 时, $n_0=1.48 \times 10^{28}/\text{m}^3$, 如果忽略 α_s , 按照式(1-324)则有

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CH}_3\text{OH}} &> \sqrt{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298 \times \frac{3 \times 8.85 \times 10^{-12}}{1.48 \times 10^{28}}} \\ &= 4.70 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m} \end{aligned}$$

这时克-莫方程将给出完全错误的结果。

(2) 昂沙格方程

对于极性液体电介质来说往往采用昂沙格有效电场。由 § 1.5 讨论可知, 该有效电场是由反作用电场和空腔电场两部分叠加而成的。式(1-197)表明, 由于反作用电场 E_r 的作用, 形成了偶极分子的有效固有偶极矩 μ_{ef} 为

$$\begin{aligned} \mu_{ef} &= \mu_0 + \alpha_s E_r \\ &= \mu_0 + \alpha_s f \mu_{ef} \\ &= \frac{\mu_0}{1 - \alpha_s f} \end{aligned} \quad (1-325)$$

其中 $f \equiv 2(\epsilon_r - 1)/(2\epsilon_r + 1)4\pi\epsilon_0 a^3$, $E_r = f\mu_{ef}$, 由式可见 E_r, μ_{ef}

和 μ_0 三者同向, 因此反作用电场对于偶极分子没有转向作用。空腔电场 E_c 使偶极分子产生电子位移极化, 其感生偶极矩 μ_s 可表示为

$$\begin{aligned}\mu_s &= a_s(E_c + f\mu_s) \\ &= a_s g E + a_s f \mu_s\end{aligned}\quad (1-326)$$

$$\mu_s = \frac{a_s g}{1 - a_s f} E \quad (1-327)$$

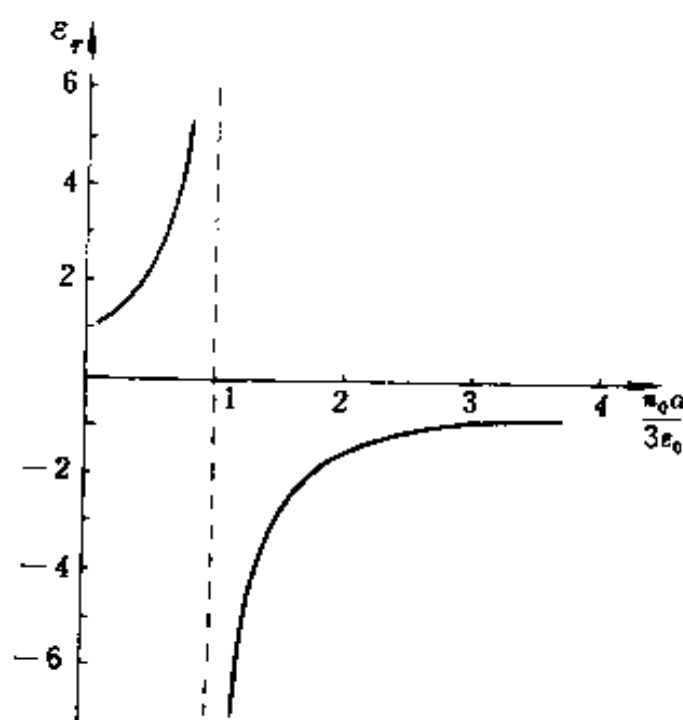


图 1-31 $\epsilon_r - \frac{n_0 a}{3\epsilon_0}$ 关系曲线

其中 $g \equiv 3\epsilon_r / (2\epsilon_r + 1)$, $E_c = gE$, 由上诸式可见 E_c , μ_s 与外电场 E 同向。由于在一般情况下 E_c 与 μ_s 方向是不一致的, 因此空腔电场还使偶极分子发生转向极化, 其有效固有偶极矩在外电场方向的分量

μ_{Ecf} 为

$$\mu_{Ecf} = \mu_{sf} \cos \theta \quad (1-328)$$

其中 θ 为偶极分子在外电场方向的取向角。这样, 在昂沙格电场作用下分子的偶极矩 μ 及其在外电场方向的分量 μ_E 可分别表示为

$$\mu = \mu_{sf} + \mu_s \quad (1-329)$$

$$\mu_E = \mu_{sf} \cos \theta + \mu_s \quad (1-330)$$

式(1-330)中第二项 μ_s 的大小和方向对于每一个相同的偶极分子来说可以认为是一样的, 而第一项则由于各个分子在电

场中取向的不同而异。这样分子偶极矩在外电场方向的统计平均分量可表示为

$$\langle \mu_g \rangle = \mu_{ef} \langle \cos \theta \rangle + \mu_e \quad (1-331)$$

上式中第一项根据式(1-274)和式(1-327)为

$$\mu_{ef} \langle \cos \theta \rangle = \mu_{ef} \frac{\int_{4\pi} \cos \theta e^{-W_{ef}/kT} d\Omega}{\int_{4\pi} e^{-W_{ef}/kT} d\Omega} \quad (1-332)$$

其中 $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, 而 W_{ef} 则是 μ_{ef} 在空腔电场中的势能, 它等于

$$W_{ef} = - \mu_{ef} \cdot E_e = - \mu_{ef} E_e \cos \theta = - \mu_{ef} g E \cos \theta \quad (1-333)$$

将上式代入式(1-332), 根据朗之万函数展开式, 并当 $\mu_{ef} E_e / kT \ll 1$ 时, 式(1-332)可表示为

$$\mu_{ef} \langle \cos \theta \rangle \simeq \frac{\mu_{ef}^2}{3kT} E_e \quad (1-334)$$

将上式代入式(1-331)并将式(1-325)和式(1-327)代入可得

$$\langle \mu_g \rangle \simeq \frac{g}{1 - a_e f} \left[a_e + \frac{\mu_0^2}{3(1 - a_e f)kT} \right] E \quad (1-335)$$

由式(1-167)可得

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = n_0 \langle \mu_g \rangle \quad (1-336)$$

将式(1-335)代入上式得到

$$\epsilon_r - 1 = \frac{n_0 g}{\epsilon_0 (1 - a_e f)} \left[a_e + \frac{\mu_0^2}{3(1 - a_e f)kT} \right] \quad (1-337)$$

根据昂沙格有效电场计算模型取 $4\pi n_0 a^3 / 3 = 1$, f 可表示为

$$f = \frac{2n_0}{3\epsilon_0} \times \frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \quad (1-338)$$

由式(1-337)所示公式可以获得以下两方面的结果:

①在频率很高的情况下,偶极子转向极化来不及发生,因此只有电子位移极化。这时介电常数等于光频介电常数。即 $\epsilon_r - 1 = \epsilon_\infty = n^2$, 于是式(1-337)变为

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{n_0 g_\infty \alpha_e}{\epsilon_0 (1 - \alpha_e f_\infty)} \quad (1-339)$$

式中

$$g_\infty = \frac{3\epsilon_\infty}{2\epsilon_\infty + 1}, \quad f_\infty = \frac{2n_0}{3\epsilon_0} \times \frac{\epsilon_\infty - 1}{2\epsilon_\infty + 1} \quad (1-340)$$

将以上关系代入式(1-339)可得

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{n_0 \alpha_e}{3\epsilon_0}$$

这就是克-莫方程;

②在静电场中或在频率很低的情况下,电子位移极化和偶极子转向极化同时发生,这时的介电常数称静态介电常数,以 ϵ_s 表示。相应的式(1-340)变为

$$g_s = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1}, \quad f_s = \frac{2n_0}{3\epsilon_0} \frac{\epsilon_s - 1}{2\epsilon_s + 1} \quad (1-341)$$

若将克-莫方程中的 $n_0/3\epsilon_0$ 关系代入上列 f_s 的表示式中有

$$f_s = \frac{2(\epsilon_\infty + 1)(\epsilon_s - 1)}{\alpha_e(\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon_s + 1)} \quad (1-342)$$

将上式代入因子 $(1 - \alpha_e f)$ 中并应用克-莫方程可得

$$1 - \alpha_e f = \frac{3(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon_s + 1)} = \frac{n_0 \alpha_e}{\epsilon_\infty - 1} \frac{2\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2\epsilon_s + 1} \quad (1-343)$$

采用上式及 g_s 的关系式便可得到式(1-337)的静态或低频形式的关系式

$$\frac{(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1-344)$$

这就是昂沙格方程。对于极性液体电介质往往有 $\epsilon_s \gg \epsilon_\infty$, 因此这个方程还可表示为

$$\epsilon_s \simeq \frac{(\epsilon_\infty + 2)^2}{2} \frac{n_0}{3\epsilon_0} \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1-345)$$

由上式可见, 极性液体电介质的介电常数与温度成反比。这是因为对于偶极子转向极化来说, 随着温度的升高, 热运动的解取向作用加强的缘故。此外, 随着温度升高, 液体密度减小, 分子浓度降低, 即 n_0 减少, 也使介电常数减小。

一般来说昂沙格方程适用于极性液体电介质, 但是从定量方面来看, 用昂沙格方程计算所得结果, 介电常数常常偏低 (见表 1-8)。这主要是由于昂沙格有效电场模型将周围邻近分子的作用以连续均匀介质来处理带来的影响。

4. 极性固体电介质

常见的极性固体电介质主要是极性有机高分子聚合物。在这类聚合物链节中含有极性基因, 例如卤素 ($-F$ 、 $-Cl$ 等)、酯基 $\begin{array}{c} \text{---C---O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 、醚基 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{---C---O---C---} \\ | \quad | \end{array}$ 、酰胺基

$\begin{array}{c} \text{---NH}_2\text{---C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 、羟基 $-OH$ 等, 并且结构不对称, 因此链节具有

偶极矩。极性聚合物除有电子位移极化外, 还有偶极子转向极化。

高聚物有非晶态和晶态两类。在非晶态高聚物中, 除大分子热运动以外, 还有链节的热运动。通常把大分子开始运动或

开始“冻结”的温度称为软化温度,以 T_m 表示。在 T_m 以上有整个大分子的蠕动,当然也有链节的热运动。高聚物的工作温度上限往往低于 T_m 。此外,又把分子链节开始运动或开始“冻结”的温度称为玻化温度,以 T_g 表示。在 T_g 以上, T_m 以下的温度范围,以链节的热运动为主,这时高聚物处于高弹态,具有高弹变形的特点。在 T_g 以下,则以原子或基团的热运动为主,这时高聚物处于玻璃态,失去高弹变形的特点。通常把玻化温度低于室温,室温下处于高弹态的聚合物称为橡胶;而把玻化温度高于室温,室温下处于玻璃态的聚合物称为塑料。由于聚合物运动的特点,在玻化温度以下,极性基团的转向极化起主要作用,称为偶极基团极化。在玻化温度以上,链节的偶极转向极化将占主导地位,因此在介电常数与温度的关系中,常在玻化温度附近发生转折,在 T_g 附近,介电常数显著增加。图 1-32 给出了聚氯乙烯 $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)$ 介电常数 ϵ_r 与温度的关系曲线。由图可见,在玻化温度 (85°C) 附近,介电常数急剧上升。

与一般晶体不同,晶态高聚物常常是部分结晶,晶态与非晶态共存。例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)是晶态聚合物,其结晶部分约占 50—80%。晶态聚合物没有一个明显的熔点,它的熔化是在一个比较宽的温度范围内进行,因此其结晶部分的含量随温度增加而减少,一般以结晶全部熔化的温度作为熔点,对于晶态部分,以偶极基团极化为主。而非晶态部分的极化则与非晶态聚合物类同。

表 1-1 列出了几种常见极性聚合物的介电常数。

5. 离子晶体

(1) 低介电常数的离子晶体

许多陶瓷电介质的主晶相都
是由低介电常数的离子晶体所组

ϵ_r
12

小),因此常常予以忽略。于是上式就近似等于

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E \simeq n_0(\alpha_{1s} + \alpha_{2s} + \alpha_i)E, \quad (1-348)$$

由以上公式可见,当考虑介电常数 ϵ_r 与粒子极化率之间的关系时,遇到的主要问题仍然是有效电场的问题。由以下的讨论中将可看到其中的情况是相当复杂的。

如果认为有效电场等于宏观平均电场,即

$$E_s = E \quad (1-349)$$

这时上式可表示为

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n_0}{\epsilon_0}(\alpha_{1s} + \alpha_{2s}) + \frac{n_0}{\epsilon_0}\alpha_i \quad (1-350)$$

式中 $1 + \frac{n_0}{\epsilon_0}(\alpha_{1s} + \alpha_{2s}) = \epsilon_\infty = n^2 \quad (1-351)$

将上式和 α_i 关系式(1-249)及式(1-254)代入式(1-350)得到

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{N_0^2 q^2 \rho \lambda^2}{4\pi^2 \epsilon_0 c^2 M_1 M_2} \quad (1-352)$$

这就是玻恩(Born)公式,式中 $\rho = n_0(M_1 + M_2)/N_0$ 为晶体的密度, M_1, M_2 为正负离子的原子量。若将阿佛加德罗常数 $N_0 = 6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$, 光速 $c = 3 \times 10^8 \text{m/s}$, 电量 $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 代入式中,则式(1-352)可写为

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + 295 \frac{\rho \lambda^2}{M_1 M_2} \quad (1-353)$$

对于三离子晶体,式(1-352)中的系数不相同。表 1-9 列出了玻恩公式计算结果与测量结果的比较。由表可见,对于 NaCl、KCl 等立方晶体,玻恩公式给出了令人满意的结果。 ϵ_r 值虽然偏低,但毕竟与实验值接近。对于其余介电常数较大的晶体,则误差相当大。虽然玻恩公式对于个别立方晶体给出满意的结果,但是并没有理由认为晶体中有效电场就等于宏观平均

电场。

表 1-9 玻恩公式计算值与测量值

晶体	ϵ_{∞}	$\lambda(\mu\text{m})$	$\epsilon_r(\text{计算})$	$\epsilon_r(\text{测量})$
LiF	1.92	32.6	8.1	9.20~10.0
NaCl	2.33	61.1	5.3	5.60~6.36
KCl	2.17	70.7	4.3	4.51~4.94
AgCl	4.04	97	8.1	11.2~12.6
TiCl	5.10	150	11.1	26.5~34.7
TiBr	5.41	202	11.0	29.8~32.7
RbCl	4.50	114	10.8	33.5~37.0
TiO ₂ (金红石)	7.30	39	25.8	110~114

如果认为有效电场等于洛伦兹有效电场,即

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E$$

将其代入式(1-148)则得克-莫方程

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} \frac{n_0}{3\epsilon_0} a_i \quad (1-354)$$

在离子晶体中,当离子产生电子位移极化时在格点上形成偶极子,对于离子位移极化也是如此。例如,当正离子 q 从格点上沿电场方向移动一个微小的距离 x 时,其效果就相当于在格点上出现一个偶极矩为 qx 的偶极子。负离子的情况也是这样。如果我们把这些感应偶极子看成是点偶极子,对于立方晶体来说,可以证明,洛伦兹球内电场 $E_1=0$,这样洛伦兹有效电场和克-莫方程应该适用于立方晶体。但是由表 1-10 可见,在所列晶体中,除个别晶体外,大部分晶体 ϵ_r 的计算值与测量值不符,有的计算值甚至小于零,这表明克-莫方程实际上并不适用。发生这种情况的主要原因是洛伦兹球内电场 E_2 不等于零。这也就是说,球心周围的极化离子不能看成是点偶极子,它们与球心离子间的相互作用不能抵消,例如,正

负离子间很可能发生电子云的相互重叠,如图 1-33 所示。于是就有必要对球心邻近异号离子的作用予以修正。这样作用在球心被考察离子上的电场可表示为

$$E_s = E + \frac{\gamma P}{3\epsilon_0} \quad (1-355)$$

其中 γ 为修正系数。由式可见,当 $\gamma=1$ 时,有效电场等于洛伦兹电场;当 $\gamma=0$ 时,有效电场则等于宏观平均电场。

进一步考察晶体中的有效电场时,还可以设想作用在正、负离子上的电场是不同的。为此,我们把晶体的极化强度 P 分为三部分

$$P = P_1 + P_2 + P_i \quad (1-356)$$

式中 P_1 、 P_2 分别为正、负离子的电子位移极化所提供的极化强度, P_i 则为离子位移极化所提供的极化强度,这样,使正、负离子发生电子位移极化的电场强度分别为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0}(P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_i) \quad (1-357a)$$

$$E_2 = E + \frac{1}{3\epsilon_0}(P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_i) \quad (1-357b)$$

如果假定晶体极化时正离子较易移动,并把离子位移极化强度 P_i 当作完全是由正离子的位移所提供的,于是使正离子发生位移的电场 E_1 可表示为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0}(P_i + P_1 + \gamma P_2) \quad (1-357c)$$

考虑到正离子的电子位移极化率 α_1 通常远小于负离子的电子位移极化率 α_2 , 因此 P_1 比 P_2 小得多。为方便起见,由此可以将上式表示为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0}(P_i + \gamma P_1 + \gamma P_2) \quad (1-358)$$

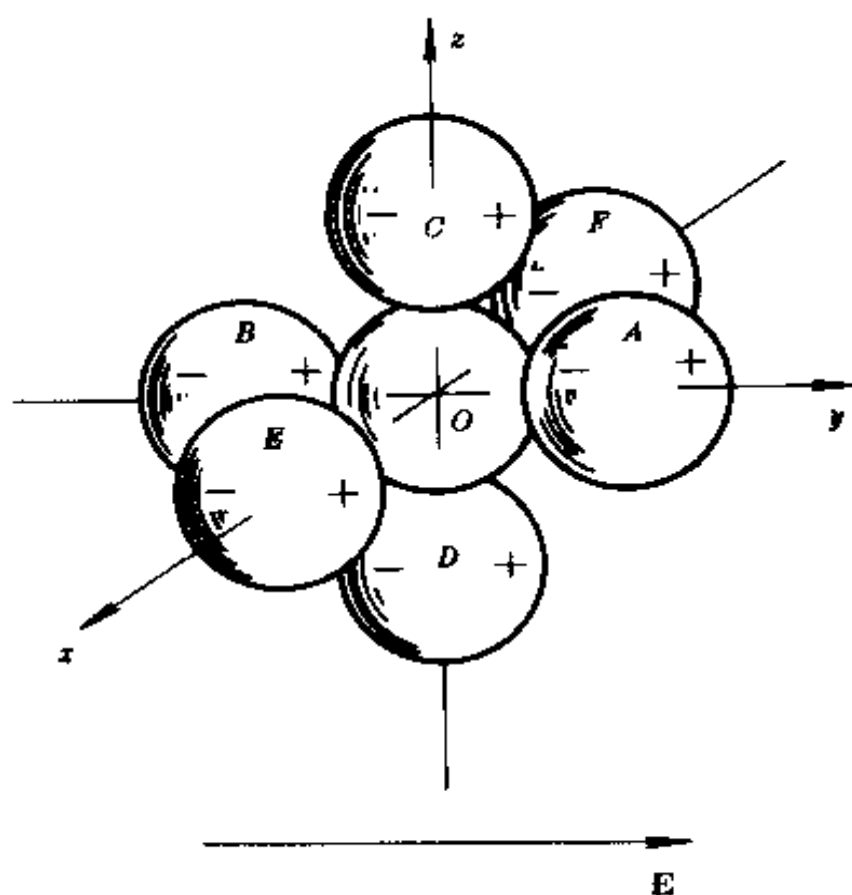


图 1-33 简立方晶体中的离子相互重叠

这样就有

$$\begin{aligned}
 P_1 &= n_0 a_{1s} [E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_3)] \\
 P_2 &= n_0 a_{2s} [E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_3)] \\
 P_3 &= n_0 a_{3s} [E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_3 + \gamma P_1 + \gamma P_2)]
 \end{aligned} \tag{1-359}$$

解以上联立方程可得 P_1, P_2, P_3 , 从而得出 P 。根据 $P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$ 可以得到介电常数 ϵ 与极化率的关系式。当 $\gamma = 1$ 时, 该关系式可简化成克-莫方程; 而当 $\gamma = 0$ 时, 则得以下克-莫

方程修正式:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{n_0 \alpha_i}{\epsilon_0 - (n_0 \alpha_i / 3)} \quad (1-360)$$

实际上, ν 仍取决于实验结果。

表 1-10 列出了碱卤晶体使用克-莫方程(1-354)和克-莫方程修正式(1-360)计算的介电常数值及其实验值。由表可见,修正式比玻恩公式更接近于测量值。表中所列晶体大致可以分成三类:

① 锂盐晶体 在这类晶体中,正、负离子半径和电子位移极化率相差很大,因此以点电荷和点偶极子模型为基础的克-莫方程及其修正式与实验结果相差很大,其中克-莫方程经常给出小于零的结果;

② 钠盐晶体 在这类晶体中,当正负离子半径和电子位移极化率相近时,计算值与测量值相符;

③ 钾、盐等晶体 这类晶体的特点是正负离子半径与电子位移极化率很接近,因此点式模型是适用的,这时计算值与测量值相符。

表 1-10 碱卤晶体的介电常数

晶体	ϵ_r 的计算值		r_-/r_+	α_-/α_+	ϵ_r 的实验值
	克-莫方程	克-莫方程修正式			
LiF	91.5	10.2	1.71	32.3	9.2~10.0
LiCl	<0	8.7	2.32	126.7	11.05
LiBr	<0	7.6	2.52	164.2	12.10
LiI	<0	10.9	2.83	244.5	11.03
NaCl	9.4	4.6	1.85	20.4	5.62~6.36

续表 1-10

晶体	ϵ_s 的计算值		r_-/r_+	a_-/a_+	ϵ_s 的实验值
	克-莫方程	克-莫方程修正式			
NaBr	12.9	6.7	2.00	26.9	5.99~6.33
NaI	14.1	6.1	2.25	40.1	6.15~6.60
KF	9.7	5.1	1.00	1.2	6.05
KCl	7.7	4.2	1.36	4.2	4.50~4.98
KBr	8.2	4.3	1.45	5.4	4.60~4.81
KI	9.2	4.5	1.65	8.6	4.94~5.58
RbCl	—	—	1.21	2.3	4.60~5.20
RbBr	8.2	4.3	1.32	3.0	4.70~4.87
RbI	7.5	4.3	1.48	4.5	4.81~5.58

上述理论与实验之间的分歧,可以用电子壳层的接触形变来解释。图 1-34 为 NaCl 型晶体离子接触形变示意图。对于由小阳离子、大阴离子组成的晶体,例如锂盐晶体,阴离子的接触形变相当严重,这就是克-莫方程及其修正式失效的主要原因。对于大阳离子、小阴离子晶体,例如钾、铷盐晶体和部分钠盐晶体,正负离子的接触形变也不容忽视,但这时正负离子的形变刚好得到补偿。因此仍可把晶体中的离子当作点电荷和点偶极子看待。由此可见,仅仅用一个修正系数 γ 来进行修正是不够的。

以上对碱卤晶体的分析表明,使离子发生电子位移极化的有效电场 E_{1s} 和 E_{2s} 和使正负离子本身发生位移的电场 E_{1e} 和 E_{2e} 实际上是很难精确计算的,因而从理论上准确计算晶体的介电常数等有关问题,至今尚未得到很好的解决。

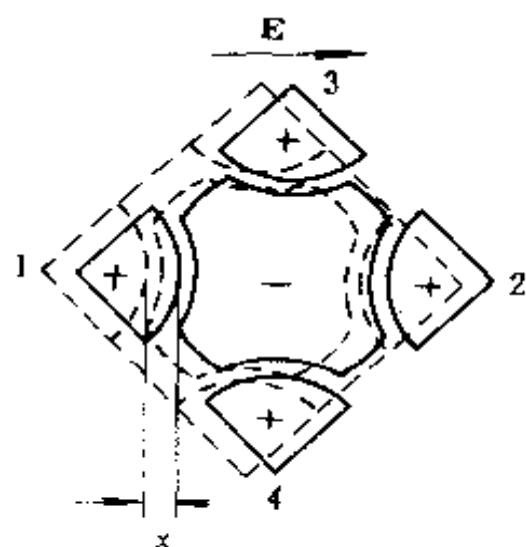


图 1-34 NaCl 型晶体中离子
接触形变示意图

例如金红石(TiO_2)晶体的 $\epsilon_\infty = 7.8$, $\epsilon_r = 173$ (平行于 c 轴)。钛酸钙晶体(CaTiO_3)的 $\epsilon_\infty = 5.3$, $\epsilon_r = 150$ 。此外,一系列金红石型和钙钛矿型晶体也具有较高的介电常数。

测量结果表明,这类电介质的介电常数与温度的关系并不大,其主要的极化形式仍然应该是电子和离子位移极化。研究结

果表明,当采用洛伦兹有效电场计算模型,并计及洛伦兹球内

纯碱卤晶体的介电常数随温度的变化不大。图 1-35 给出了高频滑石瓷和刚玉瓷介电常数和温度的关系,这种性质是与这些电介质的主要极化类型是电子和离子位移极化相一致的。

(2) 高介电常数的离子晶体

大部分离子晶体的介电常数都很低,但是有少数高价离子氧化物的介电常数相当高。

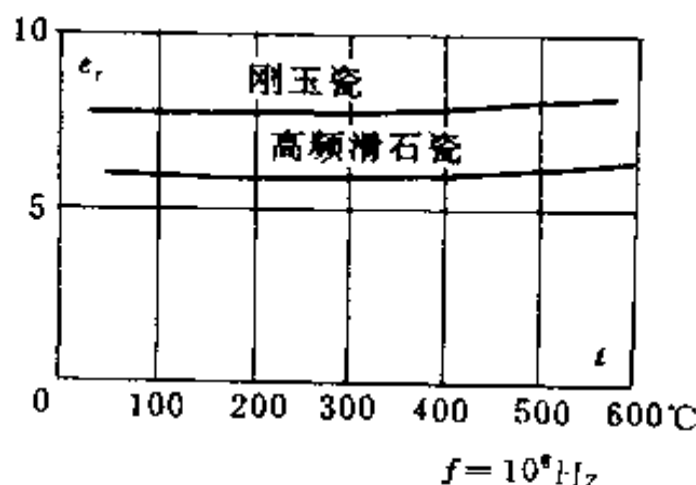


图 1-35 高频滑石瓷和刚玉瓷 ϵ_r
和温度的关系 ($f = 10^6 \text{ Hz}$)

极化离子所建立的电场 E_2 , 对洛伦兹有效电场进行修正时, 获得了满意的结果。下面对此进行简单的介绍。

首先来估算在只有电子位移极化时, 高介晶体的洛伦兹球内电场 E_2 。为计算方便起见, 所加外电场 E 的方向与晶体的某一晶轴, 例如 c 轴平行。以球心为原点, 作一直角坐标系, 其中 z 轴与 c 轴重合 (见图 1-36)。注意到所有偶极子都是在电场作用下形成的, 其方向均沿着 z 轴。不难看出, 由于晶格的对称性, 球内所有偶极子 μ 在球心处沿着 x 轴和 y 轴方向建立的电场分量恰好抵消。因此, 作用在球心被考察离子上的电场 E_2 是所有偶极子在球心处沿着 z 轴方向建立的电场的代数和。设在球内 $n(r)$ 或 $n(x, y, z)$ 处的点偶极子在球心建立的电位 φ 和电场强度在 z 轴方向的分量 E_z (见图 1-36) 分别为

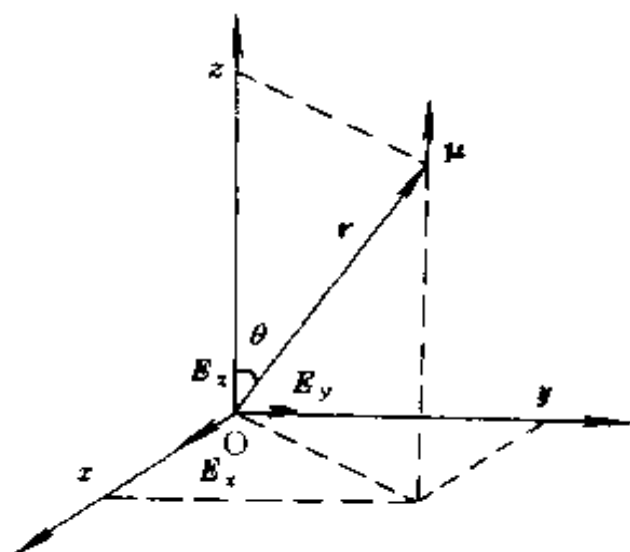


图 1-36 点偶极子 $\mu(r)$ 在球心处所建立的电场

$$\varphi = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\mu z}{4\pi\epsilon_0 (x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}} \quad (1-361)$$

$$E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z^2 - (x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \quad (1-362)$$

除去被考察离子外, 洛伦兹球内所有 N 个极化离子作用在球心被考察离子上的电场 E_2 为

$$E_z = \sum_{p=1}^N \frac{\mu_p}{4\pi\epsilon_0} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{(x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \quad (1-363)$$

式中 μ_p 是位于 $p(x_p, y_p, z_p)$ 处离子的感应偶极矩

$$\mu_p = \alpha_p E_p \quad (1-364)$$

其中 α_p 为离子的电子位移极化率, E_p 为作用在 p 点的有效电场。

离子晶体中总是存在着不同种类、不同相对位置的离子。在计算球内电场时,需将各类离子分别进行考虑。若晶体中有 m 类不同的离子。如第 k 类离子的感应偶极矩为 $\mu_k = \alpha_k E_k$, 第 j 类离子的感应偶极矩 $\mu_j = \alpha_j E_j$ 。这样第 k 类离子的感应偶极矩作用在被考察的第 k 类离子上的电场 E_{2kk} 为

$$\begin{aligned} E_{2kk} &= \alpha_k E_k \sum_{p=1}^{N_k} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi\epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \\ &= \alpha_k E_k C_{kk} \end{aligned} \quad (1-365)$$

而第 j 类离子的感应偶极矩作用在被考察的第 k 类离子上的电场 E_{2kj} 为

$$\begin{aligned} E_{2kj} &= \alpha_j E_j \sum_{p=1}^{N_j} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi\epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \\ &= \alpha_j E_j C_{kj} \end{aligned} \quad (1-366)$$

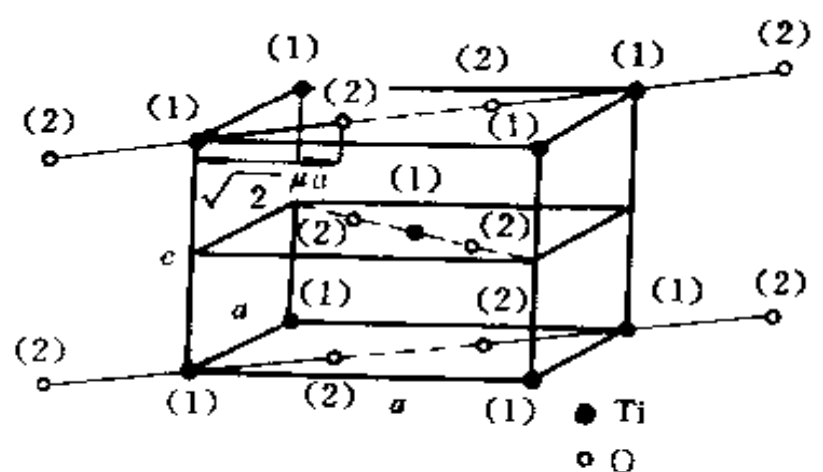
式中

$$C_{kk} = \sum_{p=1}^{N_k} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi\epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \quad (1-367)$$

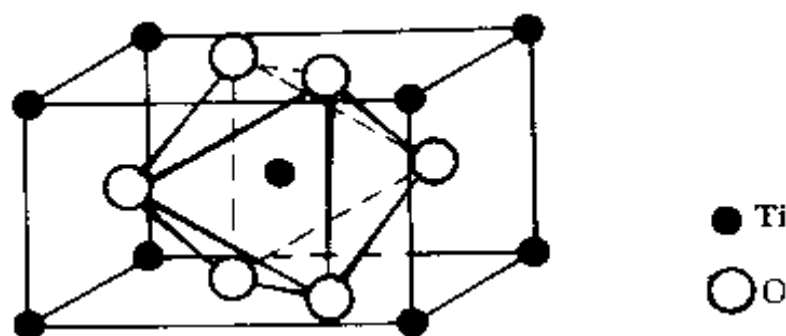
$$C_{kj} = \sum_{p=1}^{N_j} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi\epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \quad (1-368)$$

其中 N_k 和 N_j 分别为洛伦兹球内第 k 类和第 j 类离子的总数, 显然 $N_1 + N_2 + \cdots + N_k + \cdots + N_j + \cdots + N_m = N$ 。

C_{ii} 和 C_{ij} 分别称为同类离子和异类离子的有效电场结构系数(其中第一个脚标表示被考察的离子,第二个脚标表示周围离子),它们取决于晶体的结构型式、晶格常数和晶轴的取向,是一组收敛数列,可以直接根据晶体的结构型式和晶格常数进行计算。电场结构系数可能取正、也可能取负。当被考察离子周围的



(a)



(b)

图 1-37 (a)金红石晶体中的二类离子;

(b)金红石晶体中的氧八面体

某类离子加强了外电场的作用时,该类离子的结构系数取正值,反之则取负值。如果晶体中有 m 类不同种类,不同相对位置的离子,则其结构系数有 m^2 个。 m 类离子中的第一类离子除了受到异类离子的作用外,还受到同类离子的作用。图 1-37(a)表明,金红石型晶体中只有两类离子:钛和氧, $m=2$,其结构系数为 4;由图 1-38(a)可见,钙钛矿型晶体中,有四类离

子, $m=4$ 。这是因为从离子相对位置来看, 氧离子有两类, 在 z 轴方向上与 Ti(2) 处于同一连线上的 O(3) 和 Ti(2) 在同一垂直于 z 轴的平面内的 O(4)。由此结构系数有 16 个。表 1-11 列出了金红石晶体的电场结构系数。

表 1-11 金红石型晶体的结构系数^①

球心离子	脚标代码	周 围 离 子	
		Ti ⁴⁺	O ²⁻
Ti ⁴⁺	1	$C_{11} = -\frac{0.72}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{12} = +\frac{33.7}{a^3} \times 10^{10}$
O ²⁻	2	$C_{21} = +\frac{16.3}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{22} = -\frac{10.8}{a^3} \times 10^{10}$

① (a) 系苏联学者斯卡那维 (Skanavi) 计算结果。原使用 CGSE 制, 本书已换算为 SI 制。 (b) a 为晶格常数, 对于 TiO₂, $a = 4.58 \times 10^{-10} \text{m}$

电场结构系数求得后即可求出作用在每一个离子上的电场 E_{2k} 。

$$E_{2k} = E_{2k} + \sum_{j=1}^m E_{2kj} = \sum_{j=1}^m \alpha_j E_j C_{kj} \quad (1-369)$$

式中 $\sum_{j=1}^m E_{2kj}$ 中不包括 $j=k$ 的项。由此可以得到作用在 k 类离子上的有效电场 E_k 为

$$E_k = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + E_{2k} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \sum_{j=1}^m \alpha_j E_j C_{kj} \quad (1-370)$$

其中 k 和 j 均在 1 到 m 之间取值, 因此上式代表了 m 个联立方程组。由这一联立方程组可以解出作用在每一类离子上的有效电场 $E_k (k=1 \cdots m)$ 。注意到

$$P_s = (\epsilon_{\infty} - 1)\epsilon_0 E \quad (1-371)$$

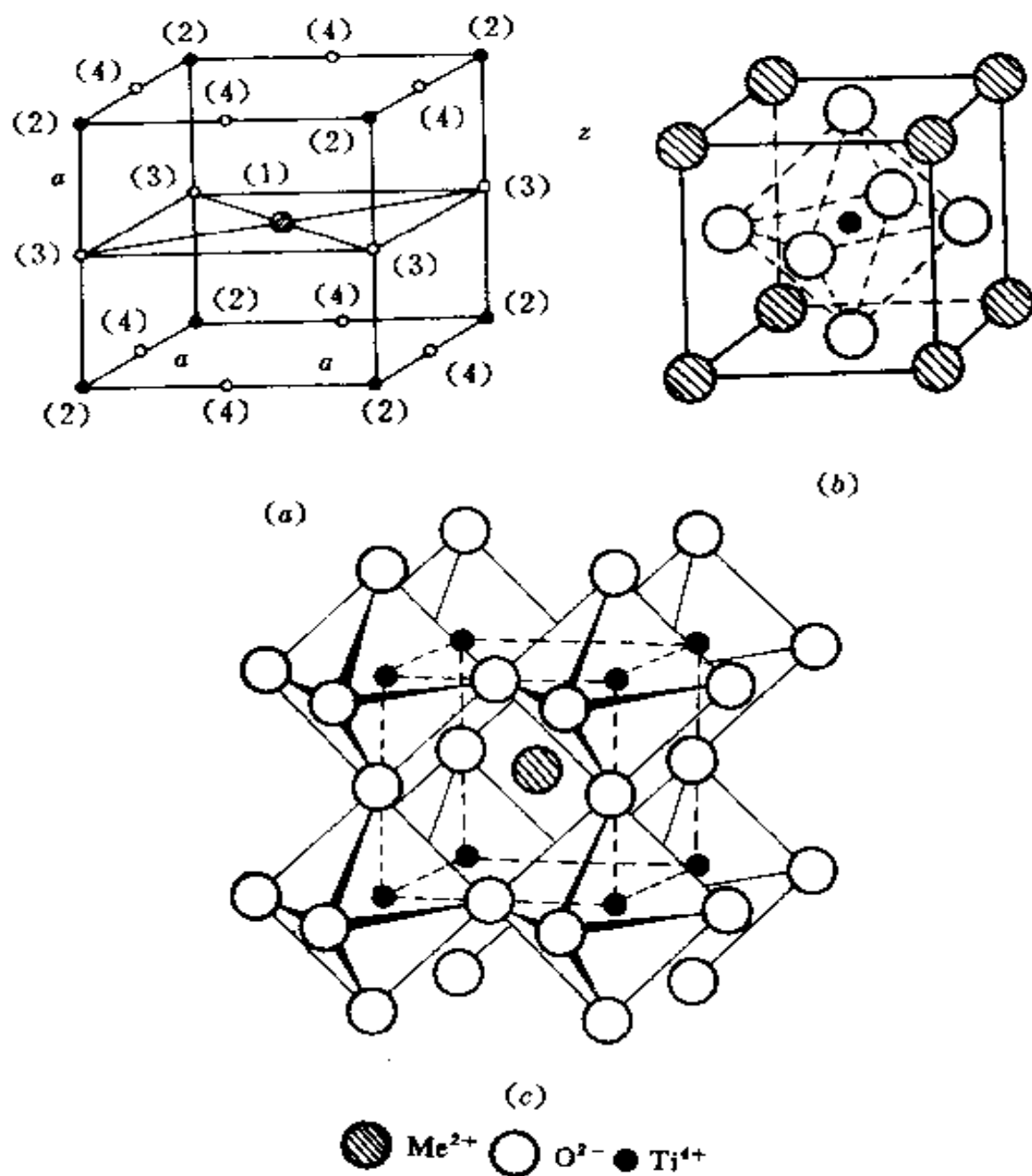


图 1-38 钙钛矿型晶格及其中的四类离子

$$P_k = \sum_{i=1}^n n_i \alpha_i E_i = n_0 \sum_{i=1}^n n'_{ik} \alpha_i E_i \quad (1-372)$$

式中 P_k 为电子位移极化强度, n_i 为单位体积中 k 种离子的数目, n_0 为单位体积中“分子数”, n'_{ik} 为每一“分子”中 k 类离子的个数。

这样代表联立方程组的式(1-369)和以上二个方程共有 $(m+2)$ 个方程。由这 $(m+2)$ 个联立方程组中消去 P_k 、 E 和 E_k ($k=1 \cdots m$) 共 $(m+2)$ 个参数后, 便可以获得类似于洛伦兹-洛伦茨公式的 ϵ_∞ 与 α_i 间的关系式。对于金红石型晶体, $m=2$, 如果略去离子的电子位移极化率的乘积项, 则可得近似公式为

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \simeq \frac{n_0}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{1e} + 2\alpha_{2e}}{1 - \alpha_{1e}C_{11} - \alpha_{2e}C_{22}} \quad (1-373)$$

对于钙钛矿型晶体, $m=4$, 也可得类似公式, 由于其表达式太复杂, 此处从略。这些公式, 实际上仍然是对洛伦兹-洛伦茨公式的一种修正。如取所有内场结构系数为零, 即不考虑 E_2 的作用, 式(1-373)和其它有关公式均简化为洛伦兹-洛伦茨公式。

对于金红石等高介晶体的电子位移极化, 当考虑了洛伦兹球内电场 E_2 的作用后, 由于 C_{11} 和 C_{22} 为负值, 因此由式(1-373)可以看出, 按该式计算而得的 ϵ_∞ 将低于不考虑 E_2 时所得结果。根据式(1-373)计算而得的 $\epsilon_\infty = 6.9$, 根据式(1-187)洛伦兹-洛伦茨公式计算而得的结果为 11.4, 实测值为 7.3。这表明对于这类晶体有效电场的估算是成功的。对计及 E_2 以后使 ϵ_∞ 降低的原因可作如下解释: 由表 1-11 可见, 金红石晶体中同类离子电场结构系数 C_{11} 、 C_{22} 小于零, 异类离子的 C_{12} 、 C_{21} 大于零。这表明同类离子间的相互作用使有效电场削弱,

而异类离子间的相互作用则使有效电场增强。从钛离子来看,由于钛离子本身的电子位移极化率 α_1 很小,即使存在很强的有效电场也难于通过钛离子的电子位移极化形成足够大的偶极矩。因此难于利用钛-氧离子间的强烈相互作用使有效电场增强;而从氧离子来看,氧-氧离子间的相互作用却很强烈,转而起着主导作用,削弱了作用在氧离子上的有效电场,使其低于洛伦兹场,这就导致 ϵ_∞ 降低。这表明,在金红石中当只存在电子位移极化时,并不能形成强大的有效电场。这一结果多少使人感到意外。

当电子和离子位移极化同时存在时,情况就完全不同了。在考察高介晶体的离子位移极化时,我们面临的困难是难以分别确定各类离子的位移量,因而也就无法确定各类离子在晶格点阵中各自的离子位移极化率。这里仍然只能采用一组正负离子在晶格点阵中的离子位移极化率和位移场等近似概念。对于金红石晶体也是如此,可以把钛-氧离子间的相对位移全部折算到钛离子上或氧离子上。如果令 E_1 为作用在钛离子上的有效电场,即钛离子的极化场; E_2 为作用在氧离子上的有效电场,即氧离子的极化场,那么使得一个 TiO_2 “分子”中钛离子相对于氧离子发生位移的有效电场可近似地取作 $(E_1 + E_2)/2$ 。如令 α_m 为一个 TiO_2 “分子”在金红石型晶格点阵中的离子位移极化率,则在计及离子位移的作用后,作用在钛离子和氧离子上的有效电场可以表示为

$$\begin{aligned} E_1 &= E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \alpha_1 E_1 C_{11} + \alpha_2 E_2 C_{12} + \frac{\alpha_m}{2} \frac{E_1 + E_2}{2} C_{12} \\ E_2 &= E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \alpha_1 E_1 C_{21} + \alpha_2 E_2 C_{22} + \alpha_m \frac{E_1 + E_2}{2} C_{21} \end{aligned}$$

(1-374)

上式 E_1 中的 $\alpha_m/2$ 是由于每个 TiO_2 “分子”中含有两个氧离子, 因此, 在计算钛离子的极化场时, 把钛氧间的相对位移全部折算到氧离子上时, 计算每一氧位上离子极化形成的偶极矩应取 α_m 的一半。注意到

$$P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E$$

$$P = n_0 \alpha_{1s} E_1 + 2n_0 \alpha_{2s} E_2 + n_0 \alpha_m \frac{E_1 + E_2}{2}$$

其中 n_0 为单位体积中 TiO_2 “分子”数。由以上 4 个关系式中消去 P 、 E 、 E_1 和 E_2 即可求得介电常数与离子极化率间的关系式。略去该关系式中含有极化率乘积的各项后可得以下简化公式:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \simeq \frac{n_0}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{1s} + 2\alpha_{2s} + \alpha_m}{1 - \alpha_{1s}C_{11} - \alpha_{2s}C_{22} - \alpha_m C_{21}} \quad (1-375)$$

注意到 $|C_{11}| < |C_{22}|$, 因此有

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \simeq \frac{n_0}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{1s} + 2\alpha_{2s} + \alpha_m}{1 - \alpha_{2s}C_{22} - \alpha_m C_{21}} \quad (1-376)$$

当没有离子位移极化时, 式(1-375)即为纯电子位移极化时的式(1-373)。当上式中取 $\alpha_{1s} = 0.262 \times 10^{-40} \text{F/m}^2$, $\alpha_{2s} = 3.05 \times 10^{-40} \text{F/m}^2$, $\alpha_m = 1.11 \times 10^{-40} \text{F/m}^2$, 则由式(1-375)计算可得 ϵ_r 为 170, 而实测值为 173.9, 可以认为理论估算基本上是成功的。仔细分析式(1-375)并将其与式(1-373)对照, 可以得到出现高介电常数的重要线索。由式(1-375)可见, 等式右边分母中的 $\alpha_m C_{21}$ 一项起着重要的作用。其中 C_{21} 体现了钛离子点阵上出现的偶极矩对氧离子极化场的作用。注意到钛离子是高电价、小半径离子, 由图 1-37(b)可见, Ti^{4+} 在金红石晶体内部又处在由氧离子构成的八面体间隙中, 因此在电场作用下钛离子是比较容易发生位移的。钛离子相对于其平衡位置的位移

等效于在钛离子晶位上引入了一个偶极矩。这一偶极矩通过金红石晶体的特殊构造(电场结构系数 C_{21} 很大),增强了氧离子的极化场。注意到氧离子的电子位移极化率很大,氧离子在增强了的极化场作用下,电子云发生很大畸变,其偶极矩明显增大。而这一点又通过金红石晶体的特殊结构(电场结构系数 C_{12} 很大),反作用到钛离子晶位上,增大了使钛离子发生位移的有效电场,促使钛离子发生更强烈的位移。在这种循环作用下,最后,晶体中的钛离子发生很大的位移,氧离子的电子云发生强烈的畸变,钛、氧离子上的有效电场均大为增强,晶体处在强烈的极化状态下,这就使晶体的介电常数上升到很高的数值。由上所述可见,在这类晶体中,电子与离子位移极化之间的相互作用是关键性的因素。这两种极化形式,通过特殊的晶体构造:“耦合”起来,形成某种形式的正反馈,从而大大增强了晶体的有效电场。

以上对金红石型晶体的讨论也适用于钙钛矿型和其它高介电常数晶体。由图 1-38(b)(c)可见,在钙钛矿型晶体中,处在氧八面体间隙中的高电价、小半径钛离子仍然起着关键性的作用。钛离子在电场下的位移,通过特殊的晶体构造(C_{33} 是很大的正值)加强了作用在与钛离子位移方向在同一直线上的氧原子(O(3))的极化场,使其电子云发生强烈的变形。而这些氧原子被强烈极化后,又通过特殊的晶体构造(C_{33} 是很大的正值)反作用在钛离子上,增强了作用在钛离子上的有效电场,促使钛离子发生更强烈的位移。有效电场的增强是沿着这一条钛氧离子线发展起来的。在以后的讨论中我们将会看到,这条钛氧线在钙钛矿型晶体中形成自发极化时,也起着重要的作用。在这类晶体中,还有一部分不在钛氧线上的氧原子

(O(4))在极化过程中的作用不大,故常称不活泼氧原子。此外晶体中的钙离子(称A位离子)对极化的贡献常常可以略去,但是由于A位离子对其晶格常数的影响很大,从而影响了钛离子所在势陷的形状及其在势陷中的振动方式,因此对于晶体是否具有自发极化和铁电性质的影响是很大的。

6. 复合电介质

复合电介质是一种不均匀电介质。它是由两种或两种以上组成和结构不同的组元所构成的介质材料。确定复合电介质的介电常数是我们经常遇到的问题。

(1)理想复合电介质

为使问题简化起见,这里我们不考虑实际电介质中所存在的漏导电流,即电导率 $\gamma=0$,这就是理想电介质的情况。

对于两组份复合电介质,可用如图 1-39 所示的两种介质并联或串联组成的平板电容器模型来计算介电常数。

若两组份复合介质的介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 ,由图 1-38

(a)可见,对于并联的电容器的电容量 C

$$C = C_1 + C_2 \quad (1-377)$$

并有

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 A_1}{d}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 A_2}{d}$$

$$(1-378)$$

其中 C_1 、 A_1 和 C_2 、 A_2 分别是介电常数为 ϵ_1 和 ϵ_2 的电介质的电容量与电极面积, d 则为它

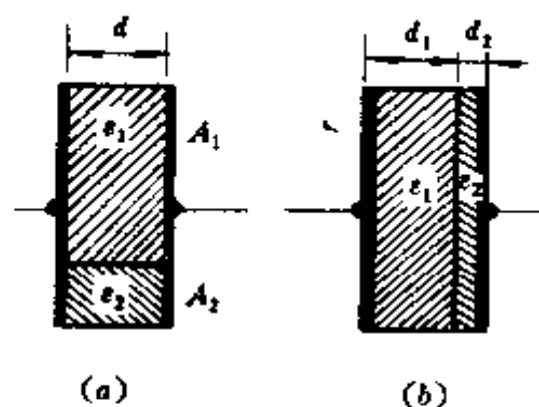


图 1-39 并联(a)和串联(双层)

(b)复合介质电容器

们的厚度。如果以 ϵ_r 表示复合电介质的等效介电常数,则电

容量 C 也可表示为

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r (A_1 + A_2)}{d} \quad (1-379)$$

由以上三式可得

$$\epsilon_r = \epsilon_1 \frac{A_1}{A_1 + A_2} + \epsilon_2 \frac{A_2}{A_1 + A_2} \quad (1-380)$$

若令

$$\frac{A_1}{A_1 + A_2} \equiv y_1, \quad \frac{A_2}{A_1 + A_2} \equiv y_2, \quad (1-381)$$

则可得

$$\epsilon_r = y_1 \epsilon_1 + y_2 \epsilon_2 \quad (1-382)$$

其中 $y_1 + y_2 = 1$ 。

对于串联(双层)的情况见图 1-39(b), 电容量间的关系可表示为

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1-383)$$

$$C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 A}{d_1}, \quad C_2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 A}{d_2} \quad (1-384)$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d_1 + d_2}$$

$$\frac{d_1}{d_1 + d_2} \equiv y_1, \quad \frac{d_2}{d_1 + d_2} \equiv y_2 \quad (1-385)$$

由以上关系可得

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{y_1}{\epsilon_1} + \frac{y_2}{\epsilon_2} \quad (1-386)$$

对于有 m 种介质的一般情况, 式(1-382)和式(1-386)则相应分别变为

$$\epsilon_s = \sum_{i=1}^m y_{ip} \epsilon_i \quad (1-387)$$

$$\frac{1}{\epsilon_s} = \sum_{i=1}^m \frac{y_{is}}{\epsilon_i} \quad (1-388)$$

但是,实际上很多复合介质是几种分组分混乱分布或“统计”分布的混合物。在这种情况下,图 1-39 的等效电路及其相应公式(1-382)、(1-386)就不再适用了。这种统计混合物的介电常数值在并联和串联模型计算值之间

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^m \frac{y_{is}}{\epsilon_i}} \leq \epsilon_s \leq \sum_{i=1}^m y_{ip} \epsilon_i \quad (1-389)$$

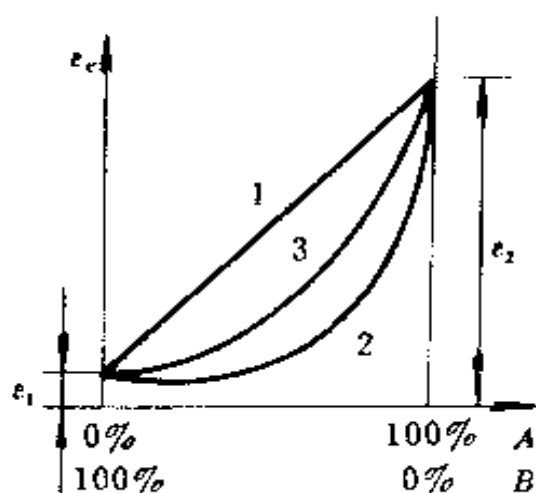


图 1-40 A 与 B 两组分混合物的介电常数 ϵ_s 与该两组分在混合物中体积分数的关系
1—并联;2—串联;3—统计分布

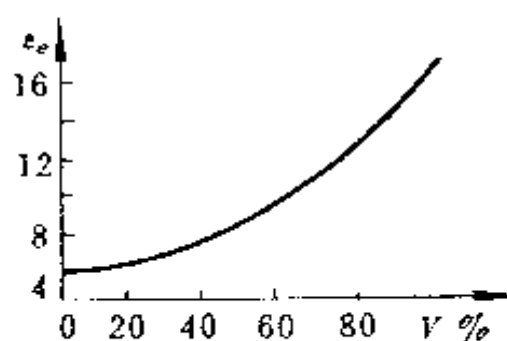


图 1-41 环己醇和乙酸乙酯两种极性液体混合物的介电常数与环己醇体积分数的关系

图 1-40 表示了以上的关系。图 1-41 示出了两种极性液体混

合物的介电常数与其组分含量的关系。极性液体混合物的介电常数与环己醇体积分数的关系。

根据理论推断和实验结果得到了很多有关计算统计混合物介电常数的公式。其中受到公认的著名公式是“混合对数定律”，对于两组分混合物的情况可表示为

$$\lg \epsilon_s = y_1 \lg \epsilon_1 + y_2 \lg \epsilon_2 \quad (1-390)$$

式中 y_1 和 y_2 分别表示介质 1 和介质 2 的体积分数。对有 m 组分混合的一般情况

$$\lg \epsilon_s = \sum_{i=1}^m y_i \lg \epsilon_i \quad (1-391)$$

这类混合物介电常数的温度系数可表示为

$$\frac{1}{\epsilon_s} \frac{d\epsilon_s}{dT} = \sum_{i=1}^m y_i \frac{1}{\epsilon_i} \frac{d\epsilon_i}{dT} \quad (1-392)$$

在两组分复合介质中的电场，并联时按图 1-39 所示平板电容器模型，与均匀电介质无异。串联的双层介质则如图 1-42 所示。由于双层介质界面上电位移向量连续： $D_1 = D_2$ ，因此

$$\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2 \quad (1-393)$$

若所加直流电压为 U ，则有

$$U = U_1 + U_2 = E_1 d_1 + E_2 d_2 \quad (1-394)$$

$$E_1 = \epsilon_2 \frac{U}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1} \quad E_2 = \epsilon_1 \frac{U}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1} \quad (1-395)$$

(2) 实际双层电介质

实际电介质中总或多或少地存在着一定数量的载流子，电导率 γ 并不等于零。现有两种组分的电介质串联组成双层复合介质电容器，它们的介电常数和电导率相应为 ϵ_1 、 ϵ_2 和 γ_1 、 γ_2 ，厚度分别为 d_1 、 d_2 。如果加上直流电压 U ，在加压瞬时，电

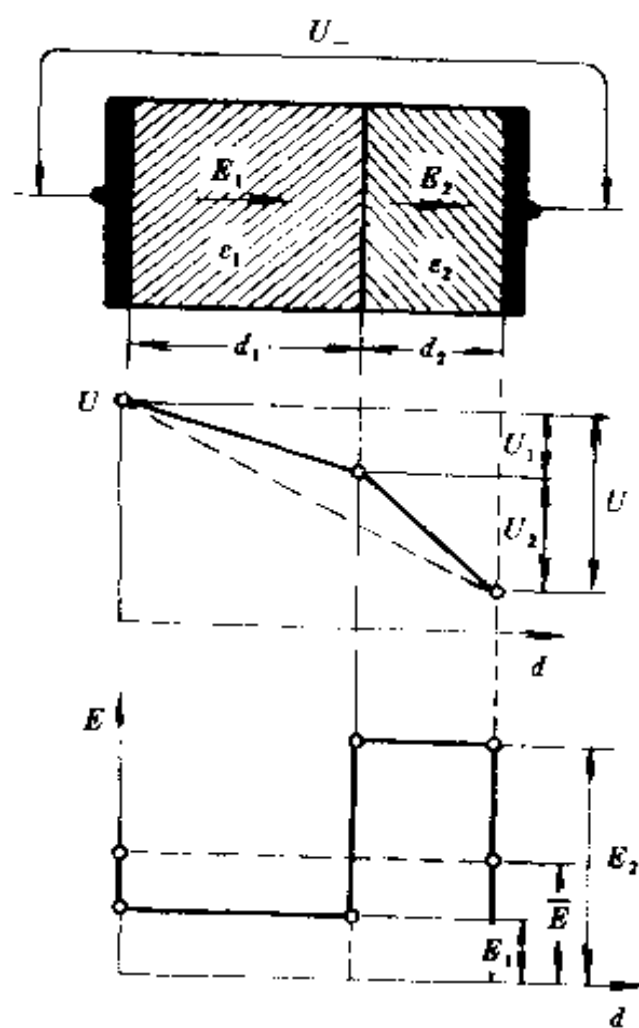


图 1-42 双层介质平板电容器中的电场

容器充电,这时双层介质中的电场按介电常数分布

$$\epsilon_1 E_1(t) = \epsilon_2 E_2(t) \quad (1-396)$$

但是由于电介质中有电导存在,稳态时,双层介质的稳态电流密度 j ,根据电流连续性原理有

$$j = \gamma_1 E_1 = \gamma_2 E_2 \quad (1-397)$$

式(1-397)表明,稳态时,双层介质中的电场按电导率分布

由以上讨论可见,在从始态到稳态的过渡过程中,双层介质的电场分布随时间发生变化,其传导电流密度也随时间发生变化

$$j_1(t) = \gamma_1 E_1(t), j_2(t) = \gamma_2 E_2(t) \quad (1-398)$$

并且一般

$$j_1(t) \neq j_2(t)$$

由于在过渡过程中双层介质内传导电流密度不相等,因此必然在介质的分界面上形成自由电荷的聚积,造成电介质中电荷的不均匀分布,这是一种空间电荷极化,也称夹层极化。 $j_1(t) - j_2(t)$ 就是单位时间内聚积在单位界面面积上的电

荷。

下面我们来确定在过渡过程中电场和电流密度的变化。由于在介质的界面上全电流密度 j 是连续的, 即

$$\begin{aligned} j &= \gamma_1 E_1 + \epsilon_0 \epsilon_1 \frac{dE_1}{dt} \\ &= \gamma_2 E_2 + \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt} \end{aligned} \quad (1-399)$$

式中 $\epsilon_0 \epsilon_1 \frac{dE_1}{dt} = \frac{dD_1}{dt}$, $\epsilon_0 \epsilon_2 \frac{dE_2}{dt} = \frac{dD_2}{dt}$ 是位移电流密度。已知作用在电容器上的直流电压为 U , 并有

$$U = E_1 d_1 + E_2 d_2$$

由以上二式联立可以求得

$$E_1 = \frac{\gamma_2}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_2} U + \left(\frac{\epsilon_2}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1} - \frac{\gamma_2}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} \right) U e^{-t/\tau} \quad (1-400)$$

$$\begin{aligned} E_2 &= \frac{\gamma_1}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} U + \left(\frac{\epsilon_1}{d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1} - \frac{\gamma_1}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} \right) U e^{-t/\tau} \\ j &= \frac{\gamma_1 \gamma_2}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} U + \frac{(\epsilon_1 \gamma_2 - \epsilon_2 \gamma_1)^2 d_1 d_2}{(d_1 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_1)^2 (d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1)} U e^{-t/\tau} \end{aligned} \quad (1-401)$$

$$\tau = \frac{d_1 \epsilon_0 \epsilon_2 + d_2 \epsilon_0 \epsilon_1}{d_1 \gamma_2 - d_2 \gamma_1}$$

在式(1-401)全电流密度表达式中, 第二项与时间有关, 随时间作指数减少, 最后趋近于零。它与界面上电荷的积聚有关, 表明夹层极化的建立过程。而式(1-401)第一项则为传导电流密度。若设双层介质中的平均电场为 E , 则有 $U = (d_1 + d_2)E$, 将其代入第一项则可得到双层介质的等效电导率 γ

$$\gamma = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (d_1 + d_2)}{d_1 \gamma_2 + d_2 \gamma_1} \quad (1-402)$$

将式(1-400)代入式(1-398)可得

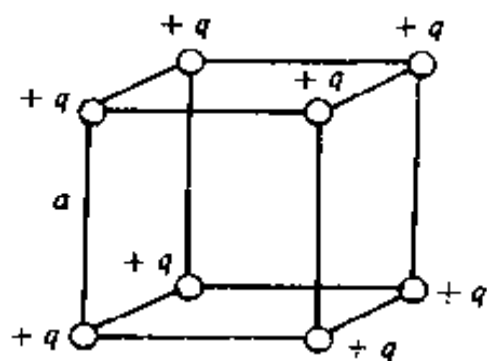
$$j_1 - j_2 = \frac{\gamma_1 \epsilon_2 - \gamma_2 \epsilon_1}{d_1 \epsilon_2 - d_2 \epsilon_1} U e^{-t/\tau} \quad (1-403)$$

由此可以求得双层介质界面上自由电荷面密度为

$$\int_0^\infty (j_{r1} - j_{r2}) dt = \frac{\epsilon_0 (\gamma_1 \epsilon_2 - \gamma_2 \epsilon_1)}{d_2 \gamma_1 - d_1 \gamma_2} U \quad (1-404)$$

习 题

- 1-1. 半径为 a 的球带电量为 q , 电荷密度正比于距球心的距离。求空间的电位, 电场分布。



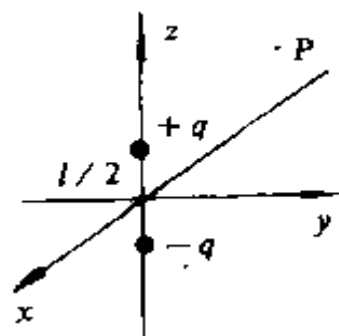
题 1-2 图

- 1-2 电量为 q 的 8 个点电荷分别位于边长为 a 的立方体各顶角。求其对以下各点的电矩: (1) 立方体中心; (2) 某一面中心; (3) 某一顶角; (4) 某一棱的中点。若 8 个点电荷中 4 个为正电荷、4 个为负电荷, 重新计算上述问题。

- 1-3. 设正、负电荷 q 分别位于 $(0, 0, l/2)$ 、 $(0, 0, -l/2)$, 如图所示。求场点 P 处的电势。若用多极展开式的前两项作为场点 P 处电势计算的近似表达式, 试计算在场点 $(0,$

$(0, \frac{3}{2}l)$ 处电势的近似值, 并与实际值相比较。

- 1-4. 分别绘出电偶极子、电四极子和电八极子的图形, 并给出其相应的电偶极子强度, 电四极子强度, 电八极子强度。



题 1-3 图

- 1-5 试证明位于 $(0, 0, l)$ 的点偶极子 (方向沿 z 轴) μ 在场点 r 的电势 ψ 的 r 展开式为

$$\psi(r, \theta) = \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{l^{n-1}}{r^{n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (r > l)$$

- 1-6. (1) 试证明电偶极子 $\mu (=ql)$ 在电场 E 中的的转矩 M 和势能 W 分别为

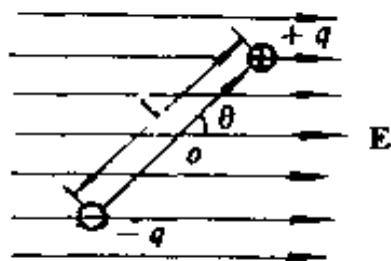
$$M = \mu \times E; \quad W = -(\mu \cdot E)$$

- (2) 指出偶极子在电场中的平衡位置、稳态平衡位置。
(3) 当 μ 与 E 的夹角从 θ_1 变到 θ_2 时, 求电场力所做的功和偶极子势能的变化。

- 1-7. 两个电偶极子 μ_1, μ_2 相距 R , 讨论两偶极子间的相互作用能。

- 1-8. 什么是电介质的极化? 介质极化是由哪些因素决定的?

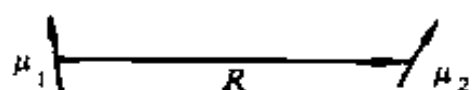
- 1-9. 什么叫退极化场? 试用极化强度 P 来表示一个介电常数为 ϵ 的平板介质电容器的



题 1-6 图

退极化场, 宏观平均电场和极板上充电电荷电场。

- 1-10. 在均匀电场 E_0 中放置一半径为 a 的导体球, 求球的

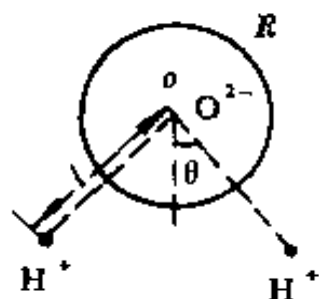


题 1-7 图

感应电荷在远场处的电势及球内的电势、电场。由此证明导体球的引入,对远场而言相当于引入了一个点偶极子。并求出导体球的极化率。

- 1-11. 试证明在电场 E_0 中引入一偶极矩为 μ_0 的分子,则该分子具有的势能为 $W = -\mu_0 E - \frac{1}{2} \alpha E^2$, 其中 α 为分子极化率。
- 1-12. H_2O 分子可以看成是半径为 R 的 O^{2-} 离子与两个质子(H^+)组成,如图所示,其中 $l > R$, $H^+ O^{2-} H^+$ 间夹角为 2θ , 证明分子偶极矩值为

$$\mu = 2el \cos \theta \left(1 - \frac{R^3}{l^3} \right)$$

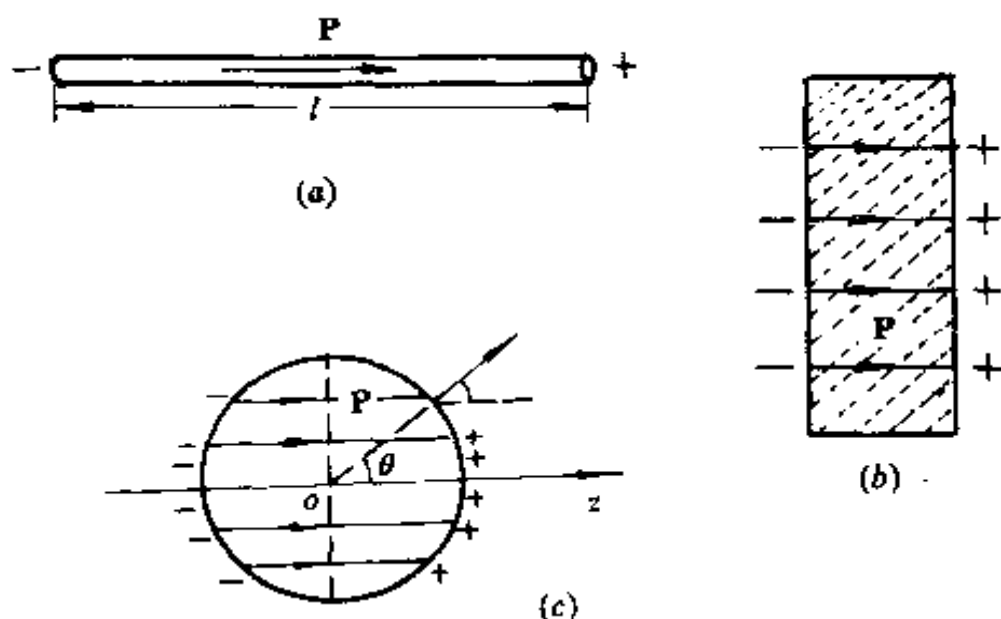


题 1-12 图

- 1-13. 在无限大电介质(ϵ_1)中有均匀电场 E_0 , 若在该介质中有一半径为 a 、介电常数为 ϵ_2 的介质球, 求球内外的电势、电场及介质球电偶极矩 μ . 讨论介质球带来的影响, 并将结果推广到

$$(1) \epsilon_1 = 1, \quad (2) \epsilon_2 = 1$$

- 1-14. (1) 求沿轴向均匀极化的介质细棒中点的退极化场。已知细棒的截面积为 S , 长度为 l , 极化强度为 P , 如图(a)所示。
- (2) 一无限大的电介质平板, 其极化强度为 P , 方向垂直于平板面。求板中点 O 处的退极化场。已知板厚为



题 1-14 图

d , 如图(b)所示。

(3) 求均匀极化的电介质球在球心产生的退极化场。已知球半径为 r , 极化强度为 P , 如图(c)所示。

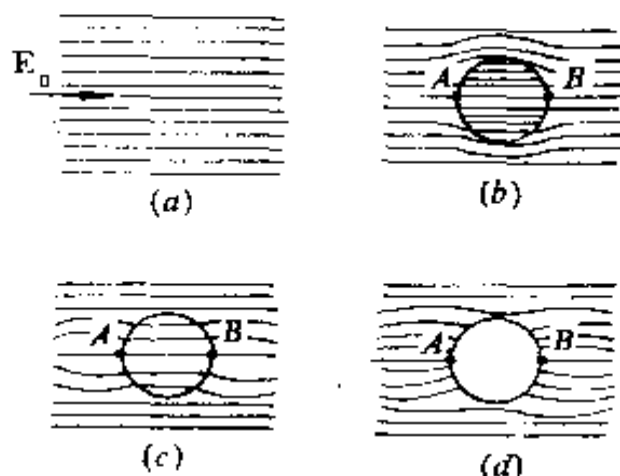
(4) 从(1)、(2)、(3)的计算结果, 可以给出什么样的结论(电介质退极化场的大小与电介质的纵、横线度的关系)?

- 1-15. 试证明, 昂沙格有效电场也适用于非极性介质, 即昂沙格有效电场概括了洛伦兹有效电场。
- 1-16. 为什么说克-莫方程是表征介质宏、微观参数的关系式。由该方程可以看出, 随材料密度的提高, ϵ_r 将如何变化。并给出克-莫佯谬: 即当密度到一定值时 $\epsilon = \infty$; 密度再提高时 $\epsilon < 0$ 。并论证在实际情况中这是不可能的。

1-17. 已知 CO_2 在 $T=300\text{K}$ 时, $\epsilon=1.0076$, $N_0=2.7 \times 10^{25}/\text{m}^{-3}$, $n=1.000185$, 求其固有偶极矩 μ_0 。

1-18. 在某一种偶极子气体中, 若每个偶极子的极化强度为 1Debye , 计算在室温下使此气体达到 0.1% 取向极化饱和值时所需要的电场。

1-19. (XO) $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$
(OX) 这类分子由两个理想基团“ CH_2OX ”通过一个碳单键“ $\text{C}-\text{C}$ ”相连



题 1-23 图

接。已知每个子基团“ $-\text{CH}_2\text{OX}$ ”的偶极矩为 2.5Debye , 相对中间碳单键成 45° 角。在标准状态下对该气态实验测量表明 ϵ_r 为 1.01 , 光学折射率为 1.0005 , 试确定两个子基团间的相对取向。

1-20. 已知 He 原子(单原子气体)的极化率为 $2.19 \times 10^{-41} \text{F} \cdot \text{m}^2$, 计算在标准状态下, 其介电常数 ϵ_r 及折射率 n , 并与实验数据 $\epsilon_r=1.000074$, $n=1.000035$ 相比较。

1-21. 试说明 TiO_2 晶体为什么具有较高的 ϵ_r 。

1-22. 试证明对非极性气体电介质 $d\epsilon/dP > 0$, $d\epsilon/dT < 0$, 式中 P 为气体压力, T 为气体温度。

1-23. 介电常数为 ϵ_1 的电介质充满整个空间, 且其中存在均匀电场 E_0 (见图(a)) 今在其中引入一个介电常数为 ϵ_2

的电介质球,图(b)、(c)、(d)为三种情况,图中线条为电力线,讨论三种情况下介电常数与 ϵ_1 的关系及其相互作用关系。

- 1-24. 对于离子晶体,若两个离子间的斥力取玻恩函数时,试证明一对正、负离子的位移极化率为 $\alpha_s = \frac{R_0^3}{(n-1)4\pi\epsilon_0}$, 其中 R_0 为两离子间的距离, n 为波恩函数 $\frac{n^b}{r^{n+1}}$ 中的常数。
- 1-25. 列举一些材料的极化类型以及在各种频率下所能发生的极化形式。

主要参考书目

- [1] Coelho, R. : *physics of Dielectrics for the Engineer* , Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979
- [法] R. 科埃略著:《电介质物理学》(工科用)吕景楼、李守义译,北京。科学出版社,1984
- [2] Bottcher, C. J. F. : *Theory of Electric Polarization* , 2nd ed., , Amsterdam-London-New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1973
- [3] Debye, P. : *Polar Molecules*, Dover, Dover Publications, Inc, 1928
- [4] Frohlich, H. : *Theory of Dielectrics*, Oxford, Clarendon Press, 1958

- [5] Brown, W. F. JR. : *Dielectrics* , Berlin, Springer-Verlag, 1956
- [6] Von Hippel, Arlthur R. : *Dielectrics and Wave*, New York, Charpman & Hall, 1954
- [7] Von Hippel, Arthur R. : *Dielectric Materials and Applications*, New York, John Wiley & sons, Inc, 1957
- [8] 姚熹:《无机电介质》,西安,西安交通大学,1963
- [9] 孟中岩,姚熹主编:《电介质理论基础》,北京,国防工业出版社,1980
- [10] 陈季丹、刘子玉主编:《电介质物理学》,北京,机械工业出版社,1980
- [11] Purcell, E. M. : *Electricity and Magnetism*, Berkeley Physics Course, Vol. 2, New York, McGraw-Hill Book Company, 1965
- [12] 冯慈璋主编:《电磁场》,第二版,北京,高等教育出版社,1983
- [13] Kittel, C. : *Introduction to solid state Physics*, 5th Edition, New York, John Wiley & sons, Inc. 1976
- [14] Azaroff, L. V. : *Introduction to Solids*, New York, McGraw-Hill Book Company, 1960
- [15] Azaroff, L. V. ; Brophy, J. J. : *Electronic Processes in Materials*, New, York, McGraw-Hill Book Company, 1963
- [16] Beam, W. R. : *Electronics of Solids*, New York, McGraw-Hill Book Company, 1960
- [17] Hutchison, T. S. and Baird, D. C. : *The Physics of Engineering Solids*, New York, John Wiley & sons, Inc, 1963

- [18] Сканави Г. и. : *изиека диэлкмриков Москва*
Государственное Издательство 1949
[苏] 斯卡那维著:《电介质物理学》,陈以鸿译,北京,
高等教育出版社,1958
- [19] Богородицкии, Н. П., : *Теория диэлектриков, Москва,*
Изпательство энергия ,1965
- [20] Tarcev, B. : *Physics of Dielectric Materials* , Translated
from the Russian by A. Troitsky, Moscow, Mir Publishers
1975
- [21] Mott, N. F. Gurney, R. W. : *Electronic Processes in Ionic*
Crystals, Second Edition London, Oxford University Press,
1953
- [22] 岡小天、中田修:《固体誘電体論》,第二刷发行,東京
都、株式会社岩波書店,1962

第二章 变化电场中的电介质

§ 2.1 电介质的极化过程

在恒定电场作用下,电介质的静态响应是介质响应的一个重要方面。事实表明,无论从应用或从理论上来看,变化电场作用下的介质响应,具有更重要和更普遍的意义。

前面已经指出,电介质极化的建立与消失都有一个响应过程,需要一定的时间。电介质极化与时间有关的现象,一般来说,是由于所有的物理过程不可避免地存在着惰性而引起的。可以说没有一种材料系统能够随着外界驱动力作无限快速的变化。这个惰性就是物质移动和转动时的力学惯性,或者是速率过程所表现的行为。其最终的结果是极化时间函数 $P(t)$ 与电场的时间函数 $E(t)$ 不一致, $P(t)$ 滞后于 $E(t)$ 并且函数形式也有变化。

相对于电介质极化明显滞后的响应,真空的响应却是即时的,其电荷 $\epsilon_0 E$ 随着电场即时变化。电位移 D 是由真空的即时贡献 $\epsilon_0 E(t)$ 和介质的滞后贡献 $P(t)$ 二个分量所组成,可表示为

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P(t) \quad (2-1)$$

具体来说,在静电场作用下,由于有足够长的时间使极化达到稳定状态,因此就可以不考虑它的建立过程,而以恒稳状

态进行处理,于是相应的极化参数及其物理量;介电常数 ϵ 、极化率 χ 、电位移 D 、极化强度 P 等都是静态的,与时间无关。但这仅仅是特例。在变化电场作用下的极化响应大致可能有以下三种情况:如果电场的变化很慢,相对于极化建立的时间,象在静电场中那样,极化完全来得及响应,这时就无需考虑响应过程,因此可以按照与静电场类似的方法进行处理;如果电场的变化极快,以致极化完全来不及响应,因此也就没有这种极化发生;如果电场的变化与极化建立的时间可以相比拟,则极化对电场的响应强烈地受到极化建立过程的影响,产生比较复杂的介电现象,这时极化的时间函数与电场的函数不相一致。这就是本章主要讨论的问题。

由于电子弹性位移极化的响应时间极快,可以与可见光的变化周期相比拟,因此在远低于光频的情况下,如在无线电频率范围内,电子位移极化可以看成是即时的,离子弹性极化也有类似的情况。因此弹性位移极化也称为瞬时极化,其极化强度以 P_{∞} 表示。偶极子取向极化等弛豫极化对外场的响应时间较慢,故也称缓慢极化,其极化强度以 P_r 表示。因此极化响应 $P(t)$ 就是两者的叠加,即

$$P(t) = P_{\infty}(t) + P_r(t) \quad (2-2)$$

其中瞬时极化强度 P_{∞} 可表示为

$$P_{\infty} = \epsilon_{\infty} \chi_{\infty} E(t) = \epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1) E(t) \quad (2-3)$$

式中 χ_{∞} 为瞬时极化率,它等于

$$\chi_{\infty} = \epsilon_{\infty} - 1 \quad \text{或} \quad \epsilon_{\infty} = \chi_{\infty} + 1 \quad (2-4)$$

这时 $D(t)$ 就可表示为

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + P_{\infty}(t) + P_r(t) = \epsilon_0 \epsilon_{\infty} E(t) + P_r(t) \quad (2-5)$$

其中 $\epsilon_0 \epsilon_\infty E(t)$ 可以看成是瞬时响应部分。对 $D(t)$ 求导可得位移电流密度 $j_D(t)$

$$\begin{aligned} j_D(t) &= \epsilon_0 \frac{dE}{dt} + \frac{dP}{dt} = \epsilon_0 \frac{dE}{dt} + \frac{dP_\infty}{dt} + \frac{dP_r}{dt} \\ &= \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE}{dt} + \frac{dP_r}{dt} = j_\infty(t) + j_r(t) \end{aligned} \quad (2-6)$$

其中
$$j_\infty(t) = \epsilon_0 \frac{dE}{dt} + \frac{dP_\infty}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{dE}{dt} \quad (2-7)$$

$$j_r(t) = \frac{dP_r}{dt} \quad (2-8)$$

式中 $j_\infty(t)$ 可以看成是即时响应的瞬时电流密度, $j_r(t)$ 则是弛豫极化建立和消失过程中产生的电流密度。应该指出, 上式中真空的位移电流密度 $\epsilon_0(dE/dt)$ 不是电荷的定向运动, 而极化强度的变化率 dP/dt 则实质上是电荷的定向运动造成的。当然这里所指的电荷是束缚电荷而不是自由电荷。显然束缚电荷电流密度不可能保持恒稳不变, 它总是要随时间或快或慢地衰减, 最后趋于零。

§ 2.2 电介质极化的时域响应

对于随时间任意变化的电场, 可以用 δ -函数 $\delta(t)$ ^①、阶跃

① $\delta(t) = \begin{cases} 0 & t \neq x \\ \infty & t = x \end{cases}$ 对包括 $t = x$ 的任何区间 A 有

$$S(t) = \int_A \delta(t) dt = 1 \text{ 或 } S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = 1$$

$\delta(t)$ 就称 δ -函数, 也称 Dirac 函数或脉冲函数。 δ -函数的积分 $S(t)$ 称阶跃函数, 阶跃函数是一个突然上升的函数。

函数 $S(t)$ 以及调和函数 $\sin \omega t$ 或 $\cos \omega t$ 这三种基本函数形式的组合表示。 δ -函数实际上是表示电场在某时刻变化的速率,具有时间倒数的量纲。阶跃函数则是 δ -函数的积分。阶跃函数和调和函数是没有量纲的。

1. 在阶跃电场作用下的介质极化响应

若对线性材料在 $t=x$ 时刻施加一阶跃电场 $E(t) = E_0 S(t)$, 如图 2-1(a) 所示, 其中 $S(t)$ 为单位阶跃函数。 $S(t)$ 、 $E(t)$ 可分别表示如下:

$$S(t) = \begin{cases} 0 & t < x \\ 1 & t \geq x \end{cases} \quad E(t) = \begin{cases} 0 & t < x \\ E_0 & t \geq x \end{cases} \quad (2-9)$$

并有

$$\begin{aligned} dS/dt|_{t=x} &= \delta(x) \rightarrow \infty, \\ dE/dt|_{t=x} &= E_0 \delta(x) \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2-10a)$$

$$\delta(x) dt = 1,$$

$$S(t) = \int_x^\infty \delta(t) dt = 1 \quad (2-10b)$$

$$dE(x) = E_0 \delta(x) dt = E_0,$$

$$E(t) = \int_x^\infty E_0 \delta(t) dt = E_0 S(t) = E_0 \quad (2-10c)$$

由图 2-1(b) 可见, 这种极化响应正如式 (2-2) 所示, 分成即时响应分量 P_∞ 和缓慢响应或弛豫响应分量 P_r 两部分。若以函数 $\varphi(t-x)$ 来表征弛豫极化的滞后程度, 其中 $t-x$ 表示电场作用以后的后效时间, 则有

$$\varphi(t-x) = \begin{cases} 0 & t-x=0 \\ 1 & (t-x) \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2-11)$$

这时 $P_r(t)$ 和相应的 $P(t)$ 及 $D(t)$ 可分别表示如下:

$$P_r(t) = \epsilon_0 \chi_{re} \varphi(t-x) E(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \varphi(t-x) E(t) \quad (2-12a)$$

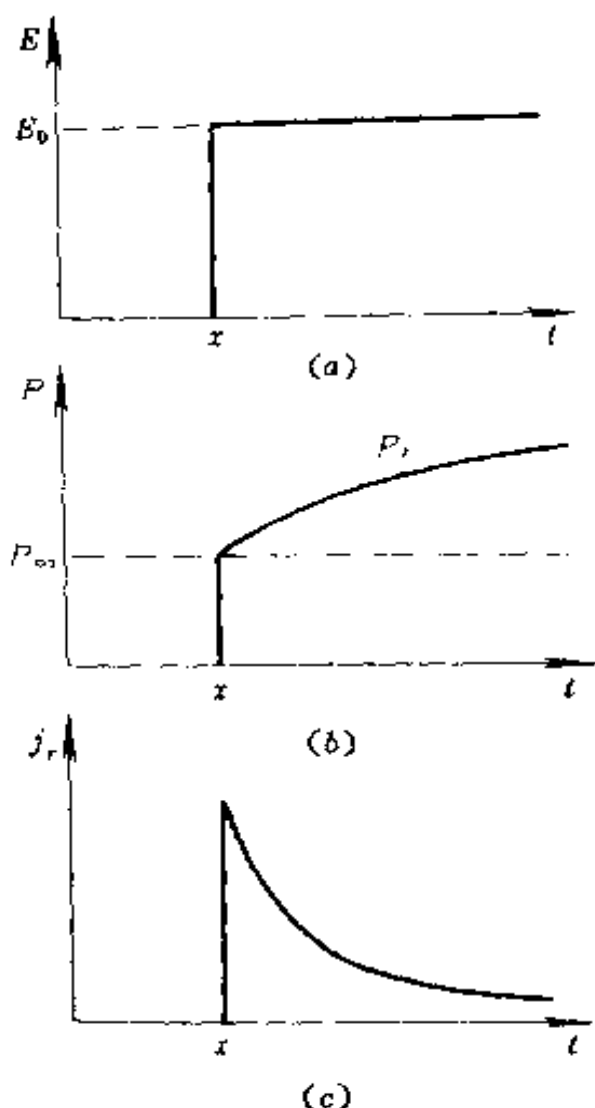


图 2-1 (a) 阶跃电场 E 、(b) 极化响应 P 和 (c) 缓慢极化电流密度 j_r 与时间的关系曲线

$$P(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\varphi(t-x)E(t) \quad (2-12b)$$

$$D(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\varphi(t-x)E(t) \quad (2-12c)$$

其中

$$\chi_{re} = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (2-13)$$

是电介质弛豫极化率。这时，相应的电介质极化率 χ_r 和介电常数 ϵ_r 分别为

$$\chi_r(t-x) = (\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\varphi(t-x) \quad (2-14a)$$

$$\epsilon_r(t-x) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\varphi(t-x) \quad (2-14b)$$

由式可见，这时极化率和介电常数都是后效时间 $(t-x)$ 的函数。

根据式 (2-11)，当 $t-x$

$=0$ 时， $\varphi(0)=0$ ，则由式 (2-12) 至式 (2-14) 可得

$$P_r(x) = 0, P(x) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E_0, D(x) = \epsilon_0\epsilon_\infty E_0$$

$$\chi_r(0) = \epsilon_\infty - 1, \epsilon_r(0) = \epsilon_\infty$$

以上结果表明，当 $t-x=0$ 时，即在加电场的瞬时，弛豫极化来不及响应，因此只有即时响应的贡献；当 $(t-x) \rightarrow \infty$

时 $\varphi(\infty)=1$, 则为

$$P_r(\infty) = \varepsilon_0 \chi_r E_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) E_0$$

$$P(\infty) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E_0, D(\infty) = \varepsilon_0 \varepsilon_r E_0$$

$$\chi_r(\infty) = \varepsilon_r - 1, \varepsilon_r(\infty) = \varepsilon_r$$

这相当于静电场下的情况, χ_r 和 ε_r 都是与时间无关的常数。

当 t 在 $x \sim \infty$ 的范围内时, 则有

$$P(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) E_0 + \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) E_0 \varphi(t - x) \quad (2-15a)$$

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 + \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) E_0 \varphi(t - x) \quad (2-15b)$$

$$\chi_r(t - x) = (\varepsilon_\infty - 1) + (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) \varphi(t - x) \quad (2-16a)$$

$$\varepsilon_r(t - x) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) \varphi(t - x) \quad (2-16b)$$

以上公式表明, 这时电介质的极化参数 χ_r 、 ε_r 和表示极化的物理量 P 、 D 都是时间的函数。若将式(2-15b)对 t 求导则得位移电流密度 $j_D(t)$, 并将式(2-10)代入有

$$\begin{aligned} j_D(t) &= \frac{dD}{dt} = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{dE}{dt} + \frac{dP_r}{dt} \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 \delta(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) E_0 f(t - x) \\ &= j_\infty(t) + j_r(t) \end{aligned} \quad (2-17)$$

式中的 $j_\infty(t)$ 为瞬时电流密度, $j_r(t)$ 为缓慢极化电流密度, 分别等于

$$j_\infty(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 \delta(t) \quad (2-18)$$

$$j_r(t) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - \varepsilon_\infty) E_0 f(t - x) \quad (2-19)$$

其中

$$f(t - x) = d\varphi(t - x)/dt \quad (2-20a)$$

称为响应函数或弛豫函数, 也称后效函数。若令 $t - x = y$

则上式可表示为

$$f(y) = d\varphi(y)/dy \quad (2-20b)$$

显然,当 $y=t-x<0$ 时,没有电场激励,当然也就没有极化响应,于是有

$$f(y) \equiv 0, y < 0 \quad (2-21)$$

同样,由于 $f(y)$ 是表示极化弛豫过程的一个后效函数,从物理过程来看当 $t \rightarrow \infty$ 时,应有 $f(y)=0$,即

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(y) = 0 \quad (2-22)$$

即弛豫函数 $f(y)$ 是个衰减函数。因此缓慢极化电流密度也是衰减函数,当 $y \rightarrow \infty$, 即 $t \rightarrow \infty$ 时,有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} j_r(t) = 0 \quad (2-23)$$

图 2-1(c)给出了缓慢极化电流密度随时间而衰减的曲线。缓慢极化电流标志着缓慢极化的滞后响应,也即标志着缓慢极化的逐渐建立过程。实验表明,当对介质电容器施加一阶跃电压时,在瞬时电流以后,可以观察到一个随时间逐渐减少的电流继续流过,这就是缓慢极化电流,这是介质极化弛豫的一种表现。

2. 脉冲电场作用下的介质极化响应

如图 2-2(a)所示,如果在 $x \sim x+dx$ 时间间隔内对线性电介质施加一矩形脉冲电场 $E(t)$ 。由图 2-2(b)可见,我们可以把这个脉冲电场分解为两个阶跃电场 $E_0 S(x)$ 和 $-E_0 S(x+dx)$ 的叠加,可表示为

$$\begin{aligned} E(t) &= E_0 \delta(x) dx \\ &= E_0 [S(x) - S(x+dx)] \end{aligned} \quad (2-24)$$

式中 S 为单位阶跃函数。根据叠加原理,弛豫极化强度 $P_r(t)$

则是由脉冲前沿 $E_0 S(x)$ 所产生的 $P_{r1}(t)$ 和脉冲后沿 $-E_0 S(x+dx)$ 所产生的 $P_{r2}(t)$ 的和。按照式(2-12)它们可分别表示为

$$P_{r1}(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0\varphi(t-x) \quad (2-25a)$$

$$P_{r2}(t) = -\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0\varphi(t-(x+dx)) \quad (2-25b)$$

将以上二式相加可得

$$P_r(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 f(t-x)dx \quad (2-26)$$

式中 $f(t-x) = d\varphi(t-x)/dt$, 这时极化强度 $P(t)$ 为

$$P(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 f(t-x)dx \quad (2-27)$$

相应的电位移 $D_1(t)$ 、 $D_2(t)$ 和 $D(t)$ 分别可表示为

$$D_1(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E_0 S(x) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0\varphi(t) \quad (2-28a)$$

$$D_2(t) = -\epsilon_0\epsilon_\infty E_0 S(x+dx) - \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0\varphi(t-(x+dx)) \quad (2-28b)$$

$$D(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_0 f(t-x)dx \quad (2-28c)$$

$D(t)$ 的分解曲线 $D_1(t)$ 和 $D_2(t)$ 如图 2-2(b) 所示。

3. 连续变化电场作用下的介质极化响应

如果介质响应是线性的, 一个任意随时间 x 连续变化的

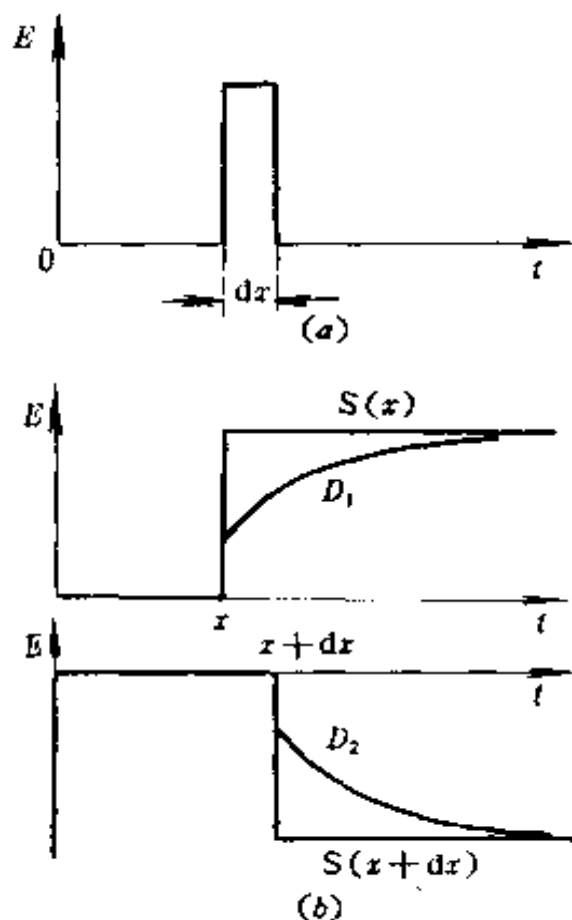


图 2-2 脉冲电场 $E(t)$ 及其极化响应 $D(t)$ 的分解

电场 $E(x)$, 其极化响应可以应用叠加原理, 把 $E(x)$ 分解成一系列脉冲电场, 其相应的极化响应为 $dP_r(t)$ 或 $dD(t)$, 然后通过积分即可求得 $P_r(t)$ 或 $D(t)$ 。图 2-3 给出了任意电场时间关系曲线 $E(x)$ 和响应函数时间关系 $f(t)$ 曲线。为区别起见用 t 表示极化响应的的时间变量, 用 x 表示电场强度的时间变量, 而电场作用的后效时间则用 $y=t-x$ 表示。对于一个矩形脉冲电场 $E(x)\delta(x)dx=E(x)$ 的极化响应, 根据式(2-26)可分别表示为

$$dP_r(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)f(t-x)E(x)dx \quad (2-29a)$$

$$dP(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)f(t-x)E(x)dx \quad (2-29b)$$

$$dD(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)f(t-x)E(x)dx \quad (2-29c)$$

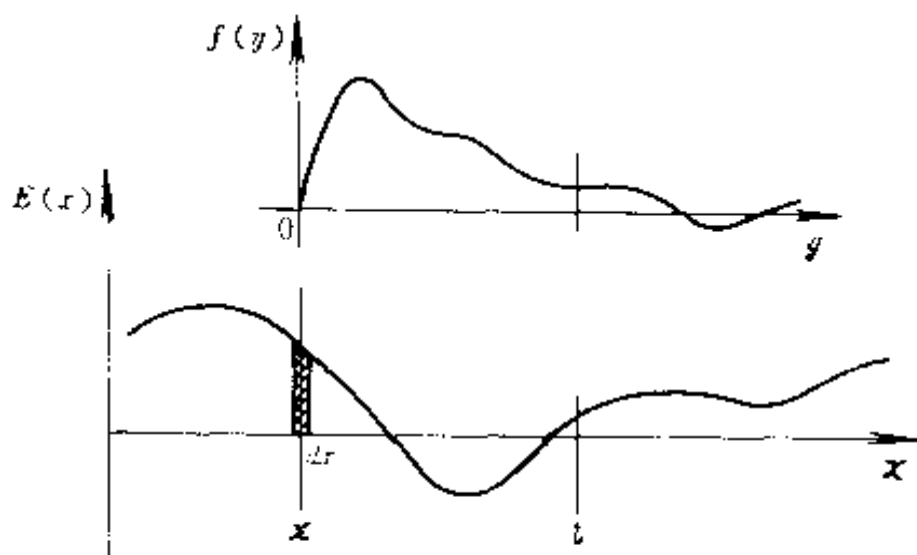


图 2-3 一般电场时间函数 $E(x)$ 和响应函数时间关系 $f(t)$ 曲线
根据上式连续变化电场 $E(x)$ 的极化响应可表示为

$$P_r(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^t f(t-x)E(x)dx \quad (2-30a)$$

$$P(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^t f(t-x)E(x)dx \quad (2-30b)$$

$$D(t) = \epsilon_0\epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^t f(t-x)E(x)dx \quad (2-30c)$$

从物理意义上来看,以上公式表明,极化响应通过弛豫函数 $f(y)$ 对电场作用保持“记忆”。因此对“过去”电场作用的“历史”,即 $x < 0$ 时的情况就必须予以考虑,也就是说必须计及介质系统原有的极化响应状态。实际上有时极化响应是“漫长”的,可以延长到以小时、日计算,甚至更长。严格来说,在 t 时刻的极化响应,不仅要考虑 $0 < x < t$ 电场变化的响应而且还必需计及“过去”从 $x=0$ 到 $x \rightarrow -\infty$ 整个区间内因为电场变化而积累起来的响应。从数学上来看就是把式(2-30)的积分下限扩展到 $-\infty$,这时式(2-30a)可表示为

$$P_r(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t f(t-x)E(x)dx \quad (2-31)$$

如果改变积分变量,以后效时间 $y=t-x$ 来代替电场作用时刻 x ,并有 $dx=-dy$,则上式变为

$$P_r(t) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(y)E(t-y)dy \quad (2-32)$$

式中右端积分 $\int_0^\infty f(y)E(t-y)dy$ 称为 $f(x)$ 、 $E(t)$ 的卷积,记为 $f(t) * E(t)$ 。相应的 $P(t)$ 和 $D(t)$ 可分别表示为

$$P(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E(t) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(y)E(t-y)dy \quad (2-33a)$$

$$D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0 (\epsilon_r - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(y) E(t-y) dy \quad (2-33b)$$

§ 2.3 电介质极化的频域响应、科拉莫-科略尼克(Kramers-Kronig)关系式

1. 电介质极化的频域响应

电介质对电场激励的极化响应,在许多方面采用时域分析非常直观,也很容易理解。但是,对正弦激励电场来说,采用频域响应,无论在实用上和理论上都有很多的优点。从实用上来看,电介质在大部分工程方面的应用,是对正弦信号的响应。此外,采用正弦信号以频率作为参变量,有着多种有效的测量方法,可以进行非常精确的测量。这是因为在很窄的频率范围内,在调谐电路的条件下,测量给定频率下的响应,系统中的干扰最小,所有交流电桥的工作原理都是这样。这类设备可以进行高精度的测量,并且比较标准和有利于推广。然而,时域测量设备则比较困难,不易推广,并且事实证明在宽带测量时其内在的信噪比限制也是严重的。

频率响应顾名思义就是频率的函数。从数学上看,它可通过与其相对应的时间函数 $\tilde{g}(t)$ 的傅立叶变换而获得。傅立叶变换可定义为

$$F[\tilde{g}(t)] = g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{g}(t) e^{-i\omega t} dt \quad (2-34a)$$

傅立叶逆变换公式为

$$\tilde{g}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad (2-34b)$$

对式(2-32)极化时域响应的卷积进行傅立叶变换,按傅立叶变换定义

$$F[\tilde{f}(y)] = f(\omega), F[\tilde{E}(x)] = E(\omega)$$

则

$$\begin{aligned} & F\left[\int_0^{\infty} \tilde{f}(y) \tilde{E}(t-y) dy\right] \quad (t-y \equiv x) \\ &= \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \left\{ \int_0^{\infty} \tilde{f}(y) \tilde{E}(t-y) dy \right\} dt \\ &= \int_0^{\infty} \tilde{f}(y) \left\{ \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{E}(t-y) dt \right\} dy \\ &= \int_0^{\infty} \tilde{f}(y) e^{-i\omega y} \left\{ \int_0^{\infty} e^{-i\omega(t-y)} \tilde{E}(t-y) dt \right\} dy \\ &= \int_0^{\infty} \tilde{f}(y) e^{-i\omega y} dy \int_0^{\infty} \tilde{E}(x) e^{-i\omega x} dx dy \\ &= f(\omega) E(\omega) \end{aligned}$$

式中积分变量 y 为电场作用的后效时间,后效时间 $y < 0$ 没有意义,因此积分下限为零而不是一 ∞ 。由以上公式推导可见,卷积的傅立叶变换等于积分号内二个函数傅立叶变换的乘积。于是可得式(2-32)的傅立叶变换,即极化的频域响应 $P_r(\omega)$,并由此可得 $P(\omega), D(\omega)$

$$P_r(\omega) = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})f(\omega)E(\omega) \quad (2-35a)$$

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1)E(\omega) + P_r(\omega) \\ &= \epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1)E(\omega) + \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})f(\omega)E(\omega) \\ &= \epsilon_0[(\epsilon_{\infty} - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})f(\omega)]E(\omega) \\ &= \epsilon_0\chi_r^*(\omega)E(\omega) \end{aligned} \quad (2-35b)$$

$$D(\omega) = \epsilon_0\epsilon_r^*(\omega)E(\omega) \quad (2-35c)$$

以上二式中 χ_r^* 和 ϵ_r^* 分别为

$$\chi_r^*(\omega) = (\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)f(\omega) \quad (2-36a)$$

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)f(\omega) \quad (2-36b)$$

并有

$$\epsilon_r^*(\omega) = \chi_r^*(\omega) + 1 \quad (2-36c)$$

其中弛豫函数 $f(y)$ 的傅立叶变换根据式(2-34)为

$$f(\omega) = \int_0^\infty \tilde{f}(y)e^{-i\omega y} dy$$

将上式代入式(2-36)有

$$\chi_r^*(\omega) = (\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)e^{-i\omega y} dy \quad (2-37a)$$

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)e^{-i\omega y} dy \quad (2-37b)$$

由此可见,在交变电场作用下,电介质极化率 χ_r^* 和介电常数 ϵ_r^* 是角频率 ω 的复数函数。注意到以下关系:

$$e^{-i\omega y} = \cos(\omega y) - i\sin(\omega y)$$

于是 $\chi_r^*(\omega)$ 和 $\epsilon_r^*(\omega)$ 可分别表示为

$$\chi_r^*(\omega) = \chi_r'(\omega) - i\chi_r''(\omega) \quad (2-38a)$$

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - i\epsilon_r''(\omega) \quad (2-38b)$$

其中实部 $\chi_r'(\omega)$ 、 $\epsilon_r'(\omega)$ 和虚部 $\chi_r''(\omega)$ 、 $\epsilon_r''(\omega)$ 分别为

$$\chi_r'(\omega) = (\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)\cos(\omega y) dy \quad (2-39a)$$

$$\chi_r''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)\sin(\omega y) dy \quad (2-39b)$$

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)\cos(\omega y) dy \quad (2-40a)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = \chi_r'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y)\sin(\omega y) dy \quad (2-40b)$$

当 $\omega=0$ 时,即在恒定电场的作用下,有

$$\chi_r(0) = (\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y) dy = \epsilon_s - 1$$

$$\epsilon_r(0) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \tilde{f}(y) dy = \epsilon_s$$

$$\chi_r(0) = \epsilon_r(0) = 0$$

以上结果表明

$$\int_0^\infty \tilde{f}(y) dy = 1 \quad (2-41)$$

从数学上看式(2-35)可简单地用两个频率函数的乘积 $f(\omega)E(\omega)$ 来代替式(2-32)、式(2-33)中作为时间函数的卷积 $\int_0^\infty \tilde{f}(y)\tilde{E}(t-y)dy$ 的傅立叶变换。从物理意义上来说,式(2-37)所表示的 $\chi_r(\omega)$ 和 $\epsilon_r(\omega)$ 是电介质对正弦激励电场 $E(\omega)$ 的响应。在一定的频率下,它们很容易进行测量,如果测量是在一定的频率范围内进行,则可获得介质响应的频谱。对于一个复杂波形的响应,根据叠加原理,可以用输入信号频谱中对相应频率分量求和的方法取得。

根据傅立叶逆变换也可以从频域响应转换为时域响应,这时式(2-33)和式(2-34)可表示为

$$\chi_r(t) = (\epsilon_\infty - 1) + \frac{1}{2\pi}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (2-42a)$$

$$\chi_r(t) = \frac{1}{2\pi}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(\omega) \sin(\omega t) d\omega \quad (2-42b)$$

$$\epsilon_r(t) = \epsilon_\infty + \frac{1}{2\pi}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty f(\omega) \cos(\omega t) d\omega \quad (2-43a)$$

$$\epsilon_r'(t) = \chi_r(t) \quad (2-43b)$$

以上从数学上导出了电介质极化率、介电常数的时域或频域响应函数的完全关系。从原则上来看,这些关系表明,若已知其中之一,通过傅立叶变换可以得到另一个。如果给出一组频域或时域实验数据,则可以通过数值积分获得相应的另一个函数。

2. 科拉莫-科略尼克关系式

式(2-40)表明:介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 都依赖于同一个弛豫函数 $\tilde{f}(y)$, 根据傅立叶变换 $\tilde{f}(y)$ 可写为

$$\tilde{f}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r'(u) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} \cos(uy) du \quad (2-44a)$$

或

$$\tilde{f}(y) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_r''(u)}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} \sin(uy) du \quad (2-44b)$$

式中积分变量 u 表示角频率。因此 $\epsilon_r'(\omega)$ 和 $\epsilon_r''(\omega)$ 这两个频率的函数是彼此相关而并非独立的,它们之间的关系可以将式(2-44b)代入式(2-40a)而导出

$$\epsilon_r'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \epsilon_r''(u) \sin(uy) du \right] \cos(\omega y) dy$$

改变积分次序可得

$$\epsilon_r'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \left[\int_0^{\infty} \sin(uy) \cos(\omega y) dy \right] \epsilon_r''(u) du$$

方括号内的积分为

$$\int_0^{\infty} \sin(uy) \cos(\omega y) dy = \frac{u}{u^2 - \omega^2}$$

于是可得

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{u}{u^2 - \omega^2} \epsilon_r''(u) du \quad (2-45)$$

按同样步骤解联立方程式(2-44a)和式(2-40b)得到

$$\epsilon_r^*(\omega) = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r'(u) - \epsilon_\infty}{u^2 - \omega^2} du \quad (2-46)$$

式(2-45)和式(2-46)就是科拉莫-科略尼克关系式,简称 K-K 关系。这个关系式对任何类型的弛豫极化都是成立的,并且只要在全频谱范围内测量出其中一个频谱就可由 K-K 关系式得到另一个频谱。如果我们令式(2-45)中 $\omega \rightarrow 0$, 则有

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \epsilon_r'(u) \frac{du}{u}$$

$$\int_0^\infty \epsilon_r^*(\omega) \frac{d\omega}{\omega} = 2\pi(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \quad (2-47)$$

这表明,在 $\epsilon_r' \sim \lg \omega$ 的关系曲线中,曲线下面包括的总面积与弛豫极化对介电常数所作的最大贡献有关,而不管极化的机理如何。

§ 2.4 复介电常数

上一节从数学上推导出了表示电介质极化弛豫特性的复介电常数 ϵ_r^* 。本节将通过具体分析在交变电场作用下电介质中所发生的物理过程,引出复介电常数并阐明它的物理意义。

为简明起见,这里以平板电容器为模型来进行讨论。若对该电容器施加一频率为 ω 的交变电场 $E = E_0 \cos \omega t$, 它可以用一个相量 \dot{E} 或旋转向量 $\dot{E}e^{j\omega t}$ 来表示。^①如果两电极间是真空,则电容器的电容量 C_0 为:

① 式中 $E = E_0 \cos \omega t = \dot{E}e^{j\omega t}$ 是习惯上采用的简略写法,严格地说应取其实际部,写作 $E = \text{Re}[\dot{E}e^{j\omega t}]$

$$C_0 = \epsilon_0 A/d$$

其中 A 和 d 分别为极板面积和两极间的距离。极板上自由电荷面密度 σ_0 为

$$\sigma_0 = D_0 = Q/A = C_0 V/A = C_0 E d/A = \epsilon_0 E = \epsilon_0 \dot{E} e^{i\omega t} \quad (2-48)$$

其位移电流密度

$$j_0 = dD_0/dt = i\omega\epsilon_0 \dot{E} e^{i\omega t} \quad (2-49a)$$

若写成相量则为

$$\dot{j}_0 = i\omega\epsilon_0 \dot{E} \quad (2-49b)$$

它与电场的相位差为 $\pi/2$, 因此是一种非损耗性的纯位移电流密度。

如果在两电极间填充以某一理想电介质, 例如完全不导电的绝缘体, 它与真空的唯一区别是其相对介电常数为 ϵ_r , 因此有关的物理量都是真空的 ϵ_r 倍。这种电容器的电容量为

$$C = \epsilon_r C_0 = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (2-50)$$

这时极板上自由电荷面密度 σ 则为

$$\sigma = \epsilon_r \sigma_0 = D = \epsilon_0 \epsilon_r \dot{E} e^{i\omega t} \quad (2-51)$$

上式的相量形式为

$$\dot{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \dot{E} \quad (2-52)$$

由式可见, 这时 \dot{D} 与 \dot{E} 同相位。其位移电流密度相量为

$$\dot{j} = i\omega\epsilon_0 \epsilon_r \dot{E} = \epsilon_r \dot{j}_0 \quad (2-53)$$

它也是真空时的 ϵ_r 倍, 且与电场的相位差仍为 $\pi/2$, 因此也是一种非损耗性无功的纯位移电流密度, 或称电容电流密度。非极性的、绝缘性能优良的电介质接近于上述情况。

如果在两电极间填充以某一实际电介质, 例如极性电介质时, 实践表明, 在交变电场作用下, 电介质内部产生热量, 这

标志着其内部有能量的损耗。因此,在电介质中存在着一个与电场同相的有功电流分量 $\gamma \dot{E}$, 其中 γ 为电介质的等效电导率。有功电流分量很小, γ 也很小。显然这一能量损耗也是由电荷运动造成的, 其中包括自由电荷, 也包括束缚电荷。实际电介质并不是理想的绝缘体, 其内部或多或少地存在着少量自由电荷。自由电荷在电场作用下定向迁移, 形成纯电导电流, 或称漏导电流, 这种漏导电流与电场频率无关。至于由电介质中束缚电荷形成的极化非即时响应, 当束缚电荷移动时, 可能发生摩擦或非弹性碰撞, 从而损耗能量, 形成等效的有功电流分量, 显然它是频率的函数。

在以上情况下, 实际电介质中总电流密度相量 \dot{j} 为

$$\dot{j} = (\gamma + i\omega\epsilon_0\epsilon_r)\dot{E} \quad (2-54a)$$

其中 $i\omega\epsilon_0\epsilon_r\dot{E}$ 是纯位移电流密度, 或无功电流密度, $\gamma\dot{E}$ 则为有功电流密度, 图 2-4 给出了实际电介质电流密度相量图。上式也可表示为

$$\dot{j} = \gamma^*\dot{E} \quad (2-54b) \quad \dot{j} = \dot{j}_c + \dot{j}_r$$

由此定义的复电导率 γ^* 是

$$\gamma^* = \gamma + i\omega\epsilon_0\epsilon_r \quad (2-55)$$

从另一方面来看, 实际电介质中电位移 \dot{D} 和电场 \dot{E} 的关系可表示为

$$\dot{D} = \epsilon_0\epsilon_r^*\dot{E} \quad (2-56)$$

实际电介质的位移电流密

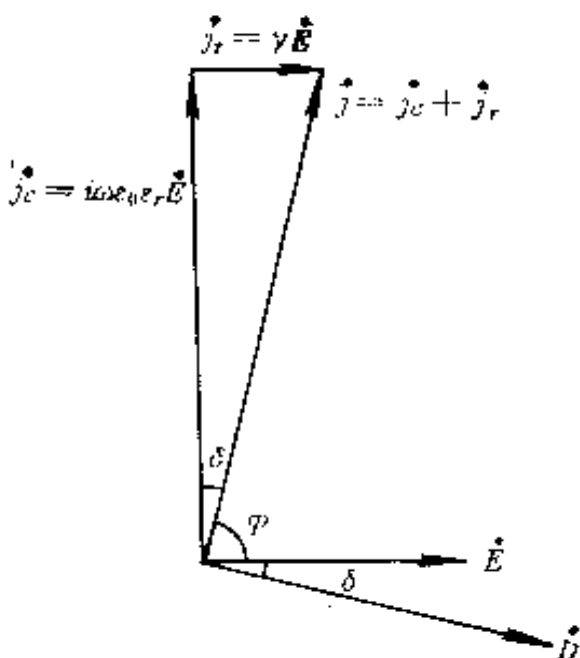


图 2-4 实际电介质电流密度相量图

度 \dot{j} 则为

$$\dot{j} = dD/dt = i\omega\epsilon_0\epsilon_r^* \dot{E} \quad (2-57)$$

其中 ϵ_r^* 是复介电常数。上式与式(2-54b)是同一物理事实的两种表示,对比这二个关系式,复介电常数 ϵ_r^* 为

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r - i \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0} \quad (2-58)$$

由式可见 ϵ_r^* 是个复数,因此称复介电常数,其中右端第一项 ϵ_r 与前述介电常数的意义是一致的,而第二项 $\gamma/\omega\epsilon_0$ 则表示损耗,如令

$$\epsilon_r' \equiv \epsilon_r, \epsilon_r'' \equiv \gamma/\omega\epsilon_0 \quad (2-59)$$

其中 ϵ_r'' 称损耗因子,是一个表示电介质损耗的特性参数。这样,式(2-58)可表示为

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (2-60)$$

对于电介质来说,通常习惯使用复介电常数 ϵ_r^* ,而很少使用复电导率 γ^* ,这是由于电介质的电导损耗项毕竟很小的缘故。

以上讨论表明, \dot{D} 与 \dot{E} 不同相,若 \dot{D} 与 \dot{E} 的相位差以 δ 表示(见图 2-4),则可得

$$\begin{aligned} \epsilon_r^* &= \frac{\dot{D}}{\dot{E}} = \frac{D e^{-i\omega t}}{E e^{-i\omega t}} = \frac{D}{E} e^{-i\omega t} \\ &= \frac{D}{E} (\cos\delta - i\sin\delta) \end{aligned} \quad (2-61)$$

将上式与式(2-60)比较可得

$$\epsilon_r' = \frac{D}{E} \cos\delta \quad \epsilon_r'' = \frac{D}{E} \sin\delta \quad (2-62)$$

由图 2-4 可见,有损耗时的电流密度 \dot{j} 与电场 \dot{E} 的相位差不是 $\pi/2$,而是 $(\pi/2 - \delta)$,即与纯位移电流密度的相位差为

δ 角。显然这个相位角是由电介质中的有功电流密度分量引起的,也即由能量损耗引起的,因此称损耗角。图 2-4 表明,损耗角正切 $\operatorname{tg} \delta$ 可定义为有功电流密度 $\gamma \vec{E}$ 与无功电流密度 $\omega \epsilon_0 \epsilon' \vec{E}$ 之比,即

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\gamma \vec{E}}{\omega \epsilon_0 \epsilon' \vec{E}} = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'} \quad (2-63a)$$

显然上式也可表示为

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2-63b)$$

即 $\operatorname{tg} \delta$ 也是损耗项 γ 与电容项 $\omega \epsilon_0 \epsilon'$ 之比,或复介电常数虚部 ϵ'' 与实部 ϵ' 之比。在实际应用中,常常采用 $\operatorname{tg} \delta$ 来定量地描述电介质的损耗。

§ 2.5 电介质的等效电路

上一节我们用电位移 D 与电场 E 的比值——复介电常数 ϵ^* 描述了在交变电场作用下的介质响应。本节将以电流与电压的比值,即用导纳或阻抗对介质响应进行描述。由上节讨论得知,若对电介质施加一交变电压 $U(\omega)$,可相应得到一交变电流 $I(\omega)$,其相量图与图 2-4 相应。 $I(\omega)$ 与 $U(\omega)$ 间的相互比值可表示为

$$y(\omega) = I(\omega)/U(\omega) \quad (2-64)$$

$$z(\omega) = U(\omega)/I(\omega) \quad (2-65)$$

其中 $y(\omega)$ 和 $z(\omega)$ 分别为导纳和阻抗,它们与频率的关系取决于 $I(\omega)$ 。为此,这里我们用理想的电路元件,即其值不随频率变化的电容 C 、电导 G 、电阻 R 和电感 L 组成各种等效电路,

使得等效电路在交变电场作用下的频率响应,与实际电介质在交变电场作用下的相一致,从而通过等效电路来描述电介质内部的物理过程。

1. 简单等效电路

(1) C_0 - G_0 并联电路

C_0 - G_0 并联电路如图 2-5 所示。在交变电压 $U(\omega)$ 作用下,其电流 $I(\omega)$ 可表示为

$$I(\omega) = (G_0 + i\omega C_0)U(\omega) \equiv y(\omega)U(\omega) \quad (2-66)$$

式中 $y(\omega) = G_0 + i\omega C_0 = y' + iy'' \quad (2-67)$

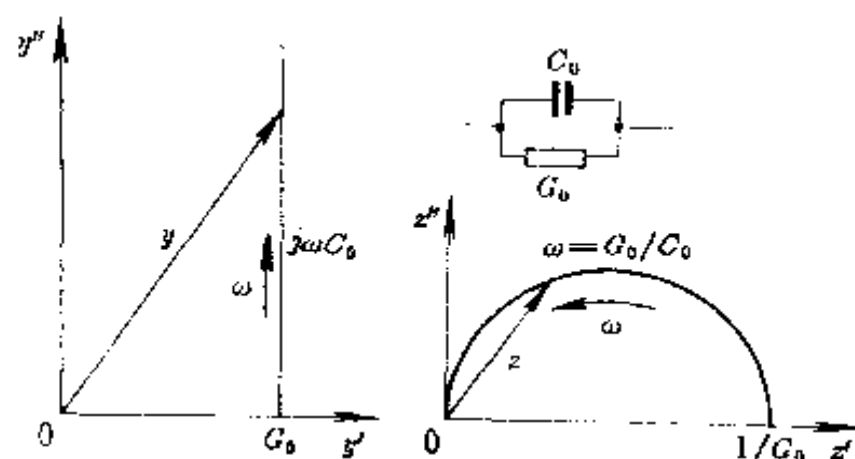


图 2-5 C_0 - G_0 并联电路及其导纳、阻抗图

其中 $y' = G_0$, $y'' = \omega C_0$ 。由图 (2-5) 可见,在以 y'' 为纵轴, y' 为横轴的导纳复平面中,当采用 ω 为参变量时, $y'' \sim y'$ 关系曲线是一截距为 G_0 垂直于 y' 轴的直线,该直线与 ω 呈线性关系。

并联电路的阻抗 $z(\omega)$ 可表示为

$$\begin{aligned} z(\omega) &= 1/y(\omega) = \frac{1}{G_0 + i\omega C_0} \\ &= \frac{G_0}{G_0^2 + \omega^2 C_0^2} - i \frac{\omega C_0}{G_0^2 + \omega^2 C_0^2} \end{aligned}$$

$$= z'(\omega) - iz''(\omega) \quad (2-68)$$

其中

$$z'(\omega) = \frac{G_0}{G_0^2 + \omega^2 C_0^2} \quad z'' = \frac{\omega C_0}{G_0^2 + \omega^2 C_0^2} \quad (2-69)$$

由上式可见

$$\text{当 } \omega=0 \text{ 时} \quad z'(0) = 1/G_0, z''(0) = 0$$

$$\text{当 } \omega \rightarrow \infty \text{ 时} \quad z'(\infty) = 0, z''(\infty) = 0$$

由 $dz'/d\omega = 0$ 可得当 $\omega = G_0/C_0$ 时 z' 有极大值 $z'_{\max} = 1/2G_0$ 。

式(2-68)还可表示为

$$z(\omega) = \left(\frac{1}{G_0} \right) \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, (\tau = C_0/G_0) \quad (2-70)$$

从式(2-69)中消去 ωC_0 。则可得 z' 与 z'' 间的关系式

$$\left(z' - \frac{1}{2G_0} \right)^2 + (z'')^2 = \left(\frac{1}{2G_0} \right)^2 \quad (2-71)$$

这是一个半圆的方程,在以 z' 为纵轴, z'' 为横轴的阻抗复平面中,半圆圆心坐标为 $(1/2G_0, 0)$, 半径为 $1/2G_0$, 如图(2-5)所示。

漏导电流较大的电介质,在交变电场作用下的响应与并联等效电路的频率响应相类似。

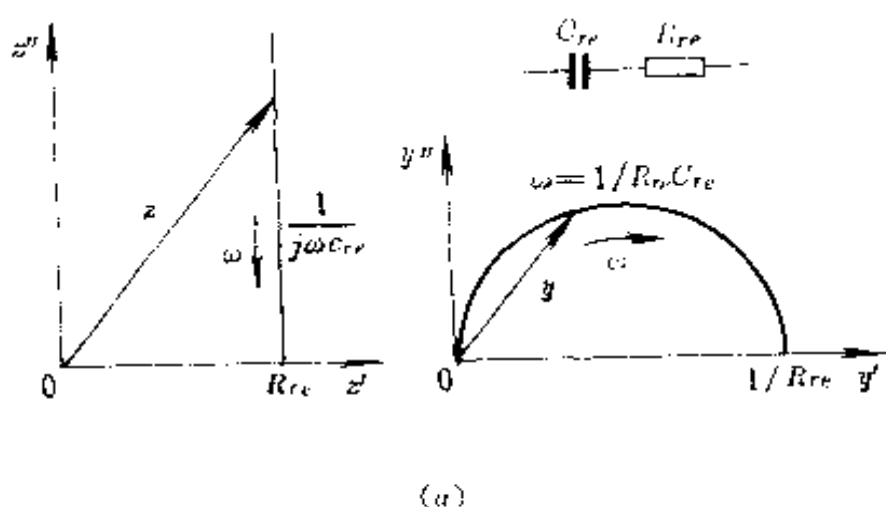
(2) $C_{re}-R_{re}$ 串联电路

$C_{re}-R_{re}$ 串联等效电路如图 2-6(a)所示。电路上的正弦交变电压 $U(\omega)$ 可表示为

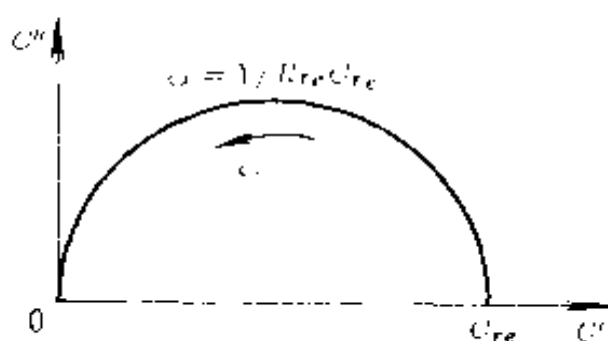
$$U(\omega) = (R_{re} - i \frac{1}{\omega C_{re}}) I(\omega) \equiv z(\omega) I(\omega) \quad (2-72)$$

其中阻抗 $z(\omega)$ 为

$$z(\omega) = R_{re} - i \frac{1}{\omega C_{re}} = z' - iz'' \quad (2-73)$$



(a)



(b)

图 2-6 (a) C_{re} - R_{re} 串联电路及其阻抗、导纳图，

(b) C_{re} - R_{re} 串联电路的复电容量 C^*

式中 $z' = R_{re}$, $z'' = 1/\omega C_{re}$ 。在以 z' 为纵轴, z'' 为横轴的阻抗复平面中, $z'' \sim z'$ 关系曲线是截距为 R_{re} 垂直于 z' 轴的直线。

串联等效电路的导纳 $y(\omega)$ 可表示为

$$\begin{aligned}
 y(\omega) &= 1/z(\omega) = \frac{1}{R_{re} - i/\omega C_{re}} \\
 &= \frac{\omega^2 R_{re} C_{re}^2}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} + i \frac{\omega C_{re}}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} = y' + iy''
 \end{aligned}
 \tag{2-74}$$

其中

$$y' = \frac{\omega^2 R_{re} C_{re}^2}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} \quad y'' = \frac{\omega C_{re}}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} \quad (2-75)$$

同样从以上公式中消去 $\omega R_{re} C_{re}$ 则可得 y'' 与 y' 间的关系为

$$\left(y' - \frac{1}{2R_{re}}\right)^2 + (y'')^2 = \left(\frac{1}{2R_{re}}\right)^2 \quad (2-76)$$

这也是一个半圆的方程。串联电路的阻抗和导纳图如图 2-6 所示。同样的由式(2-75)和图 2-6(a)导纳图可见

$$\text{当 } \omega = 0 \text{ 时} \quad y'(0) = 0, y'' = 0$$

$$\text{当 } \omega = \infty \text{ 时} \quad y'(\infty) = 1/R_{re}, y''(\infty) = 0$$

由 $dy'/d\omega = 0$ 可得当 $\omega = 1/R_{re}C_{re}$ 时, y' 有极大值, $y'_{\max} = 1/2R_{re}$ 。式 2-74 还可表示为

$$y(\omega) = i\omega C_{re} \frac{1}{1 + i\omega\tau} = i\omega C_{re} \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, (\tau = R_{re}C_{re}) \quad (2-77)$$

由式(2-77)可以引入复电容量 C_{re}^* 的概念

$$y(\omega) = i\omega C_{re}^*(\omega) \quad (2-78)$$

或者

$$C_{re}^*(\omega) = y(\omega)/i\omega \quad (2-79)$$

比较式(2-77)与式(2-78)可得

$$\begin{aligned} C_{re}^*(\omega) &= C_{re} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \\ &= \frac{C_{re}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{C_{re}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ &= C_{re}'(\omega) - iC_{re}''(\omega) \end{aligned} \quad (2-80)$$

其中

$$C_{re}' = \frac{C_{re}}{1 + \omega^2\tau^2}, C_{re}'' = \frac{C_{re}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2-81)$$

从上式中消去 $\omega\tau$ 即得 C_{∞} 与 C_{∞} 的关系式

$$\left(C_{\infty} - \frac{C_{\infty}}{2}\right)^2 - (C_{\infty})^2 = \left(\frac{C_{\infty}}{2}\right)^2 \quad (2-82)$$

这也是一个半圆的方程(见图 2-6(b))。由式(2-81)和图 2-6(b)可见

当 $\omega=0$ 时 $C_{\infty}(0)=C_{\infty}, C_{\infty}(0)=0$

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时 $C_{\infty}(\infty)=0, C_{\infty}(\infty)=0$

由 $dC_{\infty}/d\omega=0$ 可得当 $\omega=1/R_{\infty}C_{\infty}$ 时 C_{∞} 极大值为 $C_{\infty}/2$

2. 复杂等效电路

实际电介质的频率响应是比较复杂的。简单的等效电路难于充分对其频响进行满意的模拟。为此需要引入各种复杂的等效电路,其中较为重要的有以下几种。

(1) C_{∞} - R_{∞} 串联电路与 C_{∞} 并联

本电路如图 2-7(d)所示。前面已经讨论了 C_{∞} - R_{∞} 串联电路的频率响应。由于 C_{∞} 是一个与频率无关的电容量,表示电介质中的一种快速响应过程,这个过程将影响等效电路在高频下的响应。其导纳图是由相应于 C_{∞} - R_{∞} 的半圆和表示电容贡献的 $i\omega C_{\infty}$ 的垂直线所组成。这两个分量都是频率的函数,它们的相量和与 C_{∞}/C_{∞} 的比有关。如果比值很大,则在垂直线还没有产生明显的贡献以前,随着频率的增加几乎已经形成半圆;如果比例接近于 1,则半圆不能很好地形成,如图 2-7(d)所示。

本电路的阻抗关系比较复杂,并且在电介质内部的电物理过程上也没有相应的对应形式,这里不加详细讨论。然而其复电容量 C^* 或复介电常数 ϵ^* 却相当简单。 C^* 与 C' 以频率 ω 为参变量作图,相当于 C_{∞} - R_{∞} 电路形成的半圆在 C' 轴上平移

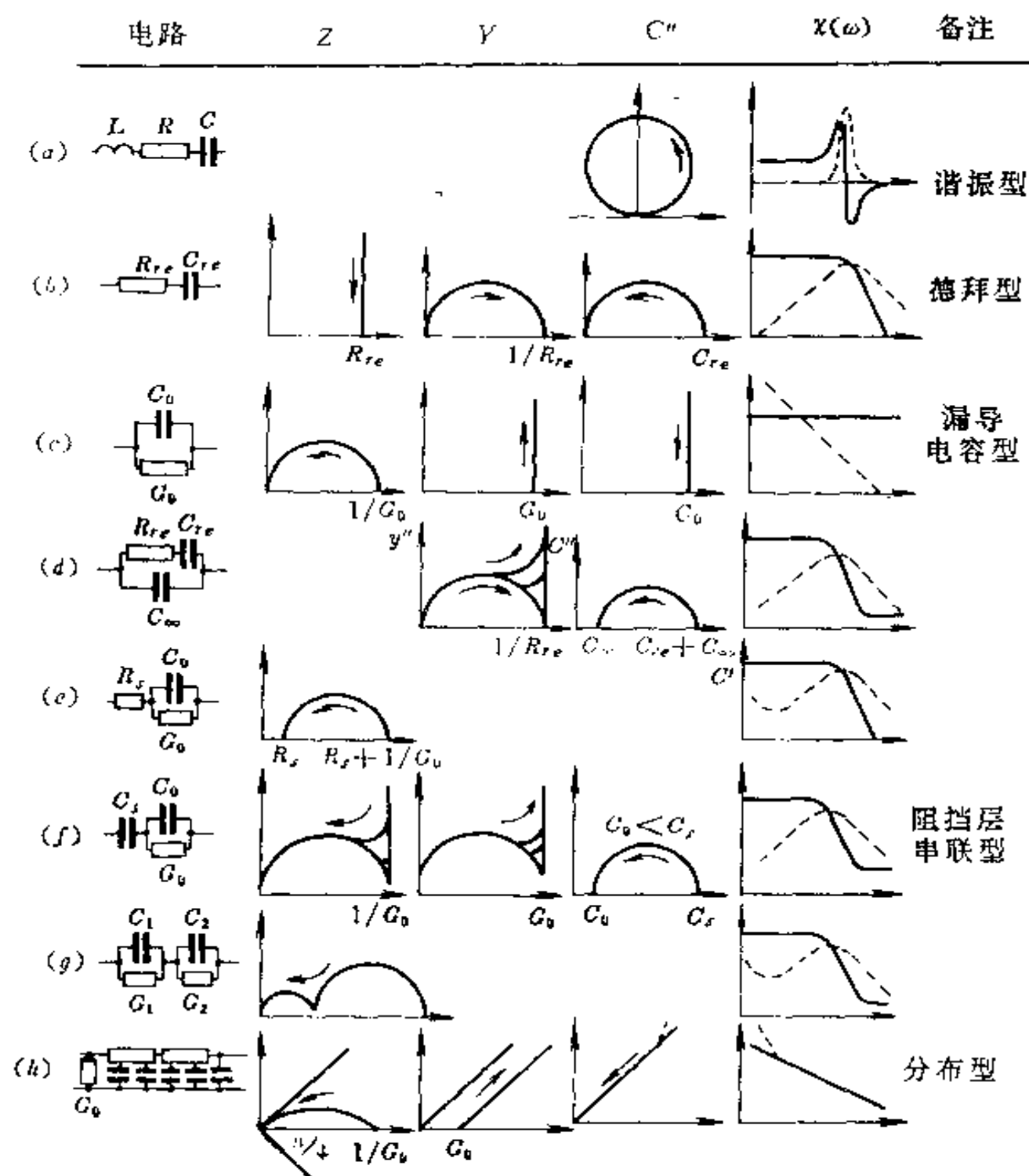


图 2-7 几种较为重要的等效电路及其频率响应

了 C_{∞} 。这是因为,当频率 ω 相当低时,整个电路的等效电容

C' 相当于 C_{∞} 和 C_{∞} 并联, $C'(0) = C_{\infty} + C_{\infty}$, 而在频率很高时, 串联电阻 R_{∞} 使电容 C_{∞} 失去了作用 $C_{\infty} = C_{\infty}$ 。

前面曾经指出, $C_{\infty}-R_{\infty}$ 等效电路相当于一个典型的德拜弛豫响应。这一电路就相当于电介质中无滞后的快速极化响应与德拜弛豫响应同时并存的状态。事实上, 任何介质对于电场的响应总是包含有其真空几何电容及快速极化作出的贡献。因此这一电路实际上代表了具有德拜弛豫机制电介质的完整响应。

(2) C_0-G_0 并联电路与 R_s 串联

本电路如图 2-7(e) 所示。这一电路在复平面上的阻抗关系比较简单, z'' 与 z' 的关系以频率 ω 为参变量作图, 相当于 C_0-G_0 电路形成的半圆在 z' 轴上平移 R_s , 在 z' 轴上的截矩分别为 R_s 和 $R_s + 1/G_0$ 。这是因为, 当频率 ω 很高时, C_0 相当于短路, 整个电路的电阻趋于 R_s , $z'(\infty) = R_s$, 而当频率很低时, C_0 相当于开路。 $z'(0) = R_s + 1/G_0$ 。这一电路的导纳关系比较复杂, 这里不作详细讨论。但是从实际应用出发, 将这一复杂等效电路再变换成由有效电导 $G(\omega)$ 和有效电容 $C'(\omega)$ 构成的并联电路却是很有用的。当串联电阻 R_s 不大时, 有

$$G(\omega) = G_0 \frac{1 + \omega^2 \tau^2 / b}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-83)$$

$$C'(\omega) = C_0 \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2-84)$$

其中 $\tau = R_s C_0$, $b = R_s G_0 \ll 1$ 。此外, 根据复电容量的定义, $G(\omega)$ 还可以转换为复电容量的虚部 $C''(\omega)$

$$C''(\omega) = G(\omega) / \omega \quad (2-85)$$

$G(\omega)$ 和 $C'(\omega)$ 的频率关系见图 2-8 所示。在低频区, $G(\omega)$ 主要

取决于 G_0 , $C'(\omega)$ 则取决于 C_0 , 它们随频率的变化不大, 而 $C''(\omega)$ 则取决于 G_0/ω , 与频率的倒数成线性关系。在高频区, $G(\omega)$ 取决于 $1/R_s$, 与频率无关, $C'(\omega)$ 取决于 $1/(C_0 R_s^2 \omega^2)$, 与频率的平方成倒数关系, $C''(\omega)$ 则取决于 $1/R_s(\omega)$, 与频率的倒数成线性关系。在中间频率下, $G(\omega)$ 大体上相当于 $C_s^2 R_s \omega^2$, 与频率的平方成正比。 $C'(\omega)$ 由于 R_s 很小, 因此大体上仍近似等于 C_0 , 但随着频率的增加略有下降, $C''(\omega)$ 的关系则较为复杂, 出现一个频率峰值。

这一复杂等效电路在实际电介质材料中相当于带有漏导电的阻挡层与导电的块状材料相串联的情形。

(3) C_0 - G_0 并联电路与 C_s 串联

这一电路如图 2-7(f) 所示, 其阻抗关系与图 2-7(d) 的导纳关系非常相近。在高频下, 由于 C_0 和 C_s 的电抗非常小, 并随频率增加而下降, 因此 $z'(\infty) = 0$ 。在低频下, $z'(0) = 1/G_0$, 但是这时要叠加上由于 C_s 的存在而使 z' 按 $1/\omega C_s$ 而变化的垂直部分。在中间频率下, z' 与 z'' 的关系为一半圆。半圆与垂线间的关系取决于 C_s 和 C_0 的比值。这个电路的导纳关系与阻抗关系很相似, 也和图 2-7(d) 的导纳图相似, 在 $C_s \gg C_0$ 的条件下, 其复导纳 $y(\omega)$ 可近似表示为

$$y(\omega) \simeq G_0(1 + i\omega\tau) \quad (2-86)$$

其中 $\tau = C_0/G_0$, 与 $y(\omega)$ 相对应的复电容 $C^*(\omega)$ 可表示为

$$C^*(\omega) = C_s \frac{1 + i\omega\tau}{1 + i\omega\omega\tau} \simeq C_s \frac{1 + r\omega^2\tau^2 - i\omega\omega\tau}{1 - r^2\omega^2\tau^2} \quad (2-87)$$

其中 $r = C_s/C_0 \gg 1$ 。

对式(2-87)作进一步分析可得当 $\omega_m = 1/(r\tau) = G_0/C_s$ 时,

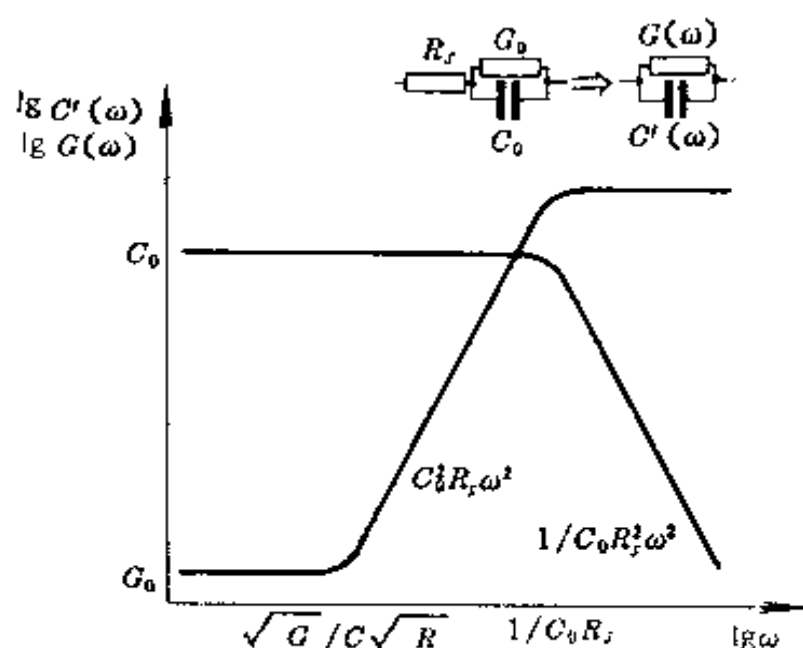


图 2-8 $\lg G, \lg C'$ 与 $\lg \omega$ 的关系

介质损耗出现极值。

这一电路相当于电导不良的块状材料与很薄的高电阻阻挡层相串联的情况，这是一种常常出现的实际情况。

(4) 两个 C - G 并联电路的串联

本电路如图 2-9 及 2-7(g) 所示。这一电路实际上是更为一般的一个等效电路。图 2-7 中的 (b) 到 (f) 都是这一电路的某一种极端情况。因此，如果 C_1, C_2 和 G_1, G_2 任意取值时，情况很复杂，考虑到实际应用的需要，这里仅讨论以下极端情况：

$$C_1 \ll C_2, G_1 \gg G_2 \quad (2-88)$$

如令

$$C_2/C_1 = \tau \gg 1$$

$$C_1/G_1 = \tau_1$$

$$C_2/G_2 = \tau_2$$

并有

$$\tau_1 \ll \tau \tau_1 \ll \tau_2 \quad (2-89)$$

这一电路的阻抗可以精确地表示为

$$z(\omega) = \frac{1/G_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{1/G_2}{1 + i\omega\tau_2} \quad (2-90)$$

这一公式,在阻抗的复平面上是由二个半圆叠加而成。在满足式(2-88)和(2-89)的条件下,两个半圆是相互分离的,其中小的半圆对应于高频下 τ_1 的过程,大的半圆则对应于低频下的 τ_2 过程。式(2-

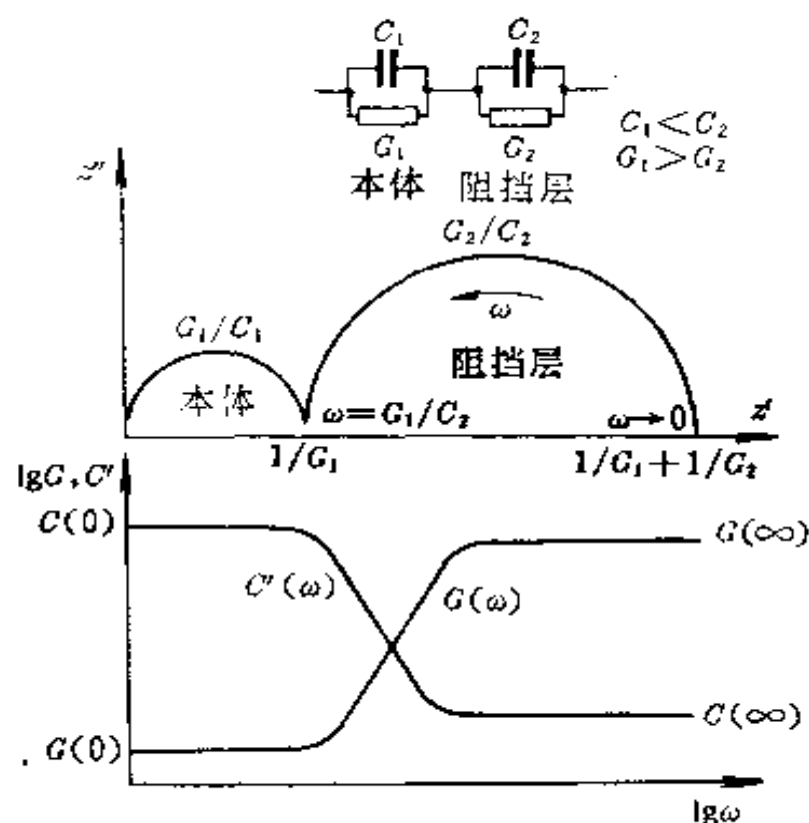


图 2-9 两个 C-G 并联电路的串联

90)的倒数即为导纳

$$y(\omega) = G_2 \frac{(1 + i\omega\tau_1)(1 + i\omega\tau_2)}{1 + i\omega\tau_1\tau_2} \quad (2-91)$$

导纳在复平面上的精确图形很不容易表示,其中比较有意义的是对应于阻抗图上小圆弧的高频区,当 $\omega \gg 1/\tau_1$ 时,注意到 $\tau_1 = C_1/G_1$,由式(2-91)可得

$$y(\omega) \simeq G_1 + i\omega C_1 \quad (2-92)$$

在导纳图上相应于 $1/G_1$ 处的一条垂线;而当频率很低时, $\omega \ll 1/\tau_2$

$$y(\omega) \simeq G_2 + i\omega C_2 \quad (2-93)$$

对应于阻抗图上的大圆弧,导纳图上则为 $1/G_2$ 处的一条垂线。事实上,当频率很高时,根据式(2-88)及式(2-89),因为 C_2 很大, G_2 很小,因此由 C_1 和 G_1 构成的并联电路起着主要作用。反之,当频率很低时,由于 C_1 很小, G_1 很大,因此由 C_2 、 G_2 组成的并联电路起着主要作用,他们的导纳图均为垂直于 y' 轴的直线。

这一电路的有效电容 $C'(\omega)$ 和有效电导 $G(\omega)$ 是很有趣的。当频率由低变高时,电路的有效电容从 C_2 下降到 C_1 ,而有效电导则从 G_2 增加到 G_1 ,如图 2-9 所示。利用这一特点,可以通过介质材料阻抗、导纳或有效电容与有效电导频率关系的测量来研究介质内部所发生的电过程。事实上,这一电路从物理角度来看,对应于一种被称为阻挡层的材料。这种材料是由高电导、小电容的本体部分和低电导,高电容的阻挡层部分串联而成。因此测定这种材料在极低频率和极高频率下的有效电导和电容,便可确定 C_1 、 G_1 、 C_2 、 G_2 等参数,如果知道本体与阻挡层的几何尺寸,则还可确定本体部分和阻挡层部分的局部电导率和介电常数。

(5) 几点说明

综上所述可见,每一种等效电路,都能以非常直接和明确的方式,反映某些特定介质响应的物理本质,这时电路元件与频率无关。它们等效于介质中所发生的某种物理过程;而整个电路则能够在一定频段内模拟介质的阻抗、导纳或其他介质参数随频率的变化。反之,如果采用不恰当的等效电路来描述某种特定的介质响应,则情况就变得复杂了,这时电路元件不再能够与介质中所发生的物理过程相对应,为此就不得不假

定电路元件的数值是随频率变化的,这就失去了等效电路的意义,并且对于判定介质中所发生的物理过程也没有多少帮助。因此,应该认识到,当处理比较复杂的介质数据时,必须力求找到恰当的等效电路表达方式,以使问题简化,并突出介质中所发生的物理过程。事实上,对于大部分实际电介质,其介质响应要比以上各种等效电路所描述的响应复杂得多,不过在进一步详细分析所得到的数据以前,首先考察一下介质的阻抗或导纳是很有帮助的。这是一种很有价值的方法,可以判别介质中是否存在着不同物理过程的串联或并联组合。从而可以消除不必要的混淆。

还应指出,用图解的方式展示实验数据,有着双重的目的,其中最简单的目的是对所取得的介质响应能够给出初步的概念。这就象对比指纹一样,很容易便能查明,所获得的介质响应是否包含那些非常熟悉的典型特征。因此,当需要对电介质的性质进行快速评估时,这种方法是很有价值的。因为对于有经验的研究者来说,一旦发现某种典型的机制,便能很快地推断出与该种机制有关的全面信息。从更深入一层的意义上来看,如需对所观察到的实验结果从物理机制方面作出比较深入的解释,那么就应该对实验结果仔细地选择适当的等效电路,以便对材料中所发生的物理过程给出明确的启示。

§ 2.6 德拜(Debye)弛豫方程

式(2-37)给出了在交变电场作用下,电介质复介电常数与频率的一般公式,并由此进一步得到了 $K''-K'$ 关系式。但是这些公式都不是具体的解析式,这是因为没有给出确定的弛

豫函数 $f(y)$ 的缘故。 $f(y)$ 决定于极化的微观机制, 与电介质的组成、结构、物理状态以及外界温度等条件有关, 通常主要通过实验来确定。本节我们首先撇开材料内部所发生的微观过程, 来讨论电介质弛豫极化响应的变化规律。这种理论常被称为唯象理论。

上面曾经指出, 介质的极化强度 P 是由瞬时极化强度 P_{∞} 和缓慢极化强度 P_r 两部分所组成。现在我们来分析 P_r 的建立过程。若在 $t=0$ 时刻施加一阶跃电场 $E(t)=E_0S(t)$, 这时 P_r 从零逐渐上升, 经过足够长的时间以后, 达到最大值 $\epsilon_0\chi_{rs}E_0$ 。显然, 这就是在静电场作用下的 P_r 值。假设在 t 时刻, P_r 的增长速度 dP_r/dt 正比于其终值 $\epsilon_0\chi_{rs}E_0$ 与该时刻的 P_r 值之差, 即

$$\frac{dP_r}{dt} = \frac{1}{\tau}(\epsilon_0\chi_{rs}E_0 - P_r) \quad (2-94)$$

其中 $\chi_{rs} = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$, $1/\tau$ 为比例常数。 τ 具有时间的量纲, 称为时间常数, 它是弛豫极化建立时间的标志, 后面在讨论极化的微观机制时将着重进行分析。上述微分方程的解为

$$P_r(t) = \epsilon_0\chi_{rs}E_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\epsilon_0E_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2-95)$$

这时总的极化强度 P 为

$$\begin{aligned} P(t) &= P_{\infty} + P_r(t) = [\chi_{\infty} + \chi_{rs}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})]\epsilon_0E_0 \\ &= (\epsilon_{\infty} - 1)\epsilon_0E_0 + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\epsilon_0E_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \end{aligned} \quad (2-96)$$

将式(2-95)对 t 求导可得

$$\frac{dP_r}{dt} = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\epsilon_0E_0 \frac{1}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-97)$$

将上式与式(2-15)比较可得弛豫函数 $f(t)$ 为

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-98)$$

由此可见,按照以上假设所得到的弛豫函数是衰减的指数函数。这是一个传统上广泛应用的弛豫函数,它与很多实验结果比较接近。

如果施加的是交变电场 $E = E e^{i\omega t}$, 当加上电场的时间足够长时 $P_r(\omega)$ 的稳态解为

$$P_r(\omega) = \frac{\varepsilon_0 \chi_{rs}}{1 + i\omega\tau} E \quad (2-99)$$

而总的极化强度 $P(\omega)$ 则为

$$P(\omega) = P_\infty + P_r(\omega) = \varepsilon_0 \left(\chi_\infty + \frac{\chi_{rs}}{1 + i\omega\tau} \right) E = \varepsilon_0 \chi_r^* E \quad (2-100)$$

其中 $\chi_r^*(\omega)$ 为电介质复极化率

$$\chi_r^*(\omega) = \chi_\infty + \frac{\chi_{rs}}{1 + i\omega\tau} \quad (2-101)$$

因此可得电介质的复介电常数 $\varepsilon_r^*(\omega)$ 为

$$\begin{aligned} \varepsilon_r^*(\omega) &= 1 + \chi_r^* = 1 + \chi_\infty + \frac{\chi_{rs}}{1 + i\omega\tau} \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \end{aligned} \quad (2-102)$$

其中 $\varepsilon_r^*(\omega)$ 的实部 $\varepsilon'_r(\omega)$ 与虚部 $\varepsilon''_r(\omega)$ 以及 $\tan \delta(\omega)$ 分别为

$$\begin{aligned} \varepsilon'_r(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon''_r(\omega) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \tan \delta(\omega) &= \frac{\varepsilon''_r(\omega)}{\varepsilon'_r(\omega)} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (2-103)$$

式(2-102)或式(2-103)就是德拜方程。

将式(2-101)的弛豫函数 $f(t)$ 代入与 $K-K$ 方程相关的式(2-37b)复介电常数 $\epsilon_r^*(\omega)$ 关系式中,得到

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

即

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \tilde{f}(y) e^{-i\omega y} dy &= \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-\frac{y}{\tau}} e^{-i\omega y} dy \\ &= \frac{1}{1 + i\omega\tau} \end{aligned}$$

以上结果与式(2-102)完全相同,这说明当弛豫函数是衰减的指数函数时得到德拜弛豫方程。

§ 2.5 中 $C_{rs}-R_{rs}$ 简单串联电路的复电容量 C_{rs}^* 式(2-80)表示成相应的由弛豫极化贡献的电介质复极化率 χ_{rs}^* 为

$$\begin{aligned} \chi_{rs}^*(\omega) &= \frac{\chi_{rs}}{1 + i\omega\tau} \\ &= \chi'_{rs}(\omega) - i\chi''_{rs}(\omega) \end{aligned} \quad (2-104a)$$

其中

$$\begin{aligned} \chi'_{rs}(\omega) &= \frac{\chi_{rs}}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \chi''_{rs}(\omega) &= \frac{\chi_{rs}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (2-104b)$$

显然

$$\begin{aligned} \chi'_{rs}(\omega) &= \epsilon'_r(\omega) - \epsilon_\infty \\ \chi''_{rs}(\omega) &= \epsilon''_r(\omega) \end{aligned} \quad (2-104c)$$

由以上公式可得

当 $\omega=0$ 时, $\chi'_{rs}(0) = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, $\chi''_{rs}(0) = 0$

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\chi'_{rs}(\infty) = 0$, $\chi''_{rs} = 0$

以上讨论表明, C_{∞} - R_{∞} 简单串联电路的复电容量 C^* 的频率特性与德拜弛豫方程相吻合, 因此电介质的德拜弛豫机制可以用这种等效电路来形象地表示。

§ 2.7 极化弛豫的微观机制

以上几节从唯象的角度讨论了电介质弛豫极化过程中介电性能的变化及其规律, 本节将在这个基础上进一步具体分析在变化电场作用下, 电介质内部所发生的微观过程。

1. 自由点偶极子转向极化的微观机制——德拜理论

德拜首先从理论上分析了电介质极化弛豫响应的微观机制。他把在恒定电场作用下偶极子取向的朗之万理论推广到可变电场的情况, 其中着重描述了在 $t < 0$ 时施加的恒定电场, 当 $t = 0$ 时突然撤去的情况下, 在 $t > 0$ 时电介质的行为。德拜假定, 偶极分子在电场转矩的作用下, 应该发生旋转、取向, 反抗由于碰撞而引起的摩擦力做功, 统计取向逐渐建立; 如果电场突然撤除, 电场转矩立即消失, 并且依靠多次碰撞引起的摩擦, 使偶极分子统计取向缓慢消失。下面就介绍简化的德拜理论。

(1) 偶极分子取向的分布函数及其极化的弛豫函数

这里首先来求偶极分子取向的分布函数和极化弛豫函数。设有一介电常数为 ϵ 无限大的均匀电介质, 若对该介质施加阶跃电场 E , 其相应的有效电场为 E_0 , 假设在电场作用下, 偶极分子只发生在电场方向的转向, 其偶极矩不变。如图 2-10 所示, 取球坐标系 (r, θ, φ) , 若电场 E_0 沿 z 轴方向, 这时偶极分子在电场方向的取向与 φ 无关。由图可见, 在某一小区

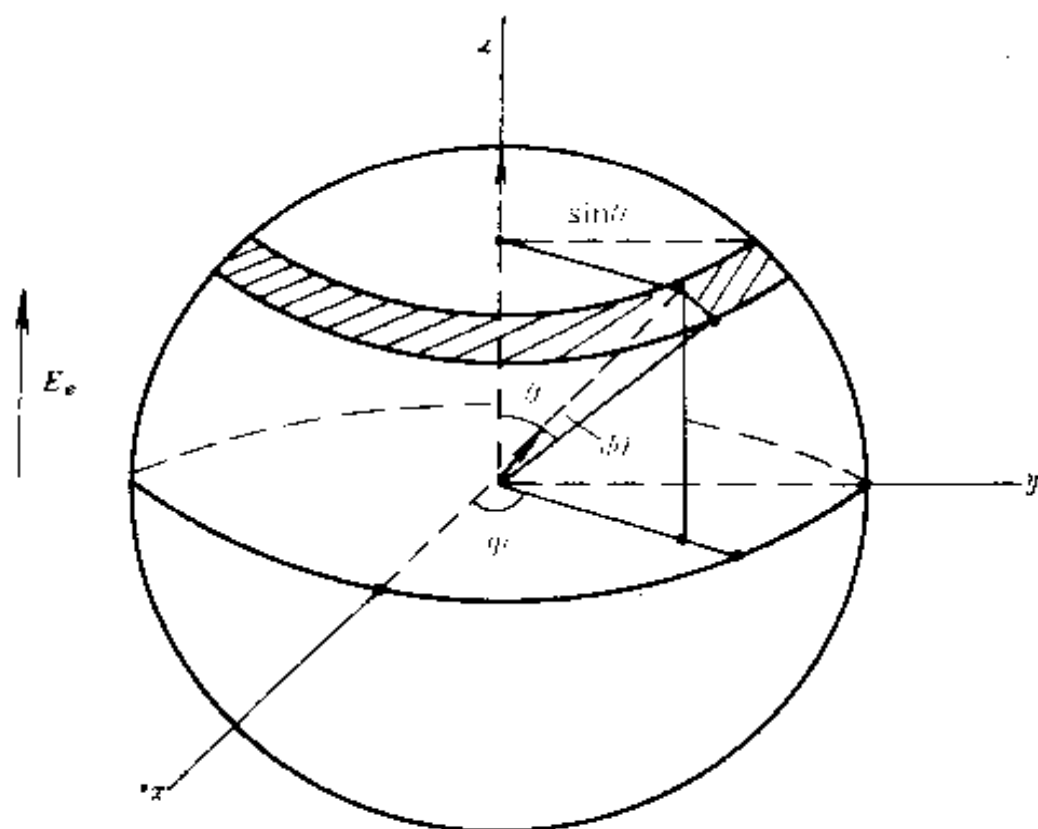


图 2-10 偶极分子的分布

域中,在空间某一方向 θ 上定向的偶极分子,可用沿着偶极矩方向投影到单位球面上的一个截点来表示。因此,在任意时刻 t 分子取向的分布,可以直接用单位球面上对应点的分布来描述。设 $dn_0(t)$ 为某时刻 t ,在 θ 到 $\theta+d\theta$ 之间立体角增量 $d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$ 所切球面上截点的数目,这是球面上对应于 $d\theta$ 的一带状区域上的点,它等于

$$\begin{aligned} dn_0(t) &= n_0 G(\theta, t) d\Omega \\ &= n_0 G(\theta, t) 2\pi\sin\theta d\theta \end{aligned} \quad (2-105)$$

其中 n_0 为单位体积内偶极分子数, $G(\theta, t)$ 则为在电场作用下偶极分子在空间的分布几率。 G 随坐标发生变化,但因为电场分布与 φ 无关,所以 G 也与 φ 无关。在极化建立过程中,由

于分子的热运动和电场的共同作用,分子逐渐定向,直到稳态。因此, G 随时间发生变化。

设 J_θ 为单位时间内穿过 $\theta = \text{常数}$ 的圆周 $2\pi\sin\theta$ 上的截点数,并以 θ 增加的方向为正方向。这样,便可假设

$$\begin{aligned} J_\theta &= J_{\theta\alpha} + J_{\theta\beta} \\ &= (-Kn_0 \frac{\partial G}{\partial \theta} + n_0 G \langle v_\theta \rangle) 2\pi\sin\theta \end{aligned} \quad (2-106)$$

其中第一项

$$J_{\theta\alpha} = -Kn_0 (\partial G / \partial \theta) 2\pi\sin\theta \quad (2-107)$$

为由于热运动而引起的分子扩散速率,这个过程使分子作混乱排布。上式表明扩散速率 $J_{\theta\alpha}$ 与截点的密度梯度 $n_0(\partial G / \partial \theta)$ 成正比,其中 K 为扩散系数,显然,如果没有电场的作用,在一定的温度下,偶极分子取向的分布函数 G 与 θ 和 t 无关,有 $\partial G / \partial \theta = 0$, 因此 $J_{\theta\alpha} = 0$; 式中第二项为

$$J_{\theta\beta} = n_0 G \langle v_\theta \rangle 2\pi\sin\theta \quad (2-108)$$

表示电场的作用,电场促使分子趋向于在电场方向取向,其中 $\langle v_\theta \rangle$ 表示在 θ 角处分子的平均角速度。假定 $\langle v_\theta \rangle$ 正比于电场的定向转矩 M_θ ,

$$\langle v_\theta \rangle = \frac{1}{\xi} M_\theta(t) \quad (2-109)$$

其中 ξ 为与内摩擦有关的常数,则 $M_\theta(t)$ 等于

$$\begin{aligned} M_\theta(t) &= -dW_\mu / d\theta = \mu_0 E_\theta(t) \sin\theta, \\ W_\mu(t) &= -\mu_0 E_\theta(t) \cos\theta \end{aligned} \quad (2-110)$$

其中 W_μ 为偶极分子在电场中的能量。大家知道有效电场 E_θ 与极化有关,在极化弛豫过程中,弛豫极化强度 P_θ 随时间发生变化,因此在这个过程中 E_θ 也是时间的函数,于是式中有有效电场写作 $E_\theta(t)$ 。同理, M_θ 和 W_μ 在弛豫过程中也随时间发

生变化,因此写作 $M_z(t), W_z(t)$ 。当时间足够长,达到平衡时

$$J_z = 0 \quad (2-111)$$

于是得以下微分方程:

$$Kn_0 \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{n_0 G}{\xi} \frac{\partial W_z}{\partial \theta} = 0 \quad (2-112)$$

解此微分方程可得

$$G = Ce^{-W_z/K\xi} \quad (2-113)$$

将上式与式(1-269)偶极分子在恒定电场中的分布几率 G 相对照,即得 $K\xi = kT$,因此有

$$K = kT/\xi \quad (2-114)$$

也即在平衡状态下有

$$\begin{aligned} G &= Ce^{-W_z/K\xi} = Ce^{-W_z/kT} \\ &= Ce^{\mu_0 E_z \cos\theta / kT} \simeq A \left[1 + \frac{\mu_0 E_z}{kT} \cos\theta \right] \end{aligned} \quad (2-115)$$

这时偶极分子在空间各个方向的分布几率与时间无关,但是在极化建立过程中,则将随时间而发生变化。

按照以上假设,单位时间内进入 $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ 带状区域内的截点数应为

$$\left(\frac{\partial J_z}{\partial t} \right) d\theta \quad (2-116)$$

这一数值应该等于 $dn_z(t) = n_0 G 2\pi \sin\theta d\theta$ 对时间 t 的增长率,因此有

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{2\pi n_0 \sin\theta} \frac{\partial J_z}{\partial \theta} \quad (2-117)$$

将式(2-106)代入上式,并注意到 $M_z = \mu_0 E_z \sin\theta, K = kT/\xi$ 则得以下极化建立过程中 G 对时间的微分方程:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{\xi \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[-kT \sin\theta \frac{\partial G}{\partial \theta} + (\mu_0 E_z \sin^2\theta) G \right] \quad (2-118)$$

当时间足够长,达到平衡时,有 $\partial G/\partial t=0$,这时即得式(2-115)的解。

若在 $t=0$ 的时刻突然撤去电场,这时式(2-118)变为

$$\frac{\partial G}{\partial t} = - \frac{kT}{\xi \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial G}{\partial \theta}) \quad (2-119)$$

设方程的解为

$$G = Ae^{\mu_0 Z(t) \cos \theta / kT} \\ \simeq A[1 + \frac{\mu_0}{kT} Z(t) \cos \theta] \quad (2-120)$$

其中 $Z(t)$ 为包含有效电场 E_e 的待定时间函数, E_e 在稳态时是恒值,因此 $Z(t)$ 可表示为

$$Z(t) = E_e F(t) \quad (2-121)$$

式中 $F(t)$ 为待定的时间函数,将上式代入式(2-120)有

$$G = Ae^{(\mu_0 E_e \cos \theta / kT) F(t)} \quad (2-122)$$

将此微分方程的解代入式(2-119), $F(t)$ 应满足以下微分方程:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{2kT}{\xi} F(t) \quad (2-123)$$

由此解得 $F(t)$ 为

$$F(t) = e^{-(2kT/\xi)t} = e^{-t/\tau} \quad (2-124)$$

其中令

$$\tau \equiv \xi / 2kT \quad (2-125)$$

于是可得

$$G = Ae^{(\mu_0 E_e \cos \theta / kT) e^{-t/\tau}} \\ \simeq A[1 + \frac{\mu_0 E_e \cos \theta}{kT} e^{-t/\tau}] \quad (2-126)$$

公式表明朗之万理论中恒定的玻尔兹曼因子变成一个随时间

变化的加权因子。由式可见,当 $t=0$ 时, G 仍为稳态时的正则分布,因为在撤去电场的瞬时,热运动还来不及使分子解除取向;当 $t=\infty$ 时, $G=A$, 与 θ 无关,这表明分子的取向完全解除,处于热运动的混乱状态;当 $t=\tau$ 时, G 减少到稳态时的 $1/e=36.8\%$, 这个时间 τ 被定义为弛豫时间。

由此可以依据式(1-290)进一步求得在突然撤去电场的情况下,在原电场方向分子偶极矩的统计平均分量

$$\begin{aligned}\langle \mu_z(t) \rangle &= \mu_0 \langle \cos\theta(t) \rangle = \mu_0 \frac{\int G(\theta, t) \cos\theta d\Omega}{\int G(\theta, t) d\Omega} \\ &= \mu_0 \frac{\int_0^\pi \cos\theta e^{\mu_0 Z(t) \cos\theta / kT} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu_0 Z(t) \cos\theta / kT} \sin\theta d\theta} \quad (2-127)\end{aligned}$$

由 § 1.8 可知,上式经处理后即为含有系数 μ_0 的朗之万函数,按照该函数对 $X \equiv \mu_0 Z(t)/kT$ 的展开,并取对 X 或 $Z(t)$ 的一级近似,可得

$$\langle \mu_z(t) \rangle = \frac{\mu_0^2}{3kT} Z(t) = \frac{\mu_0^2}{3kT} E_0 e^{-t/\tau} \quad (2-128)$$

这时弛豫极化强度 $P_r(t)$ 为

$$\begin{aligned}P_r(t) &= n_0 \langle \mu_z(t) \rangle = n_0 \frac{\mu_0^2}{3kT} E_0 e^{-t/\tau} \\ &= (e_s - e_\infty) e_0 E e^{-t/\tau} \quad (2-129)\end{aligned}$$

当 $t=0$ 时有

$$P_r = n_0 \frac{\mu_0^2}{3kT} E_0 = (e_s - e_\infty) e_0 E \quad (2-130)$$

这是稳态的情况。

用以上类似的方法解方程(2-118),可得在施加阶跃电场后分子取向的分布函数 G 为

$$G = A \left[1 + \frac{\mu_0 E_s \cos \theta}{kT} (1 - e^{-t/\tau}) \right] \quad (2-131)$$

同理可得极化建立过程中的 $\langle \mu_x(t) \rangle$ 和 $P_r(t)$ 分别为

$$\begin{aligned} \langle \mu_x(t) \rangle &= \mu_0 \langle \cos \theta(t) \rangle = \frac{\int G(\theta, t) \cos \theta d\Omega}{\int G(\theta, t) d\Omega} \\ &= \frac{\mu_0^2}{3kT} E_s (1 - e^{-t/\tau}) \end{aligned} \quad (2-132)$$

$$\begin{aligned} P_r(t) &= n_0 \frac{\mu_0^2}{3kT} E_s (1 - e^{-t/\tau}) \\ &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E (1 - e^{-t/\tau}) \end{aligned} \quad (2-133)$$

当 $t \rightarrow \infty$ 时, P_r 达到稳态,如式(2-130)所示。将上式求导,并将其导数与式(2-19)比较,即得极化的弛豫函数 $f(t)$ 为

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2-134)$$

以上二式与式(2-95)和式(2-98)完全相同,这表明微观过程分析结果与唯象理论所得结果是完全一致的。

如果施加的是交变电场 $E = E e^{i\omega t}$,经以上类似方法推导则可得德拜弛豫方程,这里不再赘述。

(2) 弛豫时间 τ

在阶跃电场作用下,式(2-133)表明,当 $t = \tau$ 时,弛豫极化强度 $P_r(\tau)$ 达到稳态值的 $(1 - 1/e) = 63.2\%$;如突然撤去电场,由式(2-129)可见,当 $t = \tau$ 时, $P_r(t)$ 衰减到初始值的 $1/e = 36.8\%$ 。因此 τ 是标志极化弛豫过程快慢的特征时间常数; τ 愈大,极化弛豫过程愈长,反之则愈短,于是把 τ 称为极化弛

豫时间。

$\tau = \xi / 2kT$ (见式(2-125)), 式中 ξ 为分子的旋转内摩擦系数。分子的旋转是一种热运动。德拜把分子的旋转假设是小球在连续的粘性液体中的旋转。斯托克斯(Stocks)计算结果表明, 一个半径为 a 的小球在粘度为 η 的液体中旋转, 其转矩是小球旋转角速度的 $8\pi\eta a^3$ 倍, 由此可知小球(分子)的旋转内摩擦系数 ξ 为

$$\xi = 8\pi\eta a^3 \quad (2-135)$$

大家知道, 任何液体的粘度都随温度升高而很快降低, 通常遵循以下经验规律:

$$\eta = \eta_0 e^{W_s/kT} \quad (2-136)$$

式中 η_0 为常数, W_s 为分子粘性流动的活化能。将以上二式代入式(2-125)可得

$$\tau = \frac{8\pi\eta_0 a^3}{2kT} e^{W_s/kT} \quad (2-137)$$

由式可见, 弛豫时间 τ 决定于电介质本身的特性, 并与外界温度有密切的关系。随温度升高, τ 按指数式急剧减少, 反之, 急剧增加。这个现象表明, 使极性分子发生旋转的主要是热运动, 电场只是起了使旋转偏向于在电场方向取向的作用。

大致说来, 在室温下偶极子取向的弛豫时间, 对于稀释分散在低粘度溶剂中的小偶极子是 $10^{-10}s$, 对于在粘稠介质中的大偶极子则大于 $10^{-4}s$, 一般情况下, 弛豫时间介于 $10^{-10} \sim 10^{-4}s$ 之间。

2. 缺陷偶极子极化的双平衡位置模型

这里将通过在一维方向上弱束缚离子的跃迁, 来具体分析缺陷偶极子取向极化的弛豫过程。

(1) 双平衡位置模型

§ 1.8 中已经指出,弱束缚离子在缺陷附近处于能阶较弱束缚离子处在晶格缺陷附近,当它们发生跃迁时只需克服较低的势垒阻碍。这些势垒的高度,决定于缺陷的性质并与缺陷的数量和位置等有关。在最简单的情况下,可以采用如图

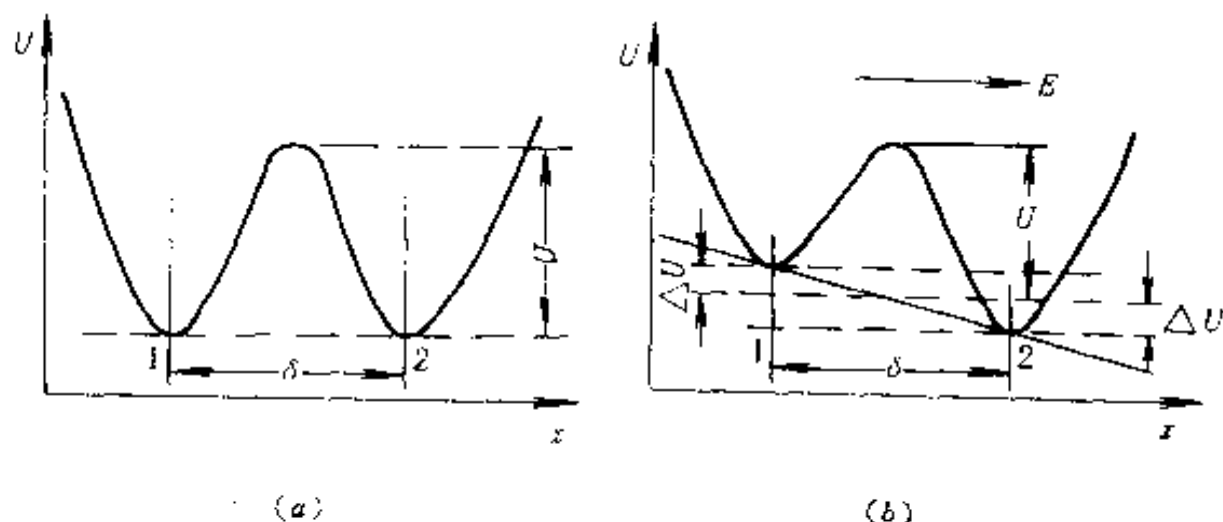


图 2-11 双平衡位置模型

(a) 未加电场; (b) 沿 x 轴正向加上电场

2-11 所示的双平衡位置模型进行分析。

由图 2-11(a) 可见,如设弱束缚离子间的势垒高度为 U ,即离子的活化能为 U ,平衡位置 1 和 2 之间的距离为 δ 。如离子的热运动能量超过其活化能,则离子就能克服局部势垒的限制而发生跃迁。根据正则分布,弱束缚离子处于热运动能量为 U 的特定状态的几率正比于玻尔兹曼因子 $e^{-U/kT}$ 。若弱束缚离子在势阱中的热振动频率为 ν ,则在单位时间内离子从位置 1 沿 x 轴正向向位置 2 迁移的几率 G_{12} 为

$$G_{12} = \nu e^{-U/kT} \quad (2-138)$$

同样在单位时间内离子从位置 2 沿 x 轴负向向位置 1 迁移的

几率 G_{21} 也为

$$G_{21} = ve^{-U/kT} \quad (2-139)$$

即正向跃迁的几率 G_{12} 等于反向跃迁的几率 G_{21} 。设单位体积中弱束缚离子数为 n ，由于热运动的混乱性可以认为沿着空间三个互相垂直的坐标轴运动的离子数是均等的，即沿着每一轴运动的离子数是 $n/3$ ，其中一半沿着正向运动，一半沿负向运动，各为 $n/6$ ，于是单位时间单位体积内由位置 1 沿着 x 轴正向跃迁到位置 2 的离子数 n_{12} 为

$$n_{12} = \frac{n}{6} G_{12} = \frac{n}{6} ve^{-U/kT} \quad (2-140)$$

同样由位置 2 跃迁到位置 1 的离子数 n_{21} 为

$$n_{21} = \frac{n}{6} G_{21} = \frac{n}{6} ve^{-U/kT} \quad (2-141)$$

也即在没有外电场时，正向跃迁的离子数 n_{12} 等于反向跃迁的离子数 n_{21} ，这样离子的混乱分布并没有被破坏，因此介质对外不呈现极性。

当加上外电场后情况就发生了变化。设作用在离子上的电场沿着 x 轴正向，如果电场是均匀的，那么离子在电场中的势能随距离作线性变化，因此弱束缚离子的势能随距离的变化是图 2-11(a) 中势能曲线与斜线之和，如图 2-11(b) 所示。由图可见，这时正向跃迁时所需克服的势垒较小，等于 $U - \Delta U$ ，而反向跃迁的势垒则较大，等于 $U + \Delta U$ ，其中

$$\Delta U = q\delta E_x/2 \quad (2-142)$$

式中 q 为离子的电量。这时离子正向跃迁的几率 G_{12} 及反向跃迁的几率 G_{21} 分别为

$$G_{12} = ve^{-(U-\Delta U)/kT} \quad (2-143a)$$

$$G_{21} = \nu e^{-(U+\Delta U)/kT} \quad (2-143b)$$

显然,正向跃迁的几率大于反向跃迁的几率,即

$$G_{12} > G_{21} \quad (2-144)$$

这就破坏了离子在 x 轴方向分布的均匀性,并且离子的分布情况还将随时间而发生变化。如果在某一时刻,位置 1 上的离子数减少了 Δn ,那么位置 2 上的离子数将增加 Δn ,显然单位时间内 Δn 的改变等于正向跃迁数减去反向跃迁数,即

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \left(\frac{n}{6} - \Delta n\right)G_{12} - \left(\frac{n}{6} + \Delta n\right)G_{21} \quad (2-145)$$

将式(2-143)代入,并令 $U/kT \equiv x, \Delta U/kT \equiv y$ 则有

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{n}{6} \nu e^{-x} (e^y - e^{-y}) - \Delta n \nu e^{-x} (e^y + e^{-y}) \quad (2-146)$$

如今

$$\tau \equiv \frac{e^x}{\nu(e^y + e^{-y})} = \frac{e^{U/kT}}{\nu(e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT})} \quad (2-147)$$

则

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{n}{6} \left(\frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} - \Delta n \right) \frac{1}{\tau} \quad (2-148)$$

解以上微分方程得

$$\Delta n = \frac{n}{6} \left(\frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) + A e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-149)$$

根据其初始条件:当 $t=0$ 时, $\Delta n=0$, 得

$$A = - \frac{n}{6} \left(\frac{e^y - e^{-y}}{e^y + e^{-y}} \right) \quad (2-150)$$

如将 $y \equiv \Delta U/kT$ 代入,由此得 Δn 为

$$\Delta n = \frac{n}{6} \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2-151)$$

这就是单位体积内沿着电场方向由位置 1 向位置 2 的过剩跃迁离子数 Δn , 它与电场作用时间 t 有关。离子的过剩跃迁破坏了电介质内部电荷的均匀分布, 形成了宏观偶极矩。其中每一个过剩跃迁的离子与其所形成的空格点在电场方向形成了一个缺陷偶极子, 其偶极矩 μ_0 为

$$\mu_0 = q\delta \quad (2-152)$$

这时弛豫极化强度 $P_r(t)$ 为

$$\begin{aligned} P_r(t) &= \Delta n q \delta \\ &= \frac{nq\delta}{6} \frac{e^{\Delta U/kT} - e^{-\Delta U/kT}}{e^{\Delta U/kT} + e^{-\Delta U/kT}} (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \end{aligned} \quad (2-153)$$

当电场不太高, 温度不太低时 (这也是一般的情况) $\Delta U = q\delta E_s/2 \ll kT$, 因此可以采用以下近似公式:

$$e^{\pm \Delta U/kT} \simeq 1 \pm \Delta U/kT \quad (2-154)$$

于是式(2-151)、式(2-153)和式(2-147)分别变为

$$\Delta n = \frac{nq\delta}{12kT} E_s (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2-155)$$

$$\begin{aligned} P_r(t) &= n \frac{q^2 \delta^2}{12kT} E_s (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \\ &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \end{aligned} \quad (2-156)$$

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{\nu/kT} \quad (2-157)$$

由以上公式可见, 弛豫极化的建立需要相当的时间, 在 $t=0$ 加电场的瞬时, Δn 和 P_r 都等于零, 只有当 $t=\infty$, 极化才能达到稳定状态, 这时

$$\Delta n = \frac{nq\delta}{12kT} E_s \quad (2-158)$$

$$P_r = n \frac{q^2 \delta^2}{12kT} E_s = n \frac{\mu_0^2}{12kT} E_s = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E \quad (2-159)$$

注意到 $P = naE_s$, 因此这种类型弛豫极化的极化率 α_s 为

$$\alpha_s = \mu_0^2 / 12kT \quad (2-160)$$

上式与式(1-307)相似, 只是公式中的系数不一致。这是由于它们是两种不同类型的缺陷偶极子极化的缘故。由弱束缚离子过剩跃迁所形成的缺陷偶极极化也常称为弱离子弛豫极化。

若将式(2-156)对 t 求导, 并将其导数与式(2-19)比较, 即得极化的弛豫函数 $f(t)$ 为

$$f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (2-161)$$

这个结果与唯象理论所得结果(见式(2-98))是相吻合的。

(2) 弛豫时间 τ

由式(2-157)可见弛豫时间 τ 决定于晶体及其缺陷的本质, 并且也决定于外界温度。公式表明: 随温度增加, 弛豫时间呈指数式减少; 反之, 则呈指数式增加。这个现象表明: 使弱束缚离子发生跃迁的是热运动而不是电场, 电场只是使被热运动抛出平衡位置的离子沿电场方向作定向跃迁。这一过程, 从加上电场时开始, 直到在电场作用下, 跃迁的过剩离子被反向的离子扩散所补偿为止才达到了最终的稳定状态。从理论上说, 只有当 $t = \infty$ 时, 才能达到。因此, 温度愈高, 离子的平均热运动能愈大, 则趋近于稳态的过程进行得愈快, 弛豫时间也就愈小, 反之亦然。

这里根据式(2-157)来大致估算一下弛豫时间的数量级。晶格中一般离子的固有振动频率 ν 约为 10^{13}Hz 数量级, 而弱束缚离子的振动频率较低, 仅为 10^{12}Hz 。由实验可得弱束缚离子的活化能为 10^{-19}J 。在 $T = 300\text{K}$ (室温) 时, 弛豫时间 τ 为

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{U/kT} = \frac{1}{2 \times 10^{12}} e^{10^{-19}/1.38 \times 10^{-23} \times 300} \simeq 1.6 \times 10^{-2} \text{s}$$

当 $T=600\text{K}$ 时, $\tau=8.8 \times 10^{-8}\text{s}$ 。由此可见,弛豫时间是较长的,可以和电工和无线电频率范围相对应的周期相比较,并且受温度的影响很大。

由式(2-159)和式(2-160)可见, P_r 和 α_r 都与温度成反比,这是因为温度升高热运动的强度增加,这就在很大程度上干扰了电场使弱束缚离子作定向跃迁的作用。

(3)极化弛豫过程中的有效电场和弛豫时间

以上公式中的电场强度 E 都是有效电场。但在前面讨论中还未及考虑有效电场在极化弛豫过程中的变化。我们知道,作用在极化弛豫粒子上的电场与极化强度有关。如果假设有效电场为洛伦兹电场,则有

$$E_e(t) = E + \frac{P(t)}{3\epsilon_0} \quad (2-162)$$

由于在极化过程中,极化强度 P 随时间而变化,因而电场强度是时间的函数,这时就不能认为 ΔU 与时间无关。但在前面解式(2-148)微分方程时,我们把 ΔU 看成是常数,这也就是假设有效电场在极化过程中不发生变化,事实上这是一种简化。在极化过程中,应该计及有效电场的改变,此外还应计及介质中的位移极化。这时 Δn 、 P 和 τ 都与前面讨论的有所不同。

在计及位移极化情况下,极化强度 P 应为

$$P = n_0 a E_e + \Delta n q \delta \quad (2-163)$$

其中 n_0 为介质中发生位移极化的离子数^①, a 为电子、离子位

① 一般来说,发生位移极化的离子数 n_0 不等于弱束缚离子数 n ,应注意两者的区别。

移极化率之和,即 $\alpha = \alpha_s + \alpha_i$ 。又注意到洛伦兹-洛伦茨方程:

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0}$$

将以上二式代入式(2-162)可得:

$$E_s = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} E + \frac{1}{9\epsilon_0} (\epsilon_\infty + 2) \Delta n q \delta \quad (2-164)$$

因此 ΔU 为

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{q\delta E_s}{2} \\ &= \frac{q\delta}{6} (\epsilon_\infty + 2) E + \frac{q^2 \delta^2}{18\epsilon_0} (\epsilon_\infty + 2) \Delta n \end{aligned} \quad (2-165)$$

将上式代入式(2-146)即可求得 Δn 与时间的关系。若 $\Delta U \ll kT$, 则有: $e^{\pm \Delta U/kT} \simeq 1 \pm \Delta U/kT$, 这时式(2-146)就简化为

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{n\Delta U}{3kT} v e^{-v/\kappa} - 2\nu \Delta n e^{-v/\kappa} \quad (2-166)$$

为了使式(2-165) ΔU 代入上式后所得的微分方程进一步简化, 引入静态介电常数 ϵ_s , 当采用洛伦兹电场时, ϵ_s 决定于克劳休斯-莫索缔方程

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} &= \frac{n_0}{3\epsilon_0} \alpha_s + \frac{n}{3\epsilon_0} \alpha_i \\ &= \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{n}{3\epsilon_0} \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \end{aligned} \quad (2-167)$$

将式(2-165)和式(2-167)代入式(2-166)可得

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \frac{1}{\tau_s} \left[\frac{nq\delta}{12kT} \frac{\epsilon_s - 2}{3} E - \Delta n \right] \quad (2-168)$$

其中

$$\tau_s \equiv \frac{1}{2\nu} e^{v/\kappa} \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} = \tau \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2} \quad (2-169)$$

解上述微分方程, 若计及初始条件 $t=0$ 时, $\Delta n=0$, 则得 $\Delta n(t)$

为

$$\Delta n(t) = \frac{nq\delta}{12kT} \frac{\epsilon_s + 2}{3} E(1 - e^{-t/\tau_s}) \quad (2-170)$$

并由此可得 $P(t)$ 为

$$\begin{aligned} P(t) &= n_0 \alpha E_s + \Delta n q \delta \\ &= (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 E \\ &\quad + \frac{nq^2 \delta^2}{12kT} \frac{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)}{9} E(1 - e^{-t/\tau_s}) \end{aligned} \quad (2-171)$$

以上得到了计及极化过程中有效电场发生变化和位移极化分量后, Δn 、 P 和时间的关系以及弛豫时间的变化。当 $t = \infty$ 达到稳态时, Δn 、 P 以及 E_s 分别为

$$\Delta n = \frac{nq\delta}{12kT} \frac{\epsilon_s + 2}{3} E \quad (2-172)$$

$$P = (\epsilon_\infty - 1) \epsilon_0 E + \frac{nq^2 \delta^2}{12kT} \frac{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)}{9} E \quad (2-173)$$

$$E_s = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_s + 2}{3} E \quad (2-174)$$

对以上分析结果可讨论如下:

①比较式(2-158)和式(2-172)可见,计及极化过程中有效电场的变化和位移极化分量,并不影响稳态时在电场方向定向的过剩跃迁离子数 Δn 。但是比较式(2-159)和式(2-173)时可以发现,达到稳态后的极化强度 P 发生了变化,这是由于计及了位移极化的缘故。如果仅仅计及极化过程中有效电场的变化,不计及位移极化,则所得结果仍然是相同的,因此可以得到这样的结论:仅计及极化过程中有效电场的变化,并不影响达到稳态的最终结果。

②比较式(2-157)和式(2-169)可见,计及 E_s 的变动后,弛豫时间 τ_s 变为 τ 的 $(\epsilon_s+2)/(\epsilon_\infty+2)$ 倍。这是由于在简化的讨论中把 $t=0$ 时的有效电场看成是洛伦兹电场 $E_s=(\epsilon_s+2)E/3$ 。而事实上,在极化过程中,有效电场与极化强度是相辅相成逐步建立的,即由 $t=0$ 时的 E 逐渐增加到 $t=\infty$ 时的 $(\epsilon_s+2)E/3$ 。这也就是说:极化过程中的有效电场要比稳态时的低,因此实际上极化弛豫时间 τ_s 要比 τ 来得长。但是很多电介质的 ϵ_s 与 ϵ_∞ 相差不太大,因此 τ_s 与 τ 仍然是相近的。极化过程中有效电场的变化只影响达到稳态的过程。

§ 2.8 复介电常数 ϵ_r^* 与频率和温度的关系

1. 复介电常数 ϵ_r^* 与频率的关系

(1) ϵ'_r 、 ϵ''_r 和 $\operatorname{tg}\delta$ 与频率的关系

§ 2.6 给出了表示复介电常数 ϵ_r^* 与频率关系的德拜弛豫方程

$$\epsilon_r^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2-102)$$

其实部与虚部以及 $\operatorname{tg}\delta$ 分别为

$$\begin{aligned} \epsilon'_r(\omega) &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon''_r(\omega) &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \operatorname{tg}\delta &= \frac{\epsilon''_r(\omega)}{\epsilon'_r(\omega)} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (2-103)$$

由式可见,在一定温度下

当 $\omega=0$ 时, $\epsilon'_r=\epsilon_s$, $\epsilon''_r=0$, 恒定电场下的情况;

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\epsilon_r' = \epsilon_\infty$, $\epsilon_r'' = 0$, 光频下的情况。

当 ω 在 $0 \sim \infty$ 之间, 包括在电工和无线电频率范围内, 介电常数 ϵ' 随频率 ω 增加而降低, 从静态介电常数 ϵ_s 降至光频介电常数 ϵ_∞ , 如图 2-12 所示。损耗因子 ϵ'' 的频率关系则出现极大值, 极值的条件是

$$\frac{\partial \epsilon_r''}{\partial \omega} = 0 \quad (2-175)$$

由此计算而得的极值频率 ω_m 为

$$\omega_m = 1/\tau \quad (2-176)$$

当 $\omega = \omega_m = 1/\tau$ 时, 由式(2-103)可得

$$\begin{aligned} \epsilon_r' &= \frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_\infty) \\ \epsilon_{r\max}'' &= \frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \\ \operatorname{tg} \delta_{\max} &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \end{aligned} \quad (2-177)$$

由式(2-103)可见

当 $\omega \ll 1/\tau$ 时: $\epsilon_r' \rightarrow \epsilon_s$, $\epsilon_r'' \simeq (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau$, ϵ_r' 大致正比于 ω , 并有 $\epsilon_r'' \rightarrow 0$;

当 $\omega \gg 1/\tau$ 时: $\epsilon_r' \rightarrow \epsilon_\infty$, $\epsilon_r'' \simeq (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/\omega\tau$, ϵ_r' 大致反比于 ω , 并有 $\epsilon_r'' \rightarrow 0$;

在 $\omega = 1/\tau$ 附近的频率范围内, ϵ_r' 、 ϵ_r'' 急剧变化, ϵ_r' 由 ϵ_s 过度到 ϵ_∞ , 与此同时, ϵ_r'' 出现一极大值, 如图 2-12 中 $\epsilon_r'' \sim \lg \omega$ 曲线所示。在这一频率区域, 介电常数发生剧烈变化, 同时出现极化的能量耗散, 这种现象被称为弥散现象, 这一频率区域被称为弥散区域。显然这是由极化的弛豫过程造成的。

有时为了比较不同试样在不同条件下的试验结果, 常将

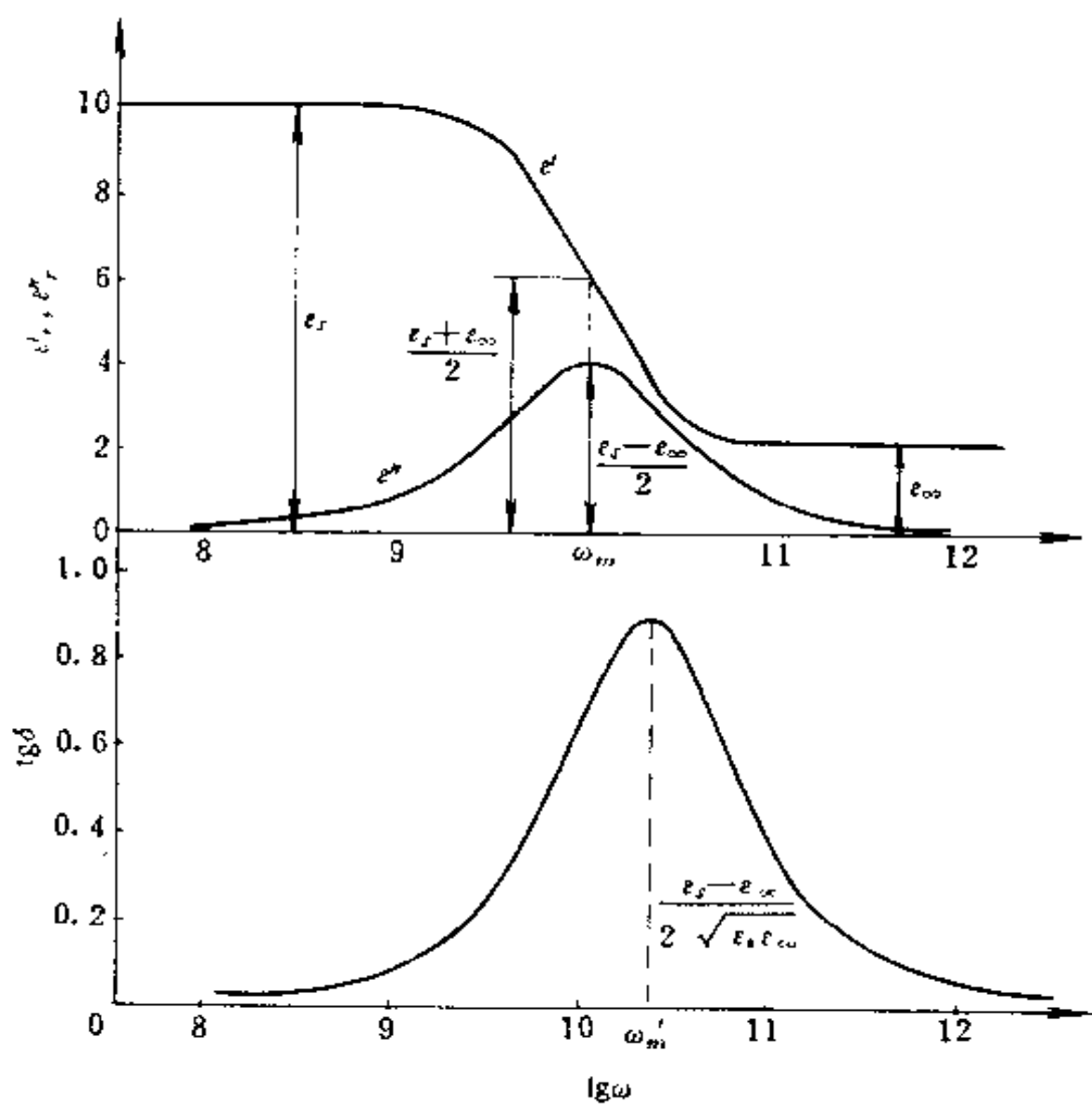


图 2-12 ϵ' 、 ϵ'' 、 $\text{tg} \delta$ 的频率特性曲线

(图中 $\epsilon_s = 10, \epsilon_\infty = 2, \tau = 10^{-10} \text{s}$)

式(2-103)稍加变换

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} &= \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} &= \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (2-178)$$

如果作 $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sim \lg(\omega\tau)$ 和 $\epsilon''/(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sim \lg(\omega\tau)$ 关系曲线, 则消除了不同试样在不同条件下 ϵ_s 和 ϵ_∞ 间的差异, 如图 2-13 所示。

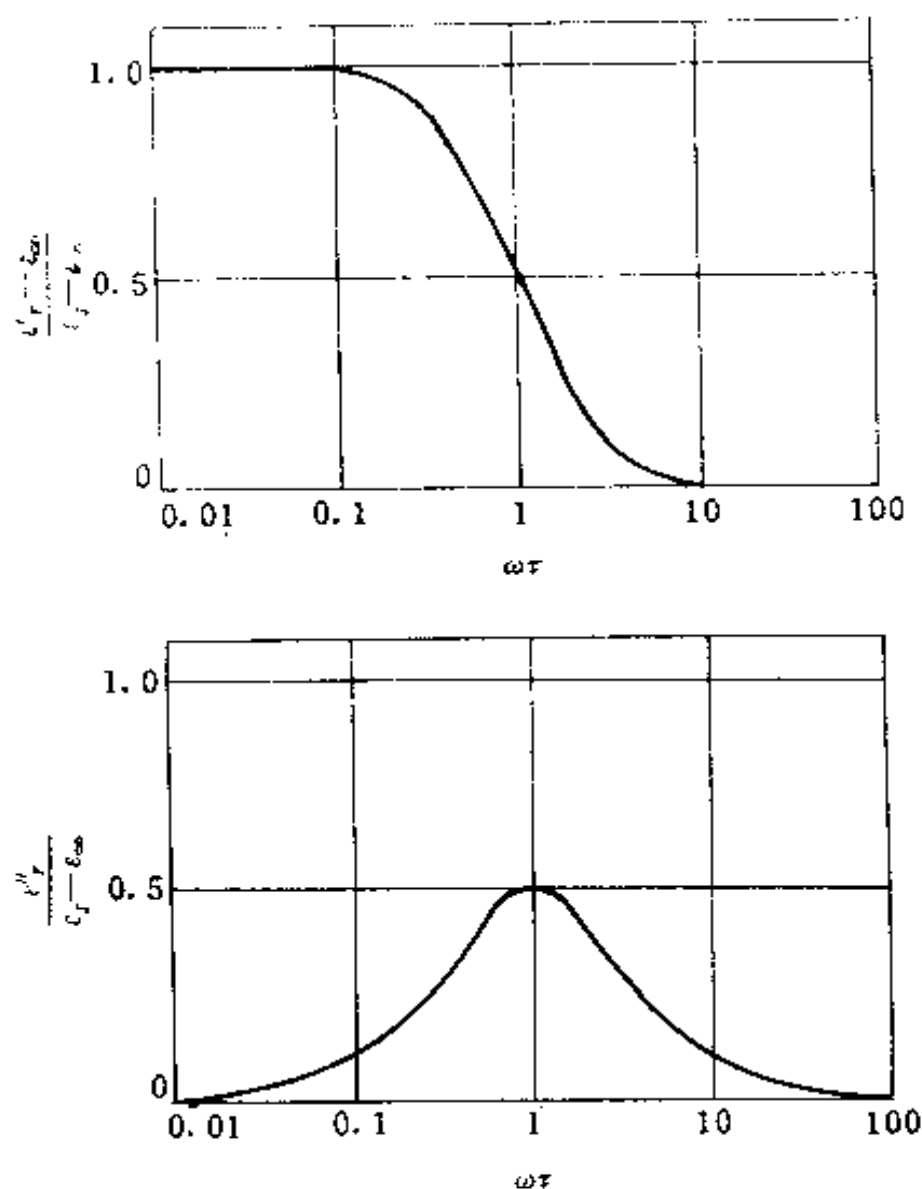


图 2-13 $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ 和 $\epsilon''/(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ 与 $\lg(\omega\tau)$ 间的关系

$\operatorname{tg} \delta$ 与频率的关系类似于 ϵ'' 与频率的关系。在 $\operatorname{tg} \delta$ 与频率的关系中也出现极大值, 但 $\operatorname{tg} \delta$ 的极值频率 ω_m 与 ϵ'' 的极值频率 ω_m 不同, 按照 $\operatorname{tg} \delta$ 的极值条件:

$$\frac{\partial \operatorname{tg} \delta}{\partial \omega} = 0 \quad (2-179)$$

可得

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}} \quad (2-180)$$

显然 $\omega_m > \omega_m$, 这是因为 $\operatorname{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$, 当 ϵ'' 达到极值时, ϵ' 还在随频率的增加迅速减少, 因而 $\operatorname{tg} \delta$ 在较高的频率下才达到极值。当 $\omega = \omega_m$ 时, 由式(2-103) 可得

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \frac{2\epsilon_s\epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \\ \epsilon'' &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \sqrt{\epsilon_s\epsilon_\infty} \\ \operatorname{tg} \delta_{\max} &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2\sqrt{\epsilon_s\epsilon_\infty}} \end{aligned} \quad (2-181)$$

与 ϵ'' 情况类似, 按照式(2-103), 当 $\omega \ll 1/\tau$ 时, $\operatorname{tg} \delta$ 大致与 ω 成正比; 当 $\omega \gg 1/\tau$ 时, $\operatorname{tg} \delta$ 则大致与 ω 成反比, 在 $\omega = \omega_m$ 时通过极大值, $\operatorname{tg} \delta \sim \lg \omega$ 曲线见图 2-12。

以上讨论的在一定温度下, ϵ' , ϵ'' 的频率特性曲线可解释如下: 在低频时, 电场变化很慢, 它的变化周期比弛豫时间要长得多, 弛豫极化完全来得及随电场发生变化, 这时电介质的行为与静电场时的情况相接近, 因此 ϵ' 趋近于静态介电常数, 相应的介质损耗 ϵ'' 也很小, 见图 2-13 所示。当频率逐渐升高, 电场的变化周期逐渐变短, 当周期缩短到可与极化的弛豫时间相比较时, 极化逐渐跟不上电场的变化了, 介质损耗也逐

渐变得明显。这时随频率进一步升高, ϵ'' 几乎从静态介电常数 ϵ_s 降至光频介电常数 ϵ_∞ , 同时介质损耗 ϵ'' 出现极大值, 并以热的形式发散出来, 这就是极值频率 $\omega_m \tau = 1$ 附近的弥散区域, 如图所示。当频率很高时, 电场变化很快, 它的变化周期比弛豫时间短得多, 弛豫极化完全跟不上电场的变化, 这时只有瞬时极化发生, 因此 ϵ' 接近于光频介电常数 ϵ_∞ , 介质损耗 ϵ'' 很小, 这时瞬时极化不发生损耗。

$\operatorname{tg} \delta$ 与频率的关系类似于 ϵ'' 的情况, 只不过其极值频率 ω_m 大于 ϵ'' 的极值频率 ω_m 。

以上讨论的是在一定温度下, ϵ' 、 ϵ'' 和 $\operatorname{tg} \delta$ 的频率特性。如果温度改变的话, 则介质弥散的频率区域也要发生变化。当温度升高时, 弥散区域向高频方向移动, 也即 ϵ' 发生剧烈变化的区域向高频区域移动, 与此同时 ϵ'' 和 $\operatorname{tg} \delta$ 的峰值也相应移向高频, 反之当温度降低时, 弥散区域则向低频方向移动。图 2-14 示出了不同温度下 ϵ' 、 ϵ'' 、 $\operatorname{tg} \delta$ 的频率特性曲线。这种现象不难解释, 当温度升高时, 弛豫时间减少, 因此可以和弛豫时间相比拟的电场周期变短, 于是弥散频率区域包括损耗极值频率 ω_m 或 ω_m' 增加。反之则频率降低。式(2-176)和式(2-180)也表明了这种情况。

(2) 柯尔-柯尔(Cole-Cole)图

由德拜方程可以看出, ϵ' 和 ϵ'' 两者是相关的, 不是独立的, 从 K-K 关系中也可看出这一点。K. S. 柯尔和 R. H. 柯尔利用这一相关性, 从式(2-103)中消去了参变量 $\omega \tau$, 就得到 ϵ' 、 ϵ'' 它们两者之间的关系为

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (2-182)$$

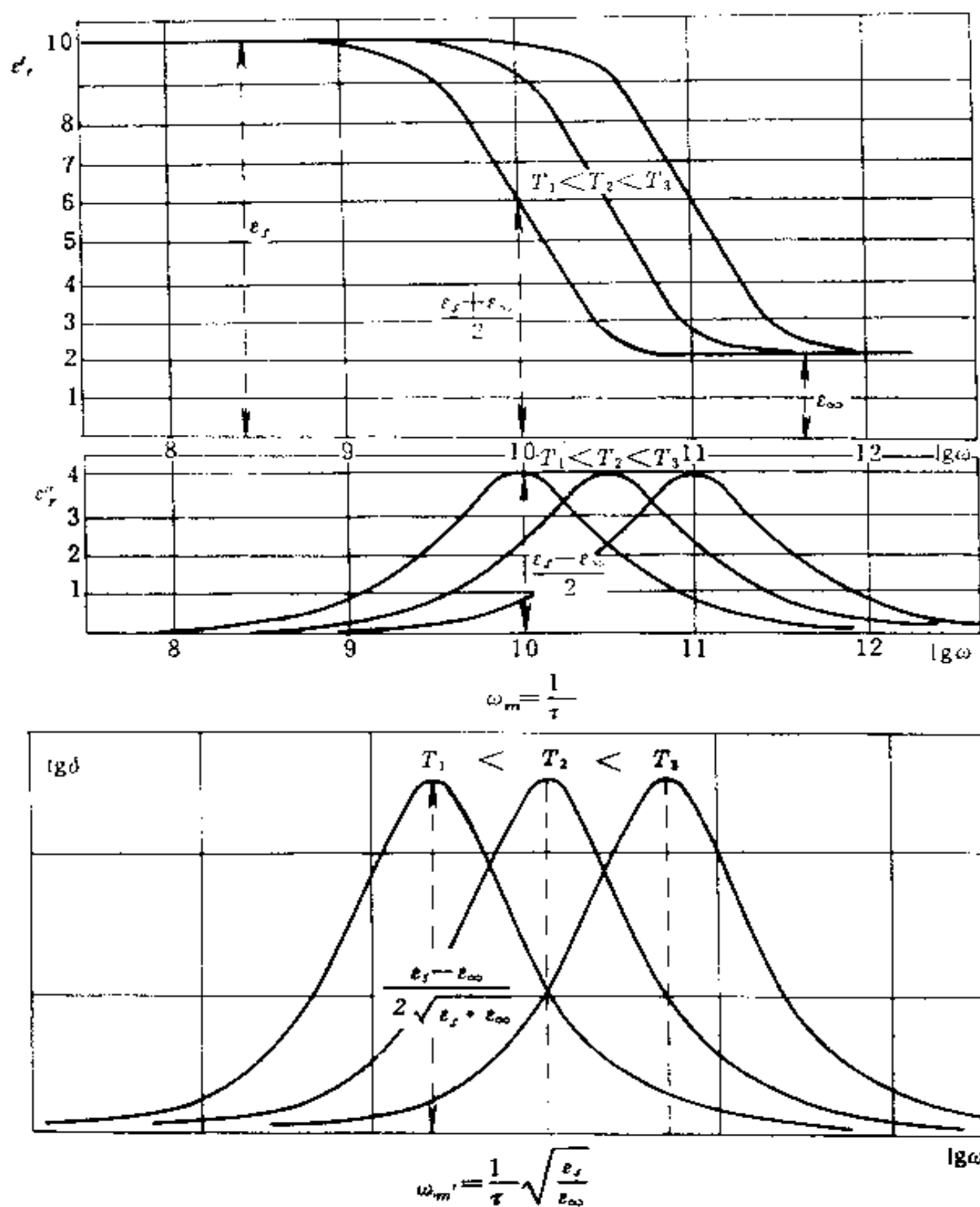


图 2-14 不同温度下的 ϵ_r 、 ϵ_r' 和 $\lg \delta$ 频率特性曲线

这是一个半圆的方程, 圆心为 $((\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2, 0)$, 半径为 $(\epsilon_s$

$-\epsilon_{\infty})/2$, 若以 ϵ'' 为纵坐标, 以 ϵ' 为横坐标, 就得到如图 2-15 所示的一个半圆。这种不同的频率或不同温度下的 ϵ'' 与 ϵ' 间的关系图就称为柯尔-柯尔图。为了区别起见, 有时把根据德拜方程所得的 $\epsilon'' \sim \epsilon'$ 半圆图称为柯尔-柯尔图, 而把一般 $\epsilon'' \sim \epsilon'$ 图称为阿冈(Argand)图。由于以上讨论的各种频率特性曲线的形状并不很规则, 为了比较各种电介质的理论和实验曲线之间的吻合程度, 常用柯尔-柯尔图。 $\epsilon'' \sim \epsilon'$ 曲线是否为半圆能最明显地判断理论与实验间的偏离, 并能进一步分析偏离情况。

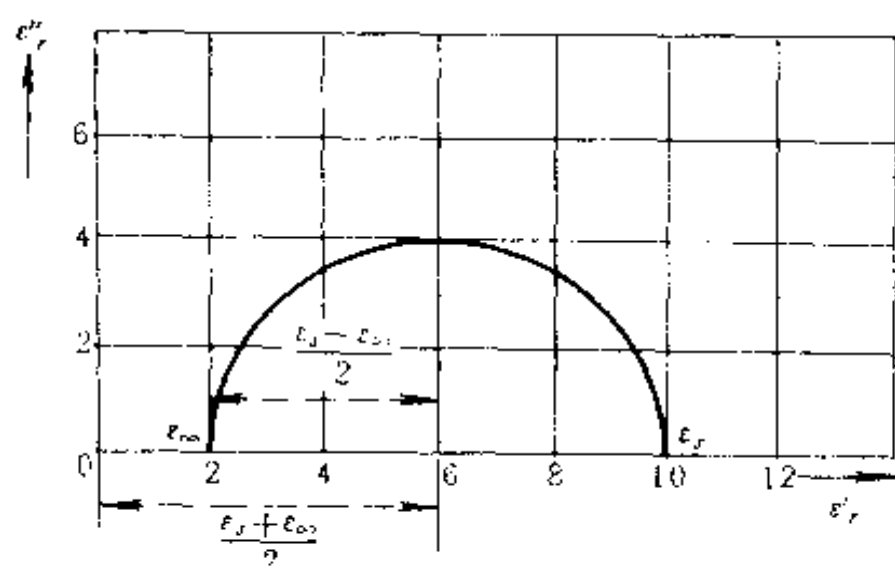


图 2-15 柯尔-柯尔图

2. 复介电常数 ϵ^* 与温度的关系

复介电常数 ϵ^* 与温度有密切的关系, 但是在式(2-103)中没有直接显示出来。实际上该式中所包含的 τ 随温度变化剧烈, 并且严格来说 ϵ_{∞} 和 ϵ_s 也与温度有关, 这里将通过 ϵ_{∞} 、 ϵ_s 和 τ 与温度的关系, 来说明 ϵ^* 与温度的关系。

光频介电常数 ϵ_{∞} 是电子位移极化和离子位移极化贡献

的介电常数。 ϵ_{∞} 可表示为

$$\epsilon_{\infty} = 1 + \frac{P_{\infty}}{\epsilon_0 E} \quad (2-183)$$

式中瞬时极化强度 $P_{\infty} = n_0(\alpha_e + \alpha_i)E$, 其中 α_e 和 α_i 分别为电子和离子位移极化率。如设 $E_s \simeq E$, 则上式近似等于

$$\epsilon_{\infty} \simeq 1 + \frac{n_0}{\epsilon_0}(\alpha_e + \alpha_i) \quad (2-184)$$

前面已经指出 α_e 和 α_i 与温度无关, 因此, ϵ_{∞} 随温度的变化, 主要是由单位体积中的极化粒子数 n_0 随温度的变化引起的, 也即电介质的密度发生变化而引起的。由于材料的密度在一定温度范围内与温度呈线性关系, 并且随温度的变化不大, 因此光频介电常数 ϵ_{∞} 与温度也有类似的关系, ϵ_{∞} 随温度的变化呈线性下降。

静态介电常数 ϵ_s 可表示为

$$\epsilon_s = \epsilon_{\infty} + \frac{P_r}{\epsilon_0 E} \quad (2-185)$$

式中弛豫极化强度 $P_r = n_0 \alpha_r E$, 其中 α_r 为偶极子取向极化等弛豫极化率。由前面讨论中知道, α_r 与温度呈反比, 可表示为

$$\alpha_r = a' / T \quad (2-186)$$

式中 a' 为常数, 例如自由偶极子转向极化 $a' = \mu^2 / 2k$ 。如设 $E_s \simeq E$, 则有

$$\epsilon_s \simeq \epsilon_{\infty} + \frac{a}{T} \quad (2-187)$$

其中 $a \equiv a' / \epsilon_0$

§ 2.7 讨论表明, 弛豫时间 τ 与温度呈指数关系, 可简化表示为

$$\tau \simeq A e^{B/T} \quad (2-188)$$

其中 A 和 B 近似为常数。

按照以上讨论,现在来看式(2-102)中在一定频率下,介电常数 ϵ' 与温度的关系。由式可见,当温度很低时,弛豫时间 τ 很大,这时 $\omega\tau \gg 1$,因此式中 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)$ 项可以略去不计,于是 $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$,也即 ϵ' 趋近于光频介电常数 ϵ_∞ 。这时 ϵ' 随温度升高略有降低,这是由电介质密度变化而引起的。在温度很高时,弛豫时间 τ 很小, $\omega\tau \ll 1$,式中 $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2)$ 项趋于 $\epsilon_s - \epsilon_\infty$,这时 ϵ' 趋近于静态介电常数 ϵ_s 。从式(2-187)可以看出, ϵ_s 随温度升高呈反比降低。由以上讨论可见,从低温到高温, ϵ' 从 ϵ_∞ 上升到 ϵ_s ,因此在 ϵ' 温度特性中也出现一极大值,只是由于 ϵ_s 随温度的变化相对来说不太大,致使极大值不太尖锐罢了,以上关系见图 2-16。

在一定频率下,损耗因子与温度的关系可讨论如下:当温度很低时, τ 很大, $\omega\tau \gg 1$,式(2-103)中 $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ 趋近于 $1/(\omega\tau)$,即 ϵ'' 与 τ 成反比。这表明, ϵ'' 随温度增加而增加,反之,在高温区, $\omega\tau \ll 1$,式中 $\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ 趋近于 $\omega\tau$,即 ϵ'' 正比于 τ 。这表明 ϵ'' 随温度增加而减少,当 $\omega\tau = 1$ 时,则出现极大值。在一定频率下,这表明 ϵ'' 与 τ 的关系中有极大值,其极值温度以 T_m 表示, T_m 可通过极值时相应的弛豫时间 τ_m 按式(2-188)求得,而 τ_m 则为

$$\tau_m = 1/\omega_m \quad (2-189)$$

ϵ' 温度特性曲线见图 2-16。

$\text{tg}\delta$ 的温度特性类似于损耗因子 ϵ'' 的情况,但 $\text{tg}\delta$ 的极值温度 T_m 比 ϵ'' 的极值温度 T_m 来得低,这一点,由式(2-103) $\text{tg}\delta$ 与 $\omega\tau$ 的关系可以得到,如对 $\omega\tau$ 求导,当

$$(\omega\tau)'_m = \sqrt{\epsilon_s/\epsilon_\infty} \quad (2-190)$$

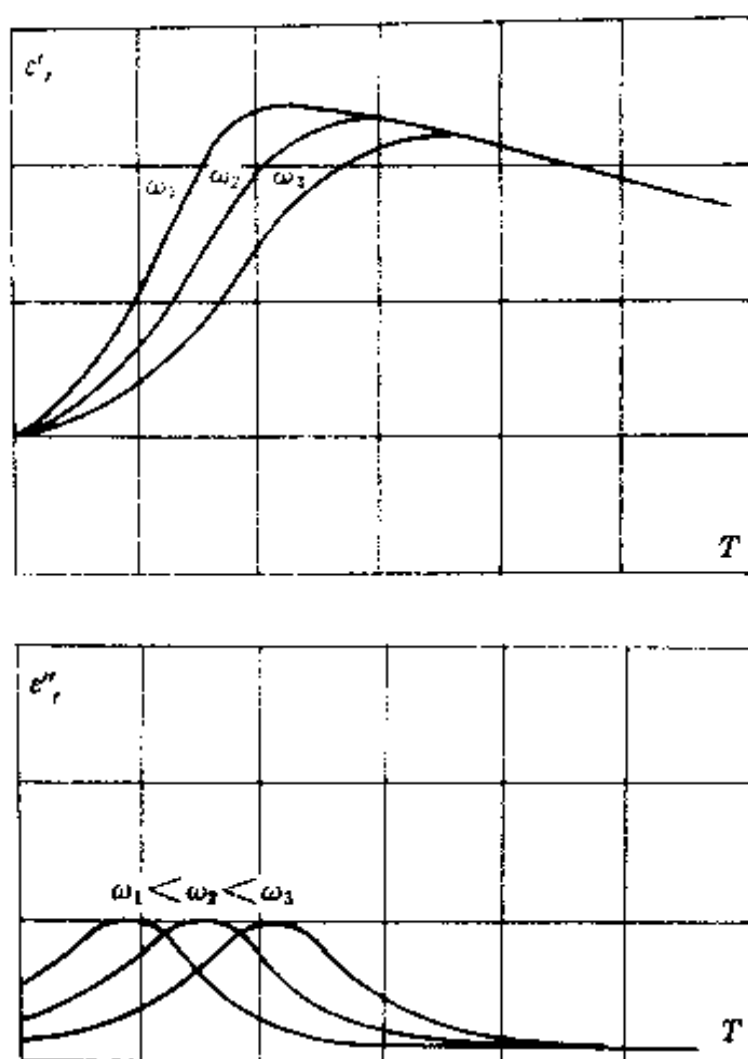


图 2-16 介电常数 ϵ' 、 ϵ'' 与温度的关系

时, $\text{tg}\delta$ 达极大值, 因此有

$$\tau_m' = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_r}{\epsilon_{\infty}}} \quad (2-191)$$

由式可见, τ_m' 比 τ_m (见式(2-189)) 要大, 因此相应的 $\text{tg}\delta$ 的极值温度 T_m' 就比 ϵ' 的极值温度 T_m 要低。

以上 ϵ' 、 ϵ'' 的温度特性曲线可解释如下: 在一定频率下, 当温度很低时, 极化粒子热运动能量很小, 几乎处于“冻结”状态, 因此取向极其缓慢, 弛豫时间很长, 来不及随外加电场发

生变化,弛豫极化难以建立,这时只有瞬时极化,所以介电常数 ϵ' 趋于光频介电常数 ϵ_∞ , 介质损耗 ϵ'' 、 $\text{tg}\delta$ 很小;当温度升高时,极化粒子的热运动能量增大,弛豫时间减少,可以与外加电场变化周期相比拟,弛豫极化逐渐得以建立, ϵ' 相应增加,随着温度继续升高,弛豫时间很快降低,弛豫极化进一步建立, ϵ' 急剧增加,几乎趋近于静态介电常数 ϵ_s ,在 ϵ' 剧烈变化的同时,伴随着能量损耗,并出现损耗极值;若温度再继续升高,则弛豫时间再继续减少,弛豫极化完全来得及建立,趋近于静电场的情况,这时 ϵ' 趋近于 ϵ_s , 介质损耗 ϵ'' 、 $\text{tg}\delta$ 又恢复很小。

同样需要指出,由式(2-188)和式(2-189)可以看出,如果频率改变的话,在 ϵ' 和 $\text{tg}\delta$ 的温度关系中, ϵ'' 、 $\text{tg}\delta$ 的极值温度要随频率增加向高温方向移动,反之则移向低温(见图 2-16)。这可解释如下:当频率发生改变时,如频率增高,则电场变化周期缩短,与其相比拟的弛豫时间 τ 也应相应减小,因此出现弛豫极化的温区,即 ϵ' 由 ϵ_∞ 增加至 ϵ_s 的温区也随之向高温方向移动,出现 ϵ'' 、 $\text{tg}\delta$ 峰值的温度也相应升高。

§ 2.9 德拜弛豫理论的偏离与修正

1. 概述

德拜弛豫理论是目前最为成熟的电介质极化理论,应用十分广泛。这个理论与一些电介质的介电常数频率、温度特性相接近。图 2-17 为冰在几个不同温度下损耗因子频率特性的归一化曲线,图中实线为德拜理论曲线,各数据点分别为在 238.1 K 平行于 c 轴和在 205.1 K、202.6 K 垂直于 c 轴的测

量数据。图 2-18 为氯化联苯混合物在不同频率下介电常数、损耗因子的频率特性曲线；图 2-19(a) 为近晶型液晶平行于分子方向介电常数的柯尔-柯尔图。以上曲线和图形与德拜理论非常接近。

然而实际上大多数电介质复介电常数的频率特性曲线与德拜方程相偏离。通常主要有以下两方面的情况：

① 实验所得 ϵ'' 或 $\lg \delta$ 频率曲线，在低频端明显上翘，这时柯尔-柯尔图也不再是半个圆，如图 2-20 和图 2-21 所示，这是由电介质漏导的影响所导致的；② 实验所得曲线弥散区的频率范围比较宽， ϵ'' 随着频率的增加下降得比较缓慢， ϵ'' 和 $\lg \delta$ 的极值要低一些，柯尔-柯尔图也不是一个半圆，常常是一段圆弧，如图 2-22 和图 2-19(b) 所示。这主要是由于德拜方程是只有单一的弛豫时间所导致的偏差。下面将就电介质的这些特性与行为进行讨论。

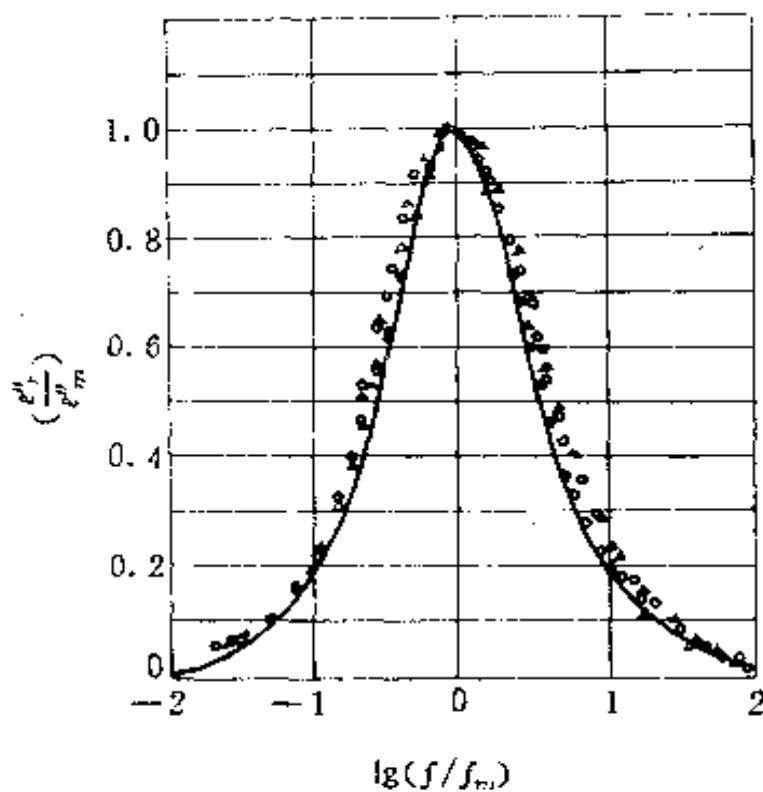


图 2-17 在几种不同温度下冰的损耗因子频率特性的归一化曲线(其中 ϵ''_m 、 f_m 分别为 ϵ'' 极值和极值频率)

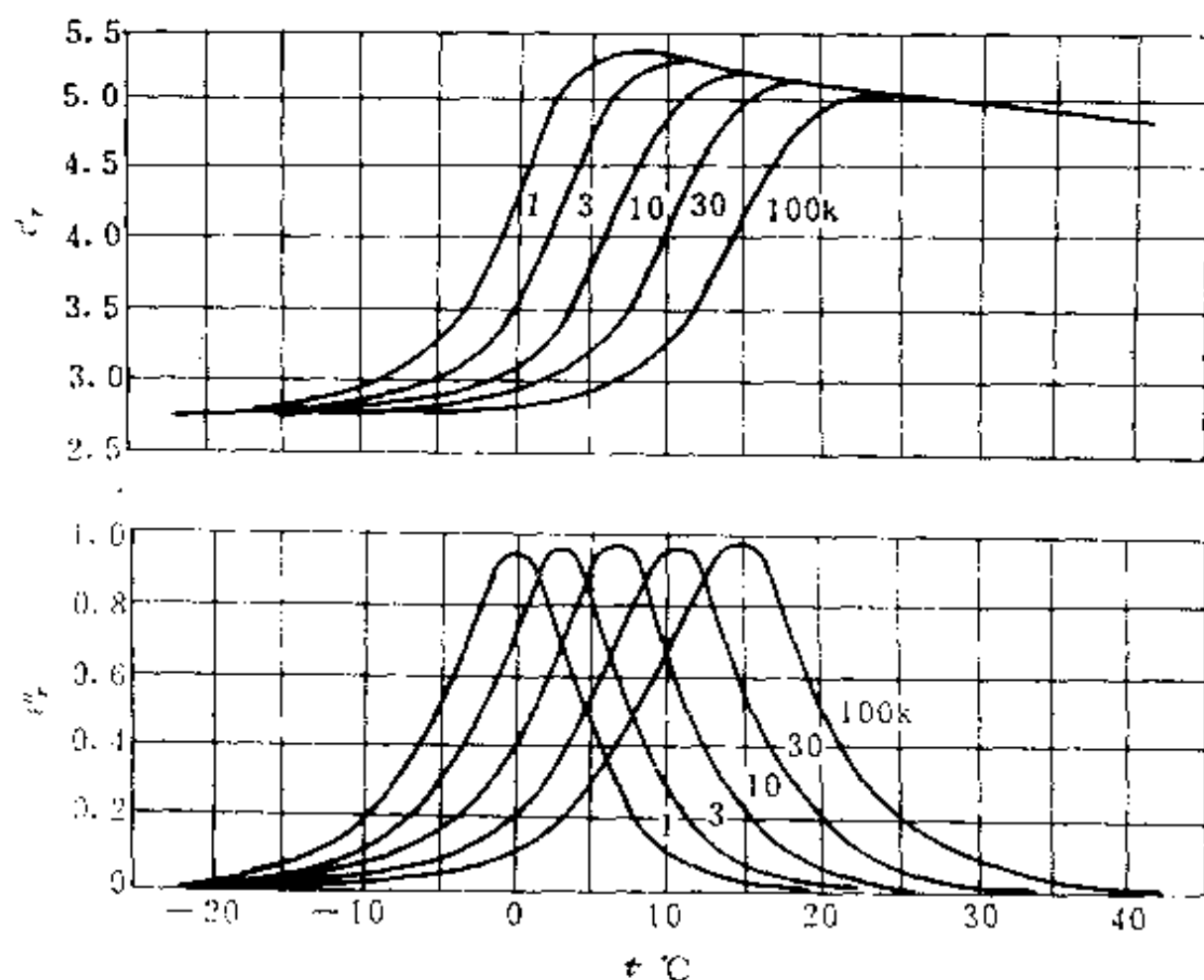


图 2-18 氯化联苯混合物在各种不同频率下的介电常数、损耗因子温度特性

2. 计及漏导电流时的介质损耗

为了集中讨论问题起见,前面只考虑了在交变电场作用下由电介质弛豫极化所导致的介质损耗。事实上,任何电介质都不是理想的绝缘体,在加上交变电场以后,除极化损耗外,还有漏导电流产生,它是有功电流,同样以热的形式散发出来,形成介质损耗的一部分,称漏导损耗。测量所得的 ϵ'' 或 $\text{tg}\delta$

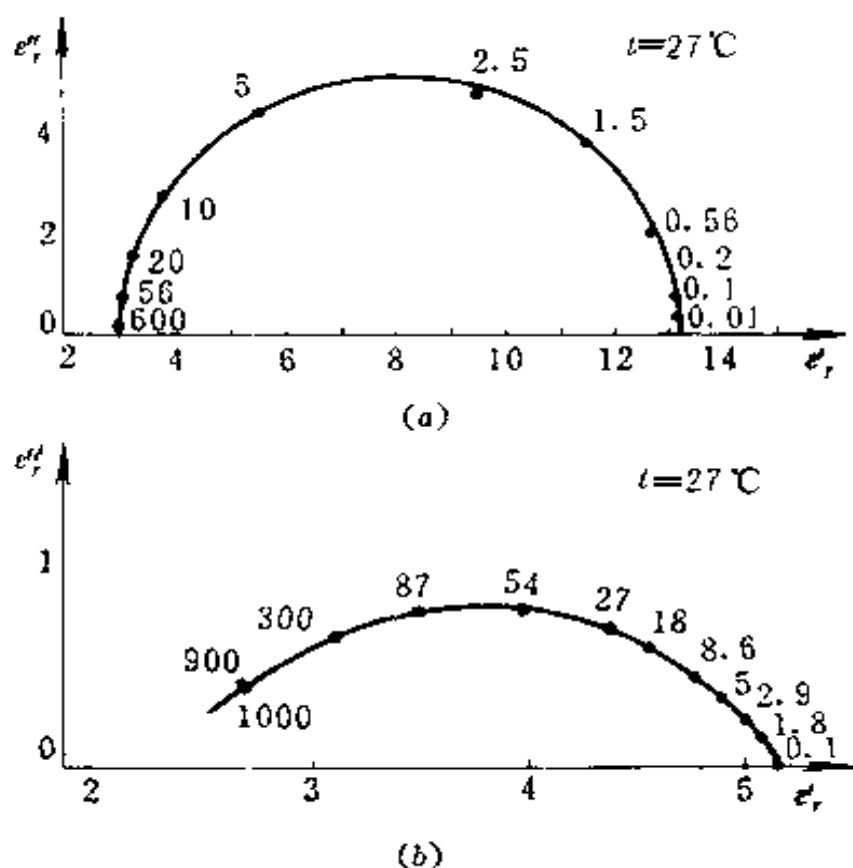


图 2-19 近晶型液晶的柯尔-柯尔图

(a) 平行于分子方向, 德拜型;

(b) 垂直于分子方向, 图形宽而对称

也主要包括这二部分损耗分量。于是 $\text{tg}\delta$ 可表示为

$$\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_p + \text{tg}\delta_o \quad (2-192)$$

式中 $\text{tg}\delta_p$ 表示由极化所引起的损角正切, $\text{tg}\delta_o$ 则表示由漏导所引起的损角正切。根据德拜方程 $\text{tg}\delta_p$ 为

$$\text{tg}\delta_p = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2}$$

按照定义, 损角正切是有功电流密度和无功电流密度之比, 于

是 $\operatorname{tg} \delta_0$ 可表示为(见图 2-4)

$$\operatorname{tg} \delta_0 = \frac{\gamma \dot{E}}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r' \dot{E}} = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r'} = \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}} \right] \quad (2-193)$$

将以上二式代入式(2-192),

可得计及漏导时的 $\operatorname{tg} \delta$ 为

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} + \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}} \right] \quad (2-194)$$

由以上公式可见,一定温度下,在 $\operatorname{tg} \delta \sim \omega$ 关系中,当 $\omega \rightarrow 0$,也即趋于静电场时, $\operatorname{tg} \delta_r \rightarrow 0$,就是说由弛豫极化引起的损耗趋于零,因此这时只有漏导电流 $\gamma \dot{E}$ 引起的损耗,于是有

$$\operatorname{tg} \delta \simeq \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r'} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow \infty \quad (2-195)$$

当频率很低时, $\omega \tau \ll 1$; $\operatorname{tg} \delta_r$ 很小可以略去不计,损耗主要是由漏导引起的,因此有

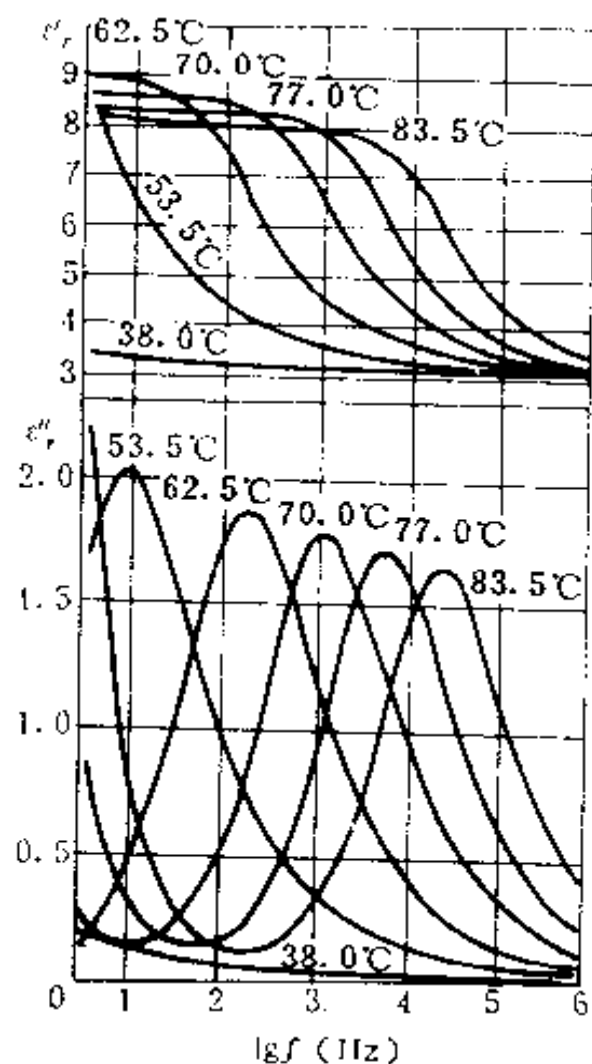


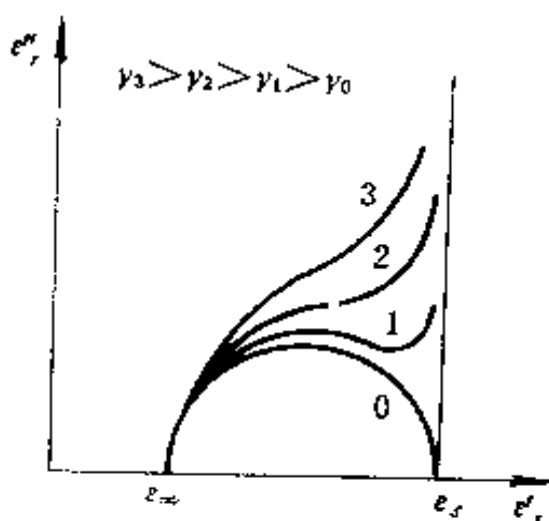
图 2-20 聚乙酸乙烯酯在玻化温度 T_g 以上温度范围 ϵ' 、 ϵ'' 的频率特性

$$\operatorname{tg} \delta \simeq \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_s} \propto \frac{1}{\omega} \quad (2-196)$$

这时 $\operatorname{tg} \delta$ 几乎与频率成反比；随着频率的升高，极化弛豫损耗开始起作用，并且逐渐起主导作用，最后出现损耗峰值，呈现出介质弥散现象；当频率很高时， $\omega \tau \gg 1$ ，于是

$$\operatorname{tg} \delta \simeq \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty \omega \tau} + \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_\infty} \propto \frac{1}{\omega}$$

(2-197) 图 2-21 计及漏导时的柯尔-柯尔图



这时 $\operatorname{tg} \delta$ 中二个损耗项都随频率增加而减少，当 $\omega \rightarrow \infty$ 时， $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$ 。图 2-23(a) 示出了二个不同温度下，计及漏导损耗时， $\operatorname{tg} \delta$ 与频率的关系曲线。

在 $\operatorname{tg} \delta$ 与温度的关系中，注意到电导率 γ 与温度的指数关系： $\gamma = Ae^{-B/T}$ ，因此在低温区，以极化弛豫损耗为主，而在高温区则漏导损耗呈指数式急剧上升。图 2-23(b) 示出了二个不同频率下， $\operatorname{tg} \delta$ 与温度的关系曲线。

当电介质的电导率增加时，电导损耗的比例就相应增加。图 2-24 表示当电导率不同时， $\operatorname{tg} \delta$ 与频率的关系曲线。由图可见，当 γ 很小时， $\operatorname{tg} \delta - \lg \omega$ 关系表现出明显的极化弛豫损耗特征（曲线 1）；随着 γ 增加，弛豫损耗极大值渐渐变得不明显（曲线 2~4），当 γ 很大时，极大值完全被淹没了，这时， $\operatorname{tg} \delta$ 随频率增加很快下降，表现出电导损耗的特征（曲线 5）。

在 $\operatorname{tg} \delta$ 与温度的关系中，也有以上类似的情况。由图 2-25 可见，随着电导率升高，极化弛豫损耗逐渐变得不明显，直至完全被淹没（曲线 1~3）。

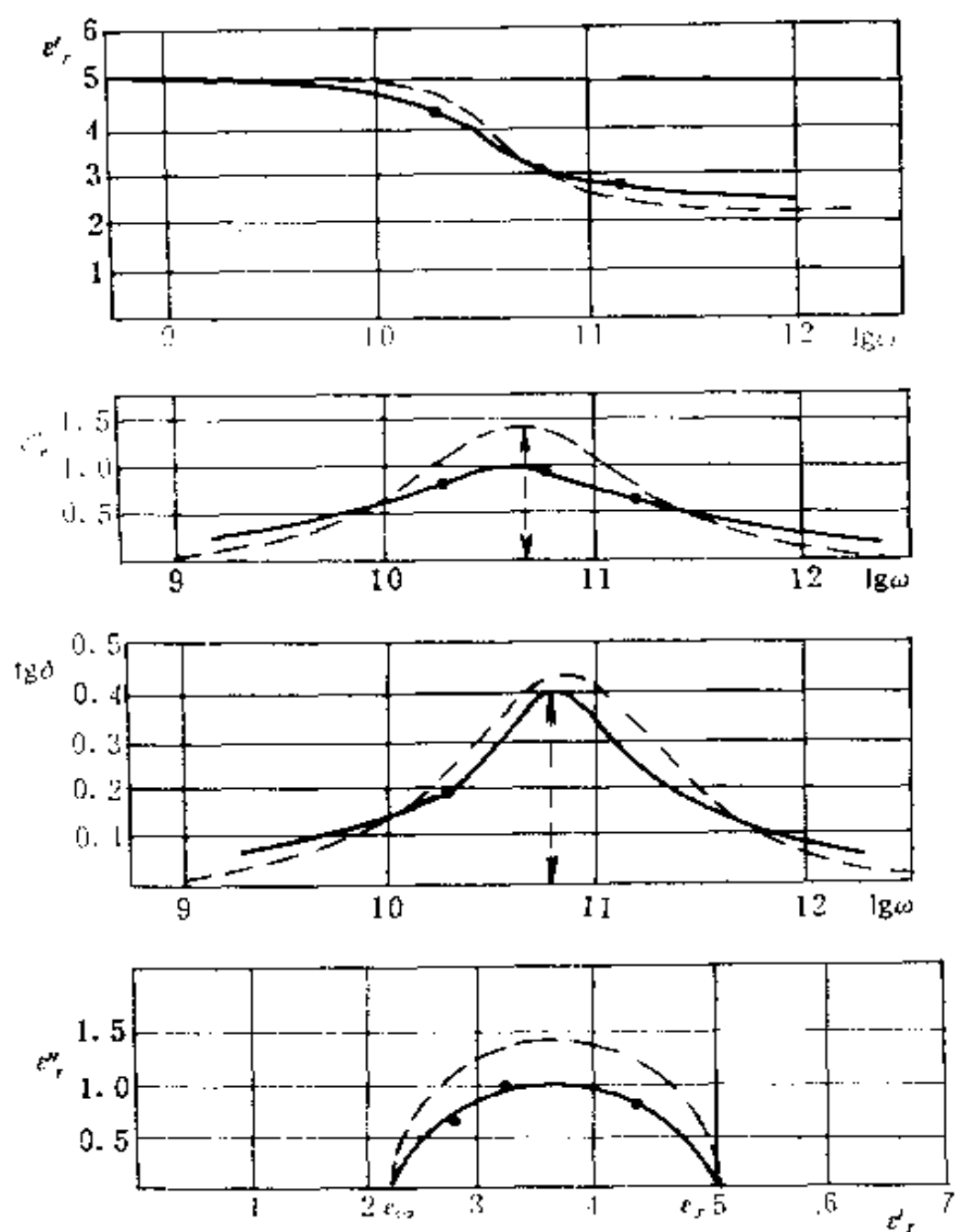


图 2-22 正辛基溴的 ϵ' , ϵ'' , $\text{tg} \delta$ 的频率特性和
柯尔-柯尔图(实线为实验值, 虚线为理论值)

由于电介质漏导损耗的存在, $\epsilon'' \sim \epsilon'$ 关系就不再是个半圆方程, 其柯尔-柯尔图如图 2-20 和图 2-21 所示。

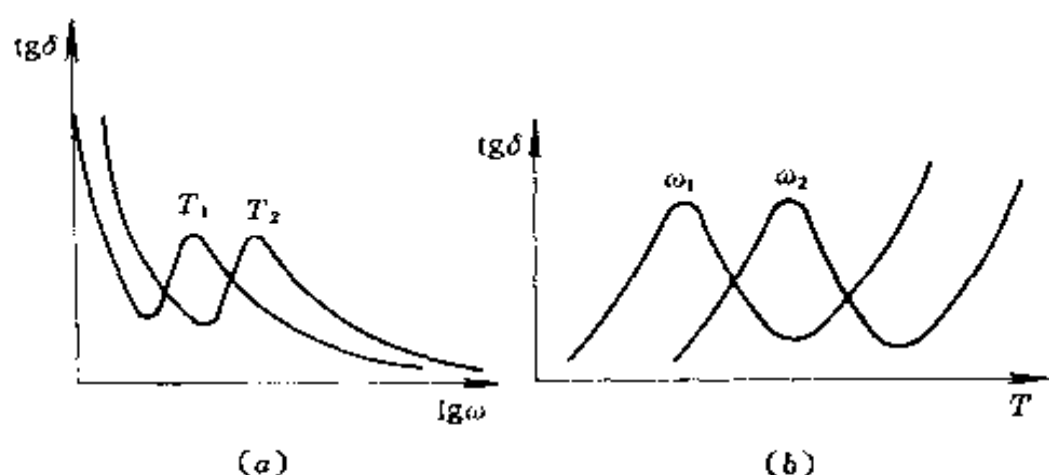


图2-23 计及漏导时的 $\lg \delta$ 与频率、温度关系

(a) 计及漏导时的 $\lg \delta$ 与频率关系曲线, (b) 计及漏导时的 $\lg \delta$ 与温度关系曲线

3. 许威特来 (Schweidler) 方程、弛豫时间分布函数及其经验关系

(1) 多弛豫时间和许威特来方程

前面已经指出, 德拜方程偏离实验结果是由于它只表示了弛豫时间相同的单一极化弛豫机构。而实际电介质往往存在着弛豫时间不同的一系列极化弛豫机构。当极化强度 $P_r(t)$ 是由弛豫时间相差不大的一系列弛豫运动提供时, 弥散区域就被展宽了。这时 $P_r(t)$ 为弛豫时间 τ_i 不等的各个极化分量 $P_{r_i}(t)$ 之和

$$P_r(t) = \sum_i P_{r_i}(t) \quad (2-198)$$

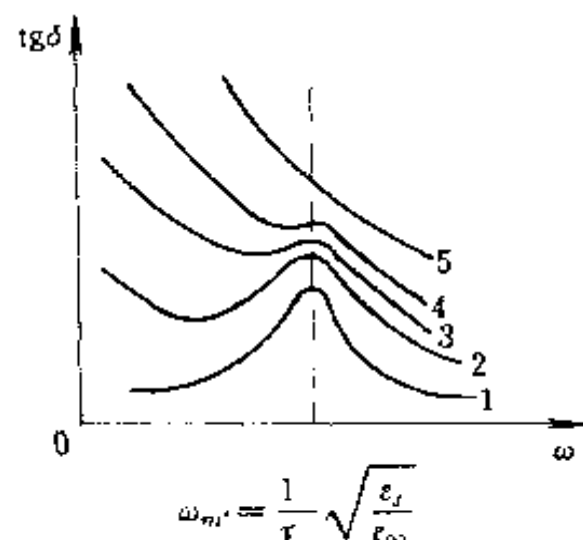


图2-24 电导率不同时, $\lg \delta$ 与频率的关系

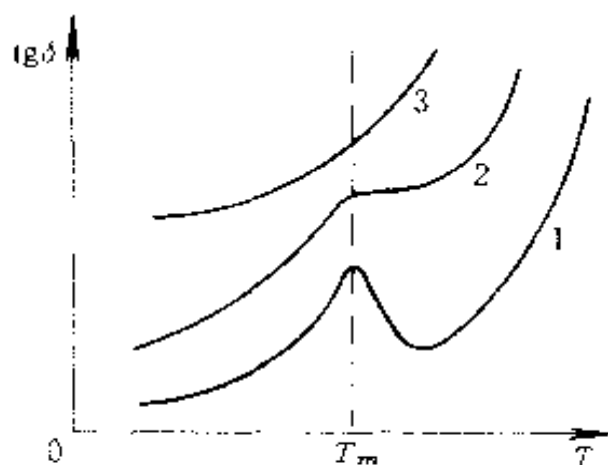


图2-25 电导率不同时, $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

与式(2-97)相同,对于每个 P_n 应有以下微分方程:

$$\frac{\partial P_n}{\partial t} = \frac{1}{\tau_i} [\epsilon_0 \chi_{rei} E P_n(t)] \quad (2-199)$$

若 E 为正弦交变电场,则上述微分方程的稳态解为

$$P_n(\omega) = \frac{\epsilon_0 \chi_{rei}}{1 + i\omega\tau_i} E \quad (2-200)$$

弛豫极化强度为

$$P_r(\omega) = \sum_i P_n(\omega) = \sum_i \frac{\epsilon_0 \chi_{rei}}{1 + i\omega\tau_i} E \quad (2-201)$$

因此,总的极化强度 $P(\omega)$ 为

$$P(\omega) = \epsilon_0 (\chi_\infty + \sum_i \frac{\chi_{rei}}{1 + i\omega\tau_i}) E = \epsilon_0 \chi_r^*(\omega) E \quad (2-202)$$

其中电介质复极化率 χ_r^* 为

$$\chi_r^*(\omega) = \chi_\infty + \sum_i \frac{\chi_{rei}}{1 + i\omega\tau_i} \quad (2-203)$$

如果认为具有不同弛豫时间的一系列弛豫极化具有相同的宏观极化率 χ_m ,则以上二式可以表示为

$$\begin{aligned} P(\omega) &= \epsilon_0 (\chi_\infty + \chi_m \sum_i \frac{1}{1 + i\omega\tau_i}) E \\ &= \epsilon_0 \chi_r^*(\omega) E \end{aligned} \quad (2-204)$$

$$\chi_r^*(\omega) = \chi_\infty + \chi_{re} \sum_i \frac{1}{1 + i\omega\tau_i} \quad (2-205)$$

于是电介质的复介电常数则可表示为

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_i \frac{1}{1 + i\omega\tau_i} \quad (2-206)$$

式中 $\epsilon_\infty = 1 + \chi_\infty$, $\chi_{re} = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ 将上式实部与虚部分并可得

$$\begin{aligned} \epsilon_r'(\omega) &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_i \frac{1}{1 + \omega^2\tau_i^2} \\ \epsilon_r''(\omega) &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_i \frac{\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2} \end{aligned} \quad (2-207)$$

在极限情况下,可以认为弛豫时间 τ_i 是在 $0 \sim \infty$ 范围内连续取值,这时就要以弛豫时间分布函数 $f(\tau)$ 表示 τ 的分布情况。 $f(\tau)$ 是弛豫时间分布的几率密度, $f(\tau)d\tau$ 就表示弛豫时间在 τ 到 $\tau + d\tau$ 范围内的几率。通常弛豫时间的分布函数是归一化的,也即 $f(\tau)$ 应满足

$$\int_0^\infty f(\tau) d\tau = 1 \quad (2-208)$$

在这种情况下,式(2-198)和式(2-201)中的求和记号就要用积分来代替,于是变为

$$\begin{aligned} P_r(\omega) &= \int_0^\infty P_r f(\tau) d\tau \\ &= \epsilon_0 \chi_{re} \left(\int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \right) E \end{aligned} \quad (2-209)$$

因此总的极化强度 P 为

$$P(\omega) = \epsilon_0 (\chi_\infty + \chi_{re} \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}) E = \epsilon_0 \chi_r^*(\omega) E \quad (2-210)$$

其中 $\chi_r^*(\omega)$ 为

$$\chi_r^*(\omega) = \chi_\infty + \chi_r \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2-211)$$

同样电介质的复介电常数可表示为

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2-212)$$

将上式实部和虚部分开则得到分布弛豫时间情况下的介电常数 $\epsilon'_r(\omega)$ 和 $\epsilon''_r(\omega)$

$$\begin{aligned} \epsilon'_r(\omega) &= \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon''_r(\omega) &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \quad (2-213)$$

式(2-212)或式(2-213)就称为许威特来方程。

如果极化率 χ 与弛豫时间 τ 有关, 则式(2-209)中 χ_∞ 不能提到积分号外面来, 这时

$$P_r(\omega) = \epsilon_0 \left(\int_0^\infty \frac{\chi_{rs}(\tau) f(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \right) E \quad (2-214)$$

如今

$$\chi_{rs}(\tau) f(\tau) = \bar{\chi}_{rs} f'(\tau) \quad (2-215)$$

其中 $\bar{\chi}_{rs}$ 为 $\chi_{rs}(\tau)$ 的平均值, 则式(2-214)可表示为

$$P_r(\omega) = \epsilon_0 \bar{\chi}_{rs} \left(\int_0^\infty \frac{f'(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \right) E \quad (2-216)$$

此时许威特来公式仍可应用, 不过计算时应采用平均极化率 $\bar{\chi}_{rs}$, 此外原有的分布函数 $f(\tau)$ 也应以 $f'(\tau)$ 来代替, 根据式(2-215)可得

$$f'(\tau) = \frac{\chi_{rs}(\tau)}{\bar{\chi}_{rs}} f(\tau) \quad (2-217)$$

要利用许威特来公式进行定量计算, 并与实验进行校核, 首先必须确定弛豫时间分布函数 $f(\tau)$ 。从原则上来说, $f(\tau)$

取决于电介质中的微观弛豫机构,因此对于每一种电介质都应该从理论上或用实验方法逐个地予以确定。但是,实际上往往采用由大量实验所积累的一些通用分布函数和经验关系来进行计算。

(2) 弛豫时间的分布函数和经验关系

① 弛豫时间分布函数根据长期以来积累下来的经验,常用的有二种:

(A) 正态分布(高斯分布)函数

$$f(\tau) = ce^{-(\tau/\tau_0)^2} \quad (2-218)$$

式中 c 为常数, τ_0 为最可几的弛豫时间。瓦格纳(Wagner)将正态分布函数用于弛豫时间的分布,因此式(2-218)也称为瓦格纳分布函数。式中 c, τ_0 等可以通过实验曲线的拟合获得。

(B) 寇克伍德-富奥斯(Kirkwood-Fouss)分布函数

$$f(\tau) = \frac{1}{2\cosh y + 2} \quad (2-219)$$

其中, $y = \ln(\tau/\tau_0)$ 。此函数原是由于用于线型高分子化合物的,不过也引用来计算玻璃中的弛豫极化。但是无论在高分子化合物中还是在玻璃中,实验结果与上述函数均有一定差别。

迄今为止,企图利用一个简单的分布函数来概括实验结果的努力没有得到很大成效。通常 $f(\tau)$ 的形式比较简单时, ϵ' 和 ϵ'' 与频率的关系就变得十分复杂了;而如果 $f(\tau)$ 的形式太复杂时,更不便于进行计算。相反,如果根据实验结果引入一个比较简单的 ϵ' 和 ϵ'' 与频率的经验关系,倒可以更好地概括大多数实际情况。但是,此时分布函数 $f(\tau)$ 的形式变得十分复杂。

事实上利用实验方法确定分布函数 $f(\tau)$ 的形式和确定

ϵ'' 与频率的关系完全是一回事。当分布函数已知时,可以利用许威特来公式得到 ϵ'' 与频率的关系;反之,当 ϵ'' 与频率的关系已知时就可以利用傅立叶积分求出 $f(\tau)$ 的形式。通常都是利用 ϵ'' 与频率的经验关系来概括实验结果,这样更直接更方便一些。

② ϵ' 和 ϵ'' 与频率的经验关系 下面讨论几个主要的 ϵ' 、 ϵ'' 与频率的经验关系。

(A)柯尔-柯尔经验关系。K. S. 柯尔和 R. H. 柯尔指出,当介质中存在着一系列弛豫时间时, ϵ' 与 ϵ'' 的关系是一段圆弧,其圆心落在 ϵ' 横轴的下方。对此两位柯尔提出了以下的经验修正式:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-h}} \quad (2-220)$$

式中 τ_0 为最可几的弛豫时间, h 为一常数。 h 是表示弛豫时间分布的参数,也是表示图形扁平程度的参数, $0 \leq h \leq 1$ 。当 $h=0$ 时,式(2-220)与式(2-103)德拜方程一致,表示单弛豫时间的情况; h 愈大则弛豫时间的分布愈广。

式(2-220)实际上也是一个圆的复数方程式。为了看出其圆心和半径,我们将其变换成常见的解析式。为此把该式改写为

$$\begin{aligned} \epsilon''(\omega) = & \epsilon_{\infty} \\ & + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_0)^{1-h} [\cos(1-h) \frac{\pi}{2} + i \sin(1-h) \frac{\pi}{2}]} \end{aligned} \quad (2-221)$$

分离其实部和虚部得

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-k} \sin \frac{\pi}{2}k}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-k} \sin \frac{\pi}{2}k + (\omega\tau_0)^{2(1-k)}}$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^{1-k} \cos \frac{\pi}{2}k}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-k} \sin \frac{\pi}{2}k + (\omega\tau_0)^{2(1-k)}} \quad (2-222)$$

消去以上二式中的 $\omega\tau_0$, 经过简单的变换后可得

$$\begin{aligned} (\varepsilon'_r - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2})^2 + (\varepsilon''_r + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2}k)^2 \\ = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \sec \frac{\pi}{2}k)^2 \end{aligned} \quad (2-223)$$

显然, 上述方程是一个圆的方程, 若以 ε'_r 为横轴, ε''_r 为纵轴, 则圆心为 $(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, -\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \operatorname{tg}(\frac{\pi}{2}k))$, 半径为 $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \sec \frac{\pi}{2}k$ 。圆心在横轴以下, 并取决于 k 。因为半径与横轴间的夹角 α , 经计算为 $\alpha = \frac{\pi}{2}k$ 。于是 k 愈大, 角 α 也愈大, 圆心就愈低, 则圆弧愈扁平, 弛豫时间分布愈广, 反之亦然。

在式(2-222)柯尔-柯尔经验关系中, 耗损因子 ε''_r 也存在着一个极大值 $\varepsilon''_{m,r}$ 。根据极值条件 $\partial \varepsilon''_r / \partial \omega = 0$, 可得极值频率 ω_m 为

$$\omega_m = 1/\tau_0 \quad (2-224)$$

这与单弛豫时间类同, 将其代入式(2-222)可得

$$\varepsilon'_r = \frac{\varepsilon_\infty + \varepsilon_s}{2}$$

$$\varepsilon_m' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\cos \frac{\pi}{2}h}{2(1 + \sin(\frac{\pi}{2}h))} \quad (2-225)$$

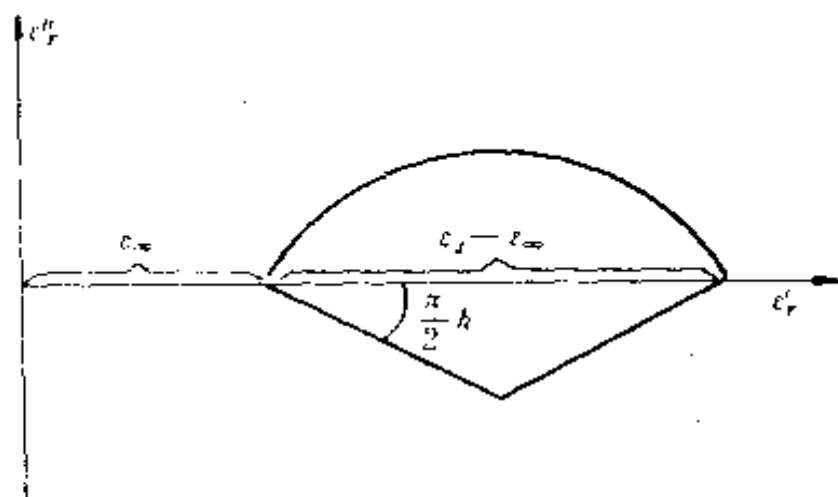


图2-26 柯尔-柯尔经验关系

显然,这时 ε_m' 比单弛豫时间情况下 $\varepsilon_m' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ (见式(2-177))要小,并且与弛豫时间分布参数 h 有关, h 愈大, ε_m' 愈小,反之则愈大。

(B)富奥斯-寇克伍德经验关系。富奥斯和寇克伍德指出, ε'' 与频率 ω 的关系可以用以下经验公式表示:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_m' \operatorname{sech}(\beta \ln(\omega \tau_0)) \quad (2-226)$$

其中 ε_m' 为 ε'' 的极值, τ_0 为最可见的弛豫时间, β 为一常数,表示弛豫时间的分布情况。

实际上,以上经验关系只是单弛豫时间情况的一个经验修正。不难证明,在单弛豫时间情况下 $\beta=1$,也即在单弛豫时间情况下有

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_m' \operatorname{sech}(\ln(\omega\tau)) \quad (2-227)$$

比较以上二式表明:在多弛豫时间情况下,采用最可几的弛豫时间 τ_0 代替单弛豫时间 τ ,并引入了一个表示弛豫时间分布的参数 β ,通常 $0 \leq \beta \leq 1$, β 值愈小,弛豫时间分布愈广, $\varepsilon_r' \sim \omega$ 关系曲线也愈平坦,见图2-27。

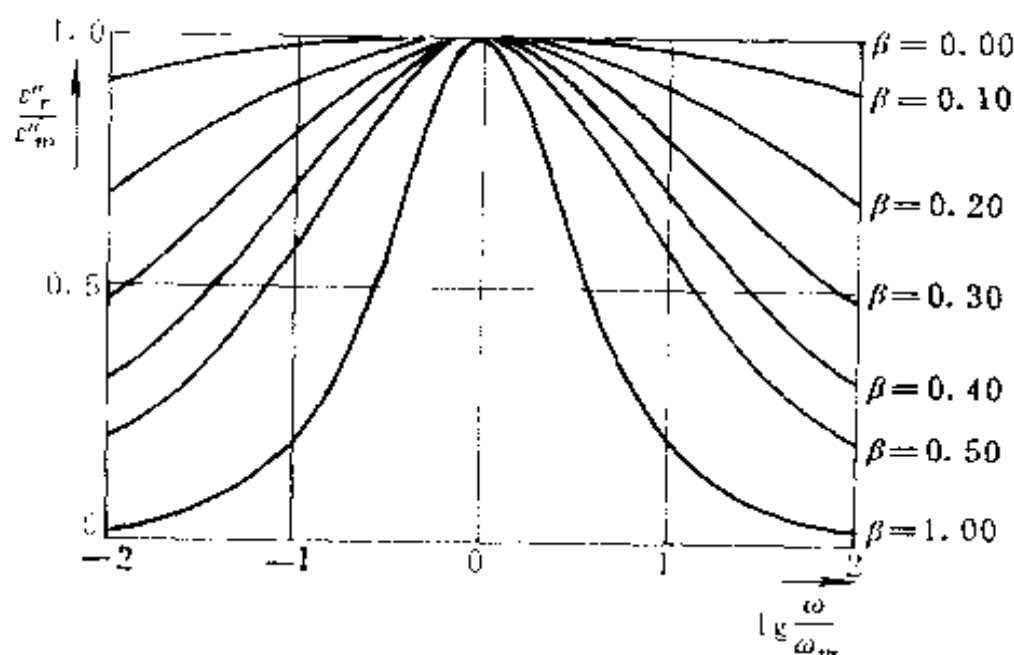


图2-27 在不同 β 值下, $\varepsilon_r' / \varepsilon_m'$ 与 ω / ω_m 间的关系

同样,根据极值条件 $d\varepsilon_r' / d\omega = 0$,由式(2-226)可得极值频率 ω_m 为

$$\omega_m = 1/\tau_0 \quad (2-228)$$

因此富奥斯-寇克伍德经验关系也常表示为

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_m' \operatorname{sech}(\beta \ln(\omega/\omega_m)) \quad (2-229)$$

这个经验关系与很多实验关系也很符合,因此应用也很广泛。

实际上柯尔-柯尔经验公式与富奥斯-寇克伍德经验公式之间存在着一定的关系。可以证明,两个经验公式中弛豫时间

公布参数 h 和 β 之间有以下近似关系：

$$\beta \simeq \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-h}{1 + \sin \frac{\pi}{2} h} \quad (2-230)$$

(C) 偏斜的柯尔-柯尔图

应该指出，柯尔-柯尔经验关系和富奥斯-寇克伍德经验关系，只适用于弛豫时间在最可几的 τ_0 值附近作对称分布的情况。但是，在某些电介质中，例如在某些离子晶体、玻璃和极性高分子电介质中， τ 值不一定是连续对称分布的。若当弛豫时间集中分布在好几个最可几的 τ_0 附近时，柯尔-柯尔图就由

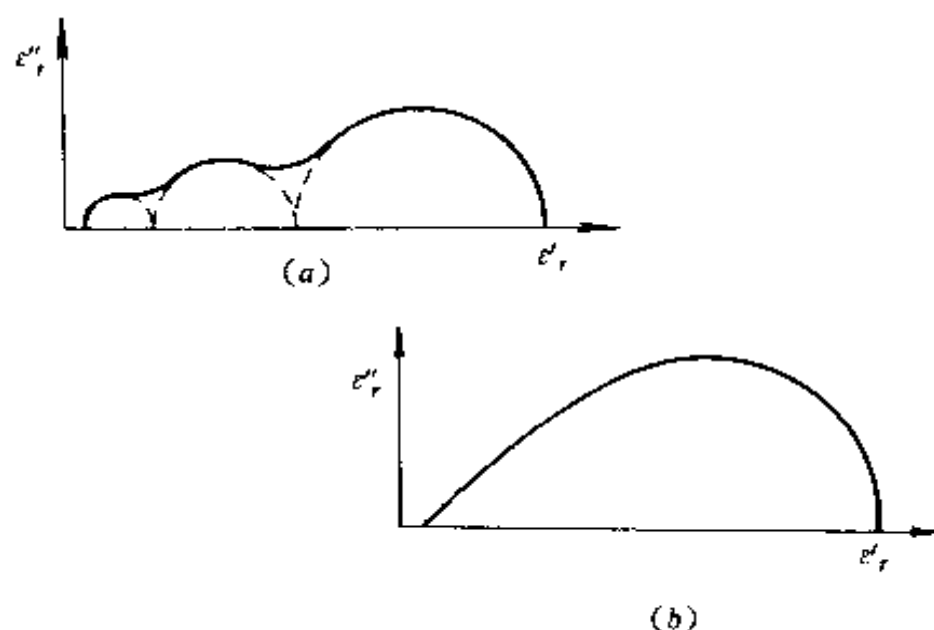


图2-28 弛豫时间不对称分布时的柯尔-柯尔图

好几个半圆叠加而成，如图2-28(a)所示的形式。当弛豫时间分布得不对称时，柯尔-柯尔图就发生了偏斜，如图2-28(b)所示。在这种情况下，戴维逊(Davidson)和柯尔提出了以下经验关系：

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^a} \quad (2-231)$$

其中 $0 < a \leq 1$, 当 $a=1$ 时, 即为德拜弛豫方程。

§ 2.10 极化弛豫的普适关系和多体模型

如前所述, 理想的德拜弛豫响应是很少见的, 在频域中, 大部分电介质的损耗峰都比德拜响应宽而且不对称。极化弛豫的这一特点, 在上一节中是用弛豫时间的分布来描述的, 并且引入了弛豫时间的分布函数 $f(\tau)$ 。从理论上来说, 任何电介质的极化弛豫响应总是可以找到一个与其相对应的确定的分布函数。极化弛豫时间是与介质中极化弛豫粒子所处的局部势阱的深度及其在势阱中的运动直接相关, 也就是说和极化弛豫粒子周围的微观结构及其近程和远程相互作用直接相关的。一个成功的极化理论应该能够通过极化弛豫响应的测量来确定其相对应的微观机制; 或者反过来, 给定某种微观结构, 定性或定量地确定其极化弛豫响应。显然, 前面几节所讨论的极化弛豫理论与这一目标相距甚远。人们甚至难以明确地证实, 是否存在着某种与 $f(\tau)$ 相对应的微观结构的分布。然而尽管极化弛豫的微观机制是复杂而多样的, 但试图建立某种普遍适用的极化弛豫理论的努力一直没有停止并在缓慢地取得进展。由容克(Jonsche)以及迪沙多(Dissado)和希尔(Hill)等人提出的极化弛豫普适关系和多体模型便是其中比较成功的, 看来很有前途的一种尝试。

1. 极化弛豫的普适关系

容克等人总结了成百种电介质的测量结果,并对其极化弛豫过程作了深入分析后发现,所有这些材料的极化响应频谱都可以用一种普遍适用的规律,即普适规律加以概括,其要点大致可归纳如下:

当高于损耗极值频率 ω_m 时,所有电介质极化率的实部 $\chi'(\omega)$ 和虚部 $\chi''(\omega)$ 满足以下普适关系:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad (2-232)$$

其中指数 n 取值范围为: $0 < n < 1$ 。由于 $\chi'(\omega)$ 和 $\chi''(\omega)$ 与频率的关系遵循同一规律,并且两者之间还通过 $K \sim K$ 关系联系在一起,因此,其比值为一与频率无关的量,

$$\chi'(\omega)/\chi''(\omega) = \operatorname{ctg}(n\pi/2) \quad (2-233)$$

当低于损耗极值频率 ω_m 时,这一规律可以分成两种情况

①在偶极系统中有以下关系:

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) &= \chi(0) - \frac{1-n}{m} \frac{\omega}{\omega_m} \cos \frac{\pi}{2} n \\ &= \chi(0) - g\chi''(\omega) \end{aligned} \quad (2-234a)$$

$$\chi''(\omega) \propto \omega^m \quad (2-234b)$$

其中指数 m 的取值范围为: $0 < m < 1$, g 则为与 n, m 和 ω_m 有关的常数。

②含有大量电子、离子等载流子的系统:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-p} \quad (2-235)$$

其中指数 p 的取值范围为: $0 < p < 1$ 。

以上式(2-232)至式(2-235)所表述的普遍规律适用的频率范围,包含了从载流子占主导地位的超低频弥散区域到光子和量子效应占主导地位的红外区域之间的广阔频段(10^{-6}

Hz \sim 10¹²Hz),所涉及的材料结构类型包含了单晶、多晶、无定形体和玻璃体,所涉及的化学键型包含了共价键、离子键和范德华键,所涉及的材料系统包含了无机、有机和生物体,所涉及的物体形态包含了块状、厚膜、薄膜、分子膜以及非连续的原子簇,可见其适用范围非常广泛。

普适规律同样覆盖了指数的全部区间,其中两个极端情况是:

① $n=0, m=1$ 这时为一理想的德拜弛豫响应,其中偶极子的分布是完全无序的,偶极间的相互作用可以忽略,其损耗极值在对数频率坐标上是对称的;

② $n=1, m=0$ 这时为一理想的完全有序系统,没有任何极化弛豫响应,极化率 χ' 和 χ'' 与频率无关。

在一般情况下 n 和 m 在这二个极端情况之间取值。

对于载流子占主导地位的系统则还需考虑到介质在低频下的强烈弥散。在式(2-235)中,当指数 $p=0$ 时, χ' 和 χ'' 与频率无关,即不存在由载流子引起的低频弥散;而当 $p=1$ 时, χ' 和 χ'' 随着频率的降低呈反比上升,产生强烈的低频弥散。在低频下,由于载流子和偶极子产生的极化弥散,在一般情况下可以线性叠加,从而给出更为普遍的极化响应。

综上所述,极化弛豫的普适关系实际上就是把极化响应用两个幂函数来表述,其指数不是整数,并且可正可负,而这二个幂函数分别适用于高频端和低频端,并通过一个由热激活支配的过渡频率——损耗极值频率连结在一起。这是因为,当温度升高时,极化的弛豫响应几乎没有什么变化,只是整体地移向了较高的频率范围。后面大家将会看到,这一事实在对实验结果进行归纳处理时,有着非常重要的意义。

2. 标准曲线和规范化

极化弛豫普适关系的特征采用图示的方法可以更加鲜明、直观地表现出来。在 $\lg \chi$ 、 $\lg \chi \sim \lg \omega$ 的双对数坐标系中, 过渡频率两侧的幂函数表现为斜率不等的两条直线。其斜率分别与 n 、 m 或 p 有关。图2-29就是理想的德拜关系在双对数标

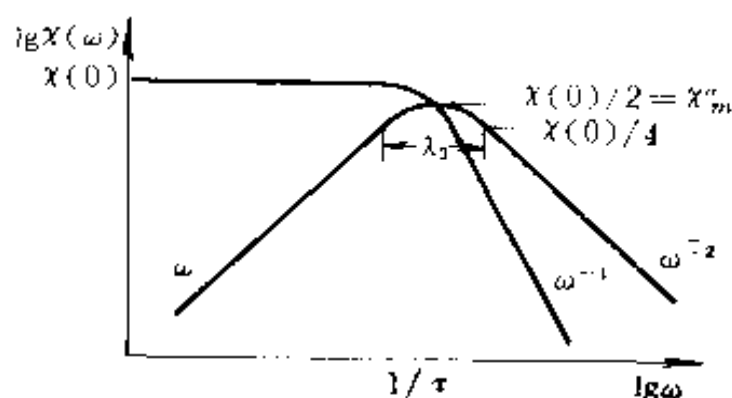


图2-29 典型德拜关系的频域介电谱(双对数标度)

度下的频域介电谱。

前面已经指出, 在材料的结构没有明显变化的温区内, 极化率 χ 的频率响应曲线在形状上随温度的变化很小。这表明, 不同温度下的 $\chi(\omega)$ 可以用两个函数的乘积来表示:

$$\chi(\omega) = \chi_0(T) f[\omega/\omega_m(T)] \quad (2-236)$$

其中 $\chi_0(T)$ 是和温度相关的因子, 而 $f[\omega/\omega_m(T)]$ 则是频率响应曲线的形状函数。这意味着, 我们可以把不同温度下测得的 χ 的频率响应曲线通过平移形成一系列相互重叠的“标准化”曲线。这种把实测所得的多条曲线转换为单一的标准化曲线的过程称为规范化过程。使用标准化曲线, 通过不同温度下频率响应曲线的统计平均, 可以消除测试中可能存在的偶然误差, 大大提高实验结果的可信度。

实验曲线规范化程序是这样进行的：首先在双对数坐标纸上作出不同温度下测得的 $\lg \chi''(\omega) \sim \lg \omega$ 或 $\lg \chi''(\omega) \sim \lg \omega$ 曲线并在坐标系中任选一个适当的参考点 A，要在 A 点上作出

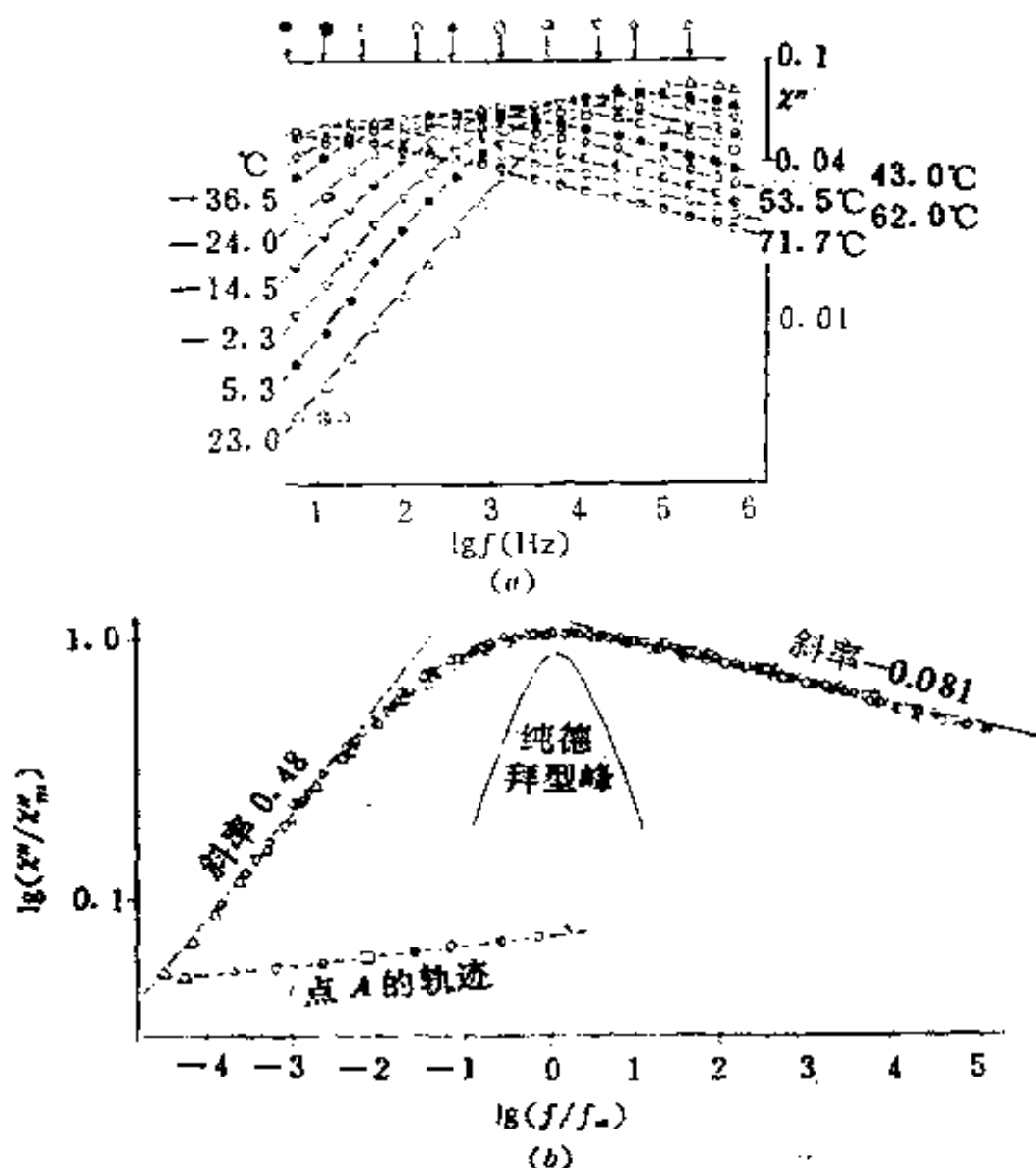


图2-30 聚酯树脂的损耗峰及其规范化曲线

(a) 聚酯树脂(50%结晶度)的损耗峰；

(b) 规范化的标准曲线

明显的标记,然后用一张描图纸覆盖在原图上,描绘出特征比较明显的一条曲线,并同时 will 将参考点 A 的位置标记下来。接着将描图纸上、下、左、右平移,使原图上另一温度下的实测曲线与描绘下的曲线最大限度地重合,并将该曲线上的实测点以及参考点 A 的位置标记下来。依次类推便得到了一条标准化曲线,同时图上还标记下了点 A 的轨迹。有了这样的一张标准化曲线,就可以根据点 A 的轨迹迅速复原回实测曲线。图2-30便是上述规范化过程的一个例子。

如前所述,标准化曲线的两端是斜率不等的两条直线,其斜率可以从图上精确地加以确定。曲线在高频端的斜率与 n 有关,而在低频端的斜率则与 m 或 p 有关。因而 n 、 m (或 p) 便被相应地称为弛豫曲线的形状因子。显然,标准化曲线的斜率是和介质内部极化弛豫粒子在电场中的行为密切相关的。曲线在高频端的斜率反映了弛豫粒子在其邻近区域内的运动规律,受到介质内部弛豫粒子周围的局部结构和邻近相互作用的影响,而曲线在低频端的斜率则反映了弛豫粒子在较大范围内的运动以及较长程的相互作用。换言之,标准化曲线高频端和低频端的斜率实际上包含了介质内部不同层次上的结构和缺陷的信息。深入分析所获得的实验结果,有可能揭示出极化弛豫的微观机制,并对材料内部的结构特征和缺陷实现介质诊断。

3. 多体模型

介质弛豫的普适规律表明,有可能采用一个统一的模型来描述在非常广阔的频段内,出现在种类十分繁复的各种材料中的极化弛豫现象。介质极化弛豫的多体模型便是近年来比较成功的一个尝试。显然,在本书中全面介绍普适多体模型

是不恰当的,并且也是不可能的,读者如有需要可参阅有关专著,这里只能进行非常简要的描述。

迪沙多和希尔注意到,在凝聚态物体中不可避免地存在着近邻原子和分子之间的相互作用。尽管许多研究者都注意到了这一点,因而提出了一系列有关局域电场的理论以及相关函数处理方法等,然而,所有这些理论都只是作为单体处理方法的一种修正,因而就只能解释对理想的德拜响应偏离不很大的情况。容克在1975年就曾指出多体相互作用实际上对于介质的极化弛豫起着非常重要的作用,而不仅仅只是一种修正。迪沙多和希尔最终在统计力学和量子力学的基础上发展出了比较完整的模型。

凝聚态电介质极化的第二个特征是介质中的偶极子或载流子从一个“稳定”的方向或位置向另一方向或位置转移时是不连续的和突然发生的。这一特点与经典的德拜偶极子在粘滞媒质中发生的平滑连续的转动是完全不同的。这一特点实际上也是自由载流子在晶体和无定形体中的运动方式。自由载流子在电场作用下发生无规则的碰撞时,其速度和方向都会发生突然的变化,然而,在简化的模型中,认为自由载流子的平均速度是一个常数,其位置的变化仍然是连续的。这一特征对于极化弛豫的重要意义,在过去的理论中是注意得很不够的。

由于取向和位置发生突然变化的粒子是荷电的,因而它们在取向和位置突变时所形成的电位突变就能被邻近的其它粒子所感受。这就使得这些粒子相继地响应初始粒子所发生的改变。系统内部的这种相互作用表明任何个别电荷或偶极子的突然变动将在系统内引起一系列的连锁响应,这种连锁

响应无论在时间上或是空间上都要比初始变化广阔得多。粒子之间的多体相互作用和不连续跃迁的上述过程完全是普遍适用的,对所考察材料的物理和化学本质没有附加种种限制条件。

迪沙多和希尔在考察了多体相互作用后提出了相关态的概念:由于多个粒子之间的相互作用,使得粒子在势阱中的分裂能级展宽成为能态密度非常高的准连续能带。当然这种能带的宽度相当窄,仅为毫电子伏数量级,远低于晶格的热振动能。相关态中粒子由基态向激发态的跃迁,仅发生在系统中单个粒子在“稳态”取向和位置之间的跃迁,这种跃迁可以分为两类:与原子间距可以相比拟的大跃迁,如空格点和填隙原子在晶格中的迁移等热跃迁过程。这一过程通常需要较高的激

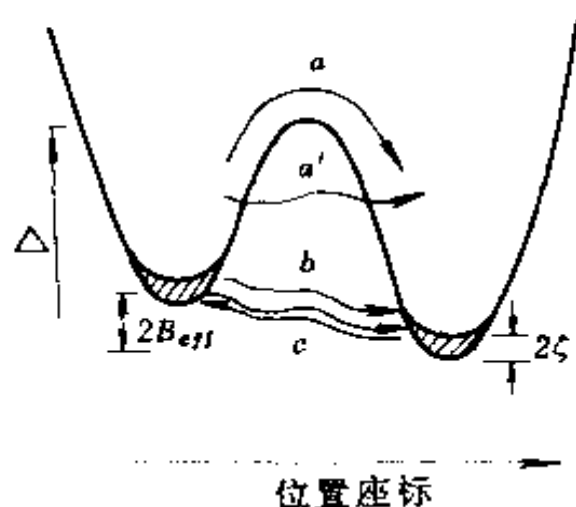


图2-31 多体理论中相关态之间的可能跃迁方式

活能以克服晶格势垒($\sim \text{eV}$),相关态粒子之间通过微小的位移,改变其相互之间的相对位形,则可称之为小跃迁。每一单个粒子的小跃迁,通过长程相互作用的传递,影响了系统中其它粒子的位形,这一过程不需要与晶格振动交换声子,因此在较小的能量下就能激活(\sim

meV)。显然,许多小跃迁的总体效果相当于一个大跃迁。这样,带电粒子的跃迁激活能便覆盖了由毫电子伏到电子伏之间的广阔能量区间。解释了弛豫谱远宽于德拜模型的事实。图

2-31便是相关态中两类跃迁的示意图,其中, a 为传统的德拜热跃迁过程, a' 为热激隧穿过程。 a 和 a' 为大跃迁过程, b 为相关态内部通过隧穿过程的触发跃迁, c 则为双稳跃迁。 b 和 c 都是小跃迁。

进一步的分析,可以把各种跃迁过程与电介质的极化弛豫谱和标准曲线的形状因子 n 和 m 联系起来。形状因子 n 和 m 反映了相关态之间低能跃迁的关联程度,是描述多体效应强弱的物理量。这一理论在用于电介质的极化弛豫方面取得了较好的结果,详细内容读者可参阅有关专著。

§ 2.11 电介质的谐振式极化

电介质在红外、可见、紫外频段($10^{12} \sim 10^{15} \text{Hz}$)内的介电行为,是与原子、分子体系中电子的谐振和晶格中离子的谐振密切相关的。这些带电粒子都处在周期性的振动中,其固有振动频率约为 $10^{13} \sim 10^{16} \text{Hz}$,因此在光波的作用下将产生谐振。

如果体系是无阻尼的,那么,只有当激发的频率严格地和体系固有振动频率相同时,谐振才会发生,这时振幅会无限制地增大。当激发消失后,电场能和磁场能作周期性地交换,但总能量仍保持不变,就象一个 $L-C$ 振荡电路一样。

如果存在阻尼,则在外场频率附近一个很窄的频率范围内,有一个稳态振动,其振幅是有限的。在相反方向上振动着的正、负电荷使体系极化。根据电磁场理论,当电荷作加速运动时,将产生能量辐射,因而出现辐射阻尼。比较极化强度和电场强度的振幅和相位,就能求出复介电常数和复折射率的频率关系,这就是谐振式极化。谐振极化可用图2-9(a)所示

的 L - C - R 电路等效地描述。 L 、 C 和 R 与频率无关, C 贮藏电能, L 贮藏磁能, 电能和磁能相互交换, 产生周期性的振荡, 振荡受到阻尼, 阻尼的大小可用 R 来表示。

原子、分子或离子的振动应当严格地用量子力学来处理。但对于振动能较高的量子体系, 则允许用经典力学来处理。本节主要讨论电子谐振极化。

在外电场作用下, 原子核与核外电子发生相对位移, 其中最外层电子的振幅最大。设电子的质量为 m_1 , 原子核质量为 m_2 , 这样一个存在着相互作用的振动体系是一个二体问题。可以利用约化质量 m 把一个二体问题转化为单体问题来处理, 约化质量 m 为

$$\begin{aligned} m &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = m_1 \left(\frac{1}{m_1/m_2 + 1} \right) \\ &\simeq m_1 \left(1 - \frac{m_1}{m_2} \right) = m_1 \left(1 - \frac{1}{1830} \right) \simeq m_1 \end{aligned} \quad (2-237)$$

由式可见, 约化质量 m 略小于电子的质量 m_1 , 两者近似相等。

原子、分子或离子的电子谐振极化, 可以用受迫阻尼振动模型来描述。

现在来考察一个约化质量为 m ($\simeq m_1$)、电量为 e , 恢复力常数为 K 的谐振子来描述电子的极化响应。在频率为 ω 的光电场 $E = E_0 e^{i\omega t}$ 作用下, 其运动方程为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + Kx = eE_0 \quad (2-238)$$

其中 $m \frac{d^2 x}{dt^2}$ 为加速力, Kx 为准弹性力, eE_0 则为电场力, E_0 为有效电场。上述微分方程应该有以下形式的解:

$$x = x_0 e^{i\omega t} \quad (2-239)$$

将 x 代入式(2-238)可得

$$x = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} E_e \quad (2-240)$$

其中 $\omega_0 = \sqrt{K/m}$ 相当于振子的固有振动频率, 这时谐振子的极化率 α_e 为

$$\alpha_e = \frac{x e}{E_e} = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (2-241)$$

当外场频率 ω 等于谐振子的固定振动频率 ω_0 时, $\alpha_e \rightarrow \infty$, 即极化趋于无穷大。显然, 这是由于没有考虑谐振子振动阻尼的缘故。

如果谐振子运动有阻尼存在, 且阻尼力与振子的质量和运动速度成正比, 则运动方程可表示为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + Kx = eE_e \quad (2-242)$$

其中 γ 为阻尼系数, $m\gamma(dx/dt)$ 为阻尼力, 阻尼力主要是电子在振动时因碰撞和辐射造成的, 以上微分方程的解为

$$x = \frac{e}{m} \frac{E_e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2-243)$$

这时就可以得到极化强度 P 等于

$$P = n_0 e x = n_0 \alpha_e^* E_e \quad (2-244)$$

其中 n_0 为谐振子或原子的浓度。显然, 这时谐振子的极化率 α_e^* 为一复数, 其值为

$$\alpha_e^* = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2-245)$$

如果有效电场 E_e 为洛伦兹电场, 即

$$E_e = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (1-177)$$

将式(2-244)和式(1-177)代入式(2-242)的微分方程可得

$$m \frac{d^2 P}{dt^2} + m\gamma \frac{dP}{dt} + (K - \frac{n_0 e^2}{3\epsilon_0})P = n_0 e^2 E \quad (2-246)$$

在稳态情况下,极化强度 P 也按外场 E 同一频率振动,不过这时 P 与 E 之间存在一相位差 φ ,因此有

$$P = P_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (2-247)$$

将上式代入式(2-246)得出

$$(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{n_0 e^2}{3m\epsilon_0} + i\gamma\omega)P = \frac{n_0 e^2}{m}E \quad (2-248)$$

由此可以求得复介电常数 $\epsilon_r^*(\omega)$ 为

$$\epsilon_r^*(\omega) = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{n_0 e^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)\epsilon_0 m} \quad (2-249)$$

式中

$$\omega_0^2 = \omega_0^2 - \frac{n_0 e^2}{3m\epsilon_0} \quad (2-250)$$

在光频频段内,通常用复折射率 n^* 来描述电介质的行为,它可表示为

$$n^* = n - ik \quad (2-251a)$$

式中 n 为折射率, k 为吸收系数,表示辐射阻尼的大小。根据式(1-184)有

$$n^* = \sqrt{\epsilon_r^*} \quad (2-251b)$$

根据以上关系相应地有

$$\epsilon_r' = n^2 - k^2 \quad (2-252)$$

$$\epsilon_r'' = 2nk$$

由此可以解出 n 和 k 为

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{(e'_r)^2 + (e''_r)^2} + e'_r)^{\frac{1}{2}} \\ k &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{(e'_r)^2 + (e''_r)^2} - e'_r)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2-253)$$

由式(2-251b)和式(2-249)可得

$$(n^*)^2 = \epsilon_r^* = 1 + \frac{n_0 e^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)\epsilon_0 m} \quad (2-254)$$

此外,经常通过洛伦兹-洛伦茨公式将复折射率 n^* 与粒子的微观参数复极化率 α^* 等联系起来,并有

$$\frac{\epsilon_r^* - 1}{\epsilon_r^* + 2} = \frac{(n^*)^2 - 1}{(n^*)^2 + 2} = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \alpha^* \quad (2-255)$$

由以上一系列关系式可以导出电介质 n^* 及其实部 n 和虚部 k 与外场频率 ω 的解析式。

对于密度不是太高、分子间相互作用很小的气体来说,其折射率 $n \rightarrow 1$, 吸收系数 $k \rightarrow 0$ 。这时我们可对洛伦兹-洛伦茨公式,作如下的简化:

$$\frac{(n^*)^2 - 1}{(n^*)^2 + 2} = \frac{(n^* - 1)(n^* + 1)}{(n^*)^2 + 2} \simeq \frac{2}{3}(n^* - 1) = \frac{n_0}{3\epsilon_0} \alpha^* \quad (2-256)$$

式中取以下近似关系: $n^* + 1 \simeq 2$, $(n^*)^2 + 2 \simeq 3$ 将式(2-245)代入上式,经整理后可得

$$n^*(\omega) = 1 + \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2-257)$$

其实部和虚部分别等于

$$n(\omega) = 1 + \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2-258a)$$

$$k(\omega) = \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2-258b)$$

图2-32就是 n 和 k 与频率的关系曲线,这也就是电介质的色散曲线。由式(2-258)和图2-32可见:

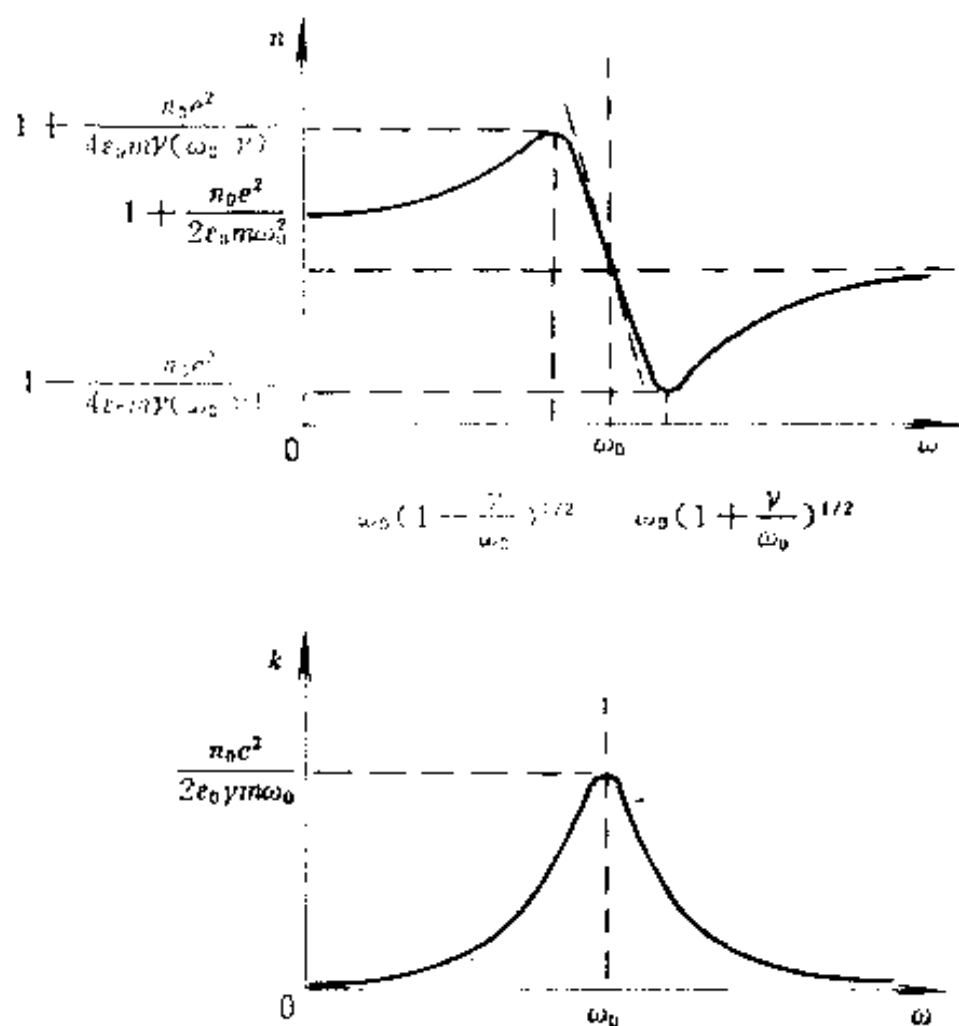


图2-32 阻尼谐振子的 n 和 k 与频率的关系曲线

①当 $\omega \ll \omega_0$ 时

$$n \simeq 1 + \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m\omega_0^2}$$

$$k \simeq 0 \quad (2-259)$$

这时折射率 n 与频率 ω 无关, 并且也与阻尼系数 γ 无关, 吸收系数 k 趋近于零;

②当 $\omega \simeq \omega_0$ 时, 情况就比较复杂了。在折射率与频率的关系中出现两个极值: 一个极大值 n_{m+} , 一个极小值 n_{m-} , 极值频率分别为 ω_{m+} 和 ω_{m-} , 其值可根据极值条件 $\partial n / \partial \omega = 0$ 求得

$$\omega_{m+} = \omega_0 (1 - \gamma / \omega_0)^{1/2}, \omega_{m-} = \omega_0 (1 + \gamma / \omega_0)^{1/2} \quad (2-260)$$

且有

$$\omega_{m+} < \omega_0 < \omega_{m-} \quad (2-261)$$

将以上极值频率代入式(2-258a)可得

$$n_{m+} = 1 + \frac{n_0 e^2}{4 \epsilon_0 m \gamma (\omega_0)} \quad (2-262)$$

$$n_{m-} = 1 - \frac{n_0 e^2}{4 \epsilon_0 m \gamma (\omega_0)} \quad (2-263)$$

在 $\omega = \omega_0$ 共振点上: $n = 1$, 这时吸收系数 k 达极大值

$$k_m = \frac{n_0 e^2}{2 \epsilon_0 m \gamma \omega_0} \quad (2-264)$$

这表明在共振点附近发生很大的辐射阻尼;

③当 $\omega \gg \omega_0$ 时

$$n \simeq 1 \quad k \simeq 0$$

这时外电场频率 ω 变化如此之快, 以致谐振子来不及随电场发生振动, 因此就好象电介质不存在一样, 而相当于真空的情况。

习 题

- 2-1. 什么是瞬时极化、缓慢极化?它们所对应的微观机制代表什么?极化对电场响应的各种情况分别对何种极化有贡献?
- 2-2. 何谓缓慢极化电流?研究它有何意义?在实验中如何区分自由电荷、束缚电荷所产生的传导电流?
- 2-3. 何为时域响应、频域响应?两者的关系如何?对材料研究而言,时域、频域的分析各有什么优缺点?
- 2-4. 已知某材料的极化弛豫函数 $f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$, 同时材料又有自由电荷传导,其电导率为 γ ,求该材料的介质损耗角正切 $\tan \delta$ 。
- 2-5. 在一平板介质(厚度为 d ,面积为 S)上加恒定电压 V ,得到通过介质的总电流为 $I = \alpha + \beta e^{-V/V_0}$,已知介质的光频介电常数为 ϵ_∞ ,求单位体积内的介电损耗、自由电子电导损耗、极化弛豫损耗与时间的关系。若施加频率为 ω 的交变电场,其值又为多少?并求出介质极化弛豫函数 $f(t)$ 。
- 2-6. 若介质极化弛豫函数 $f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$,电导率为 γ ,其上施加电场

$$E(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ at, & t > 0 \end{cases} \quad (a \text{ 为常数})$$

求通过介质的电流密度。

- 2-7. 求德拜弛豫方程中 ϵ' 吸收峰的半高宽? ϵ' 吸收峰高为多少?出现在什么频率点上? ϵ' 吸收峰中(以半高宽为范围)

ϵ' 的变化为多少?占 ϵ' 总变化量的百分之几?

- 2-8. 试对德拜方程加以变化,说明如何通过 $\epsilon''(\omega)$, $\epsilon'(\omega)$ 的测量,最后确定弛豫时间。
- 2-9. 已知一极性电介质具有单弛豫时间,为了确定这一弛豫时间 τ ,对其 ϵ' 在一定的频率范围内进行测量(在一定温度下),结果表明 τ 所对应的频率远高于所用频率,证明得到的 ϵ' 的变化满足形式

$$\epsilon' = (\epsilon - Mf^2)f \quad \text{其中 } \tau^2 = \frac{M}{4\pi^2\epsilon}$$

若介质具有明显的直流电导, ϵ' 与 f 的关系记成对数形式更有用,为什么?

- 2-10. 一个以极性电介质(单弛豫)制作的电容器,在上施加一正弦交变电压,试写出热损耗对频率的函数,并证明在 ϵ' 极大值对应的频率下损耗为其极大值的一半。试问能否用上面的结果作实际测量,以确定弛豫时间 τ ?
- 2-11. 已知电介质静态介电常数 $\epsilon_s = 4.5$, 折射率 $n = 1.48$, 温度 $t_1 = 25^\circ\text{C}$ 时,极化弛豫时间常数 $\tau_1 = 1.6 \times 10^{-8}\text{s}$, $t_2 = 125^\circ\text{C}$ 时, $\tau_2 = 6.5 \times 10^{-8}\text{s}$ 。

(1) 分别求出温度 t_1, t_2 下 $(\epsilon'')_{\max}$ 的极值频率 f_{m1}, f_{m2} , 以及 $(\lg \delta)_{\max}$ 的极值频率 f_{m1}, f_{m2} 。

(2) 分别求出在以上极值频率下 $\epsilon', \epsilon'_{\max}, (\lg \delta), \epsilon'', \epsilon''_{\max}, (\lg \delta)_{\max}$ 。

(3) 分别求出 25°C , 50Hz 和 10^6Hz 时的 $\epsilon', \epsilon'', \lg \delta$ 。

(4) 从这些结果可以得出什么结论?

(5) 求该电介质极化粒子的活化能 U (设该电介质为单弛豫时间)。

- 2-12. 某极性电介质 $\epsilon_s = 10, \epsilon_\infty = 2.5$, 在某一温度下 $\tau = 10^{-8}\text{s}$, 求其分别在频率为 $f = 50\text{Hz}, 1\text{kHz}$ 交变电压作用下, 电容器消耗的全部有功、无功电能中有多少被转化为热量。
- 2-13. 已知某极性液体电介质 $\epsilon_s = 5, \epsilon_\infty = 2.5$, 在频率为 $f = 10^8\text{Hz}$ 下, 温度 $t = 100^\circ\text{C}$ 处出现 $(\tan\delta)_{\max}$, 其粘度为 $\eta = 0.06\text{Pa}\cdot\text{s}$, 试求其分子的半径 a 。
- 2-14. 在讨论介质弛豫时, 介质中有效电场与宏观平均电场的不一致对什么结果有影响? 对什么结果没有影响?
- 2-15. 何为电介质测量中的弥散区? 弥散区的出现说明了什么? 若某介质具有明显的两个弥散区, 则又说明了什么?
- 2-16. 试分别对下面4种弛豫分布计算 ϵ', ϵ'' , (在 $\omega\tau_0 = 0, 0.05, 0.5, 1, 10, 100, \infty$ 点), 并对结果加以讨论。

(1) 单弛豫时间(德拜型)。

$$(2) G(\ln\tau) = \begin{cases} c & 0.95\tau_0 < \tau < 1.053\tau_0 \\ 0 & \tau > 1.053\tau_0, \tau < 0.95\tau_0 \end{cases}$$

$$(3) G(\ln\tau) = \begin{cases} c & 0.9\tau_0 < \tau < 1.111\tau_0 \\ 0 & \tau > 1.111\tau_0, \tau < 0.9\tau_0 \end{cases}$$

$$(4) G(\ln\tau) = \begin{cases} c & 0.8\tau_0 < \tau < 1.25\tau_0 \\ 0 & \tau > 1.25\tau_0, \tau < 0.8\tau_0 \end{cases}$$

其中 c 满足 $\int_{-\infty}^{\infty} G(\ln\tau) d\ln\tau = 1$

- 2-17. 试证明: 对单弛豫时间, 有关系式

$$\epsilon''(\omega)^2 = (\epsilon_s - \epsilon'(\omega))(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)$$

对非单弛豫时间的情况其关系式为

$$\epsilon''(\omega)^2 < (\epsilon_s - \epsilon'(\omega))(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)$$

- 2-18. 试证明: 若某介质具有两个弛豫时间 $\tau_1, \tau_2 (\tau_1 > \tau_2)$, 且

权重因子相同,则 ϵ'' 有关系式为

$$\frac{\epsilon_s - \epsilon'(\omega)}{\omega\tau_0\epsilon''(\omega)} = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_0} - \frac{\tau_1\tau_2\omega\tau_0(\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty)}{\tau_0^2\epsilon''(\omega)}$$

其中 τ_0 为一常数,且 $\tau_2 < \tau_0 < \tau_1$ 。并由此说明在实际测量中如何确定 τ_1 、 τ_2 。

2-19. Jonscher 给出经验关系

$$\epsilon''(\omega) = \frac{A}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}}$$

其中 $0 < m \leq 1$, $0 < n < 1$, 求其 $\epsilon''(\omega)$ 的极大值 $\epsilon''(\omega)_{\max}$, 并说明 ω_1 和 m , ω_2 和 n 分别决定了介质低频、高频端的形态。其 Cole-Cole 图在高低频端与 ϵ' 轴的夹角分别为 $\frac{\pi}{2}(1-n)$, $\frac{\pi}{2}m$ 。

2-20. 某介质的 $\epsilon_s = 3.5$, $n^2 = 2.7$, $U_0 = 1\text{eV}$, 在交变电场频率 $f = 10^7\text{Hz}$, 温度 $t = 40^\circ\text{C}$ 时有个 $\text{tg}\delta$ 极大值, 求 $\text{tg}\delta$ 极大值。当 $\text{tg}\delta$ 极大值移向 27°C 时, 求其相应的电场频率。

2-21. 实验测得一种 ZnO 陶瓷的 $\epsilon_s = 1300$, $\epsilon_\infty = 900$, 激活能为 0.30eV , 且在 17°C 时, 损耗峰的位置在 10^5Hz 附近, 求

- (1) 损耗峰的值;
- (2) 当温度升高到 200°C 时, 损耗峰的位置。

2-22. 若某介质有两个分离的德拜弛豫极化过程 A 和 B

- (1) 给出 ϵ_s 和 ϵ_∞ 的频率关系;
- (2) 作出在一定温度下, ϵ_s 和 ϵ_∞ 的频率关系曲线, 并给出 ϵ_s 和 $\text{tg}\delta$ 的极值频率;
- (3) 作出在一定频率下, ϵ_s 、 ϵ_∞ 的温度关系曲线;
- (4) 作出 Cole-Cole 图。

2-23. 一平板电容器, 其极板面积 $A = 750\text{cm}^2$, 极板间距离 d

$=1\text{mm}$, $\epsilon_\infty=2.1$, 在阶跃电压作用下电流 i_t 按衰减函数 $f(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$ 衰减 (τ 为弛豫时间), 当阶跃电压 $U=150\text{V}$ 时, $i_t=20 \times 10^{-6} e^{-1360t}\text{A}$

(1) 求在 1kHz 交变电压作用下介质的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\text{tg}\delta$ 。

(2) 求 $(\text{tg}\delta)_{\max}$ 及其极值频率下的 ϵ' 、 ϵ'' 。

(3) 若电导率 $\gamma=10^{-9}\text{S/m}$, 求 1kHz 下计及漏导时的 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\text{tg}\delta$ 。

2-24. 有一电容器 $C_1=300\text{pF}$, $\text{tg}\delta_1=0.005$, 另一电容器 $C_2=60\text{pF}$, $\text{tg}\delta_2=0.04$, 求该二电容器串联和并联时的电容量 C 和 $\text{tg}\delta$ 。当 C_1 为 300pF 的空气电容器时, 求与 C_2 串联和并联时的 $\text{tg}\delta$ 。

2-25. 对共振吸收 $\epsilon''(\omega)$ 可按式(2-249)表示, 试从该式给出以下参数:

(1) 在吸收区, $\epsilon'(\omega)$ 取极值时对应的频率及其 $\epsilon'(\omega)$ 的值;

(2) $\omega=0, \infty$ 时, 对应的 $\epsilon'(\omega)$;

(3) $\epsilon''(\omega)$ 吸收峰的位置及高度;

2-26. 从图2-32可见, 在吸收区出现 $n<1$ 的区域, 对此作何解释。

主要参考书目

- [1] Jonsche, A. K. ; *Dielectric Relaxation in Solids*, , London, Chelsea Dielectric Press, 1983
- [2] Coelho, R. ; *Physics of Dielectric for the Engineer*, Amster-

- dam-Oxford-New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979
- [3] Debye, P. : *Polar Molecules*, Dover, Dover Publications, Inc. 1928
 - [4] 姚熹:《无机电介质》,西安,西安交通大学,1963
 - [5] Frohlich, H. : *Theory of Dielectrics*, Oxford, Clarendon Press, 1958
 - [6] Von Hippel, Arthur, R. : *Dielectrics and Wave*, New York, Charpman & Hall, 1954
 - [7] Von Hippel, Arthur, R. : *Dielectrc Materials and Applications*, New York, John Wiley & sons
 - [8] Brown, W. F. , Jr. , *Dielectrics*, Berlin, Springer-Verlag, 1956
 - [9] 孟中岩、姚熹主编:《电介质物理基础》,北京,国防工业出版社,1980
 - [10] Kittel, C. : *Introduction to Solid State Physics*, 5th Edition, New York, John Wiley & sons. Inc. 1976
 - [11] Hutchison, T. S. and Baird, D. C. : *The Physics of Engineering Solids*, New York, John Wiley & sons, Inc. , 1963
 - [12] Tareev, B. : *Physics of Dielectric Materials*, Translated from the Russian by A. Troitsky, Moscow, Mir Publishers, 1975
 - [13] 岡小天、中田修:《固体誘電体論》,第二刷発行,東京都,株式会社岩波書店,1962
 - [14] Богородицкий , Н. П. , Теория Диэлектриков, Москва, Изгате, 1965
 - [15] [苏]斯卡那维著:《电介质物理学》,陈以鸿译,北京,高等教育出版社,1958

- [16] Crawford, F. S. ; *Waves, Berkeley Physics Course, Vol. 3*, New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company, 1968
- [17] Kittel, C. , Knight, W. D. , Ruderman, M. A. ; *Mechanics, Berkeley Physics Course, Vol. 1*, New York, McGraw-Hill, Book Company. 1968
- [18] Reif, F. ; *Statistical Physics, Berkeley Physics Course, Vol. 5*, New York, McGraw-Hill, 1967

第三章 气体与液体电介质的电导与击穿

§ 3.1 电介质中的电荷输运

1. 电介质电导和击穿的一般概念

实践表明,任何电介质都不是理想的绝缘体,在电场作用下,总有一定的电流流过,这就是电介质的电导。不过这种电流很小,故常称漏导电流或漏导。电介质的电导特性一般用电阻率 ρ 或电导率 γ 来定量地表示,其中 $\gamma=1/\rho$ 。若电介质试样长度为 $l(\text{m})$ 、截面积为 $A(\text{m}^2)$ 、电阻为 $R(\Omega)$,则该电介质的电阻率

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3-1)$$

其单位为 $\Omega \cdot \text{m}$,电导率 γ 的单位则为 $\text{S/m}(1/\Omega \cdot \text{m})$ 。电阻率或电导率是定量描述电介质电导的物理量,是电介质电性能的基本宏观参数之一,其大小直接表征电介质绝缘性能的优劣。对理想绝缘体来说,显然 $\rho=\infty$ 。实际电介质的电阻率则约在 $10^7 \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{m}$ 数量级范围,视各种不同的介质材料而异。

在实际电介质中,总是或多或少地存在着一定量的能够自由迁移的正或负带电粒子。在没有外电场时,它们作紊乱的

热运动,因此不形成电流。当加上不高的外电场以后,这些载流子受到电场力的作用,便在不规则的热运动上叠加了沿电场方向的定向迁移,从而形成了电流。正或负载流子沿电场方向迁移的平均速率 v_+ 或 v_- 一般与外电场强度 E 成正比。可写为

$$v_+ = \mu_+ E, \quad v_- = \mu_- E \quad (3-2)$$

式中 μ_+ 和 μ_- 是比例常数,分别为正、负载流子的迁移率。它表示在单位电场强度作用下,正和负载流子在电场方向平均的迁移速率,单位是 $\text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。若电介质单位体积中正、负载流子的数目,即它们的浓度分别为 n_+ 、 n_- ,并有 $n_+ = n_- = n$,每个载流子带电量为 q ,则单位时间内通过介质截面的电量,即电流为

$$I = q(n_+ v_+ + n_- v_-)A = qn(v_+ + v_-)A \quad (3-3)$$

若截面 A 垂直于电场,则电流密度 j 为

$$j = \frac{I}{A} = qn(v_+ + v_-) \quad (3-4)$$

将式(3-2)代入上式有

$$j = qn(\mu_+ + \mu_-)E \quad (3-5)$$

上式也可表示为

$$j = \gamma E \quad (3-6)$$

其中 γ 就是电介质的电导率,它等于

$$\gamma = qn(\mu_+ + \mu_-) \quad (3-7)$$

由上式可见,电介质的宏观参数电导率 γ 取决于其微观参数 q 、 n 和 μ 。在电场强度不高的情况下,正、负载流子的浓度 n 及其迁移率 μ_+ 、 μ_- 是与电场 E 无关的常数。因此,这时电导率 γ 也是一个与电场 E 无关的常数。这表明,在电场强度不高的

情况下,电介质的电导服从欧姆定律。这个结果与实验事实相吻合。

电介质中的载流子可以是电子(包括空穴)、离子(包括格点)或胶粒。因此,按照载流子的种类不同,电介质的电导可以分为:

①电子电导(包括空穴电导):载流子是电子(或空穴);

②离子电导(包括空格点电导):载流子是正离子或负离子或其空格点。这是电介质电导的主要形式。离子导电时,伴有电解现象产生;

③电泳电导:液体电介质中的胶粒是一种带电的分子团,在电场作用下,沿电场方向产生定向迁移,形成电导,称为电泳电导或胶粒电导。

实验表明,当电场强度相当高时,电介质的电导就不服从欧姆定律了。这时电导率就不再是常数,而与电场强度有关。通常电导率随电场强度升高而迅速增加。这时如电场再继续升高,则介质中的电导就将突然急剧增加,电介质固有绝缘性能遭到破坏,几乎变成导体,这种由于电场的直接作用而导致的电介质破坏,称为电击穿,常称介质击穿。这是电介质中的又一基本电现象。发生击穿时的临界电压称为电介质的击穿电压,相应的临界电场强度称为电介质的击穿强度,以 E_b 表示。击穿强度是电介质又一基本电参数。它定量地表征了电介质承受电场作用能力的高低。

2. 均匀电场与不均匀电场

实践与理论均表明,电场的均匀与不均匀以及不均匀程度,对电介质的击穿过程、击穿场强的高低,击穿机理等都有决定性的作用。

电场强度的大小和方向处处相同的电场为均匀电场,否则就是不均匀电场。平板电极中间部分的电场即为均匀电场(见图 3-1(a))。除此以外的电场都是不均匀电场。不均匀电场通常又分为稍不均匀电场和极不均匀电场。对于球电极,球

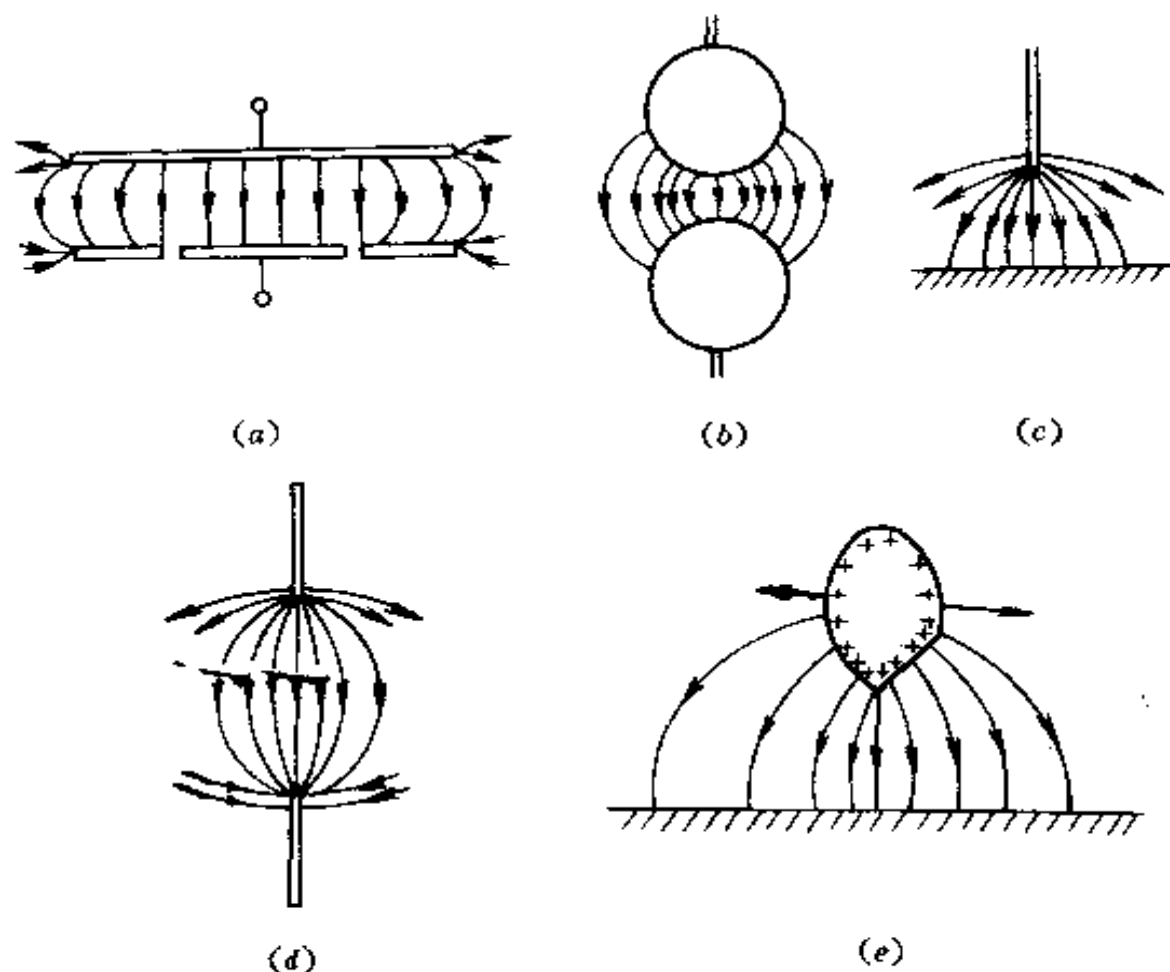


图 3-1 均匀电场和不均匀电场示意图

(a)均匀电场(中间部分);(b)(c)(d)(e)不均匀电场

间隙距不大于球径的间隙电场为稍不均匀电场(见图(3-1(b))).电极的曲率半径相对于极间距离来说非常小时,电场极不均匀。针-板间隙电场和针-针间隙电场为典型的极不均匀电场(见图 3-1(c)、(d)).其中针-针间隙电场属于对称的极不均匀电场,针-板间隙电场则属于不对称的极不均匀电场。

通常引入电场不均匀系数 f 来定量地表示电场的均匀程度, f 被定义为最大场强 E_{\max} 与平均场强 E_{av} 的比值

$$f = \frac{E_{\max}}{E_{av}} \quad (3-8)$$

$$E_{av} = \frac{U}{d} \quad (3-9)$$

式中 U 为极间电压, d 则为极间距离。

应该指出, 稍不均匀电场和极不均匀电场之间并没有明确的界线, 不能截然分开。有的研究者根据放电的特点大致地予以划分, 这将在下面气体放电的讨论中说明。

§ 3.2 气体的电导和放电

气体是一类电介质。其中空气是最普遍存在和广泛利用的一种天然电介质, 大多数的电子和电气设备以及电力系统是以空气作为绝缘介质的。有时其它一些气体, 例如氟里昂^①, 六氟化硫(SF_6)等也被用作电介质。它们属于人工合成气体。气体是结构最简单的电介质, 对气体电导和放电过程的研究, 有助于分析液体和固体的电导和击穿。为此, 无论从实际上或理论上都需要对气体的电导和放电过程及其规律予以研究, 分析各种因素对气体电导和放电的影响。但是气体放电理论到目前为止还很不完善。击穿电压实际上还无法准确地进行理论计算, 只能估算。许多工程实际问题还必须借助于实验规律来分析解决, 甚至直接依靠实验确定。

^① 氟里昂, freon 的音译, 亦称氟氯烷, 是一类含氯及氟的低级烷烃衍生物, 品种很多。

1. 带电粒子的产生和消失

研究气体电导和放电过程,也就在于研究气体中带电粒子的产生、运动以及消失的过程。为此首先来综合一下有关带电粒子产生和消失的基本知识。

(1) 气体中带电粒子的产生和消失

①激发和电离 处于正常状态的原子、分子或离子,当它们获得一定能量时,其电子,通常是最外层价电子就可能跃迁到较高能级上去,这个过程称为激发。激发所需要的能量称为激发能,以 W_e 表示,单位为 J 或 eV^①。激发能也常用激发电位 U_e 来度量, $U_e = W_e / e$ 。其中 e 为电子电量。激发电位的单位为 V,这时激发能的单位即为 eV。激发态的平均寿命极短,通常大约只有 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{s}$,然后就自发地恢复到正常状态。并常以光子的形式放出激发能,光子的频率 ν 可由下式决定:

$$W_e = h\nu \quad (3-10)$$

其中 h 是普朗克常数。原子还具有介稳激发态,简称介稳态。处于介稳态的原子一般不容易直接恢复到正常状态,通常必须再获取能量跃迁到更高的能级上,才能恢复到正常状态。介稳态的寿命较长,可达 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{s}$ 。

当原子、分子或离子获得足够的能量时,其中一个或几个电子,通常为价电子,挣脱原子核的束缚而变成自由电子,这个过程称为电离。电离过程所需要的能量称为电离能,单位为 J 或 eV。电离能也可以用电离电位来度量。由于引起电离的因素和电离形式的不同,气体分子的电离一般大致可以概括为以下两类:

① $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$

A、辐射电离 辐射电离通常有光辐射电离和热辐射电离,其中光电离是辐射电离的重要形式。当气体分子受到光辐射作用时,如光子的能量 $h\nu$ 满足以下条件时,就有可能引起电离

$$h\nu \geq W_i \quad (3-11)$$

其中 W_i 为气体分子的电离能。由此可得光辐射能够引起光电离的临界波长(最大波长) λ_0 为

$$\lambda_0 = \frac{hc}{W_i} = \frac{hc}{eU_i} = \frac{1234}{V_i} \text{nm} \quad (3-12)$$

式中 $W_i = eU_i$, U_i 为电离电位, c 是光速。所有气体包括金属蒸气,铯(Cs)的电离电位最低,等于 3.88 V。它的光电离临界波长为 318nm,相当于紫外线范围,因此对所有气体来说在可见光(4000~7500nm)作用下,通常不能直接发生电离。但是光子的能量小于气体分子的电离能时,有时可能发生分级电离,最后形成电离现象。

所有的物质包括气体都发出热辐射。热辐射也是一种电磁辐射,所不同的是热辐射光子的能量具有统计性,其平均能量决定于物体的温度。高温下,高能热辐射光子也能导致气体的电离,此即热辐射电离。

B、碰撞电离 碰撞电离是气体放电中带电粒子产生的最基本的形式。两个粒子相碰撞,按粒子能量变化情况不同,有弹性碰撞和非弹性碰撞两种。弹性碰撞是动量和动能同时守恒的碰撞,两个碰撞粒子间只有动能的交换。按照经典力学定律分析可知:当两个碰撞粒子质量相近时,高速运动的粒子将损失动能;当两个粒子质量相差十分悬殊时,质量小的粒子几乎不损失动能。至于非弹性碰撞则是动能不守恒的碰撞。

当两个粒子发生非弹性碰撞时,可能发生的过程有:激发、电离、附着和复合。气体放电主要是通过这些过程来完成的。碰撞电离是两个粒子相碰撞产生电子和正离子的过程。这时碰撞粒子的动能作为电离能使粒子发生电离。

在电场作用下,电子和离子被加速而获得动能。当动能积累到足够数值后,在与气体分子发生碰撞时,就使气体分子发生电离。气体放电中,碰撞电离主要是由电子和气体分子碰撞而引起的。这是因为相对于离子来说,电子的质量和大小均甚微,发生碰撞的机会不多,因此自由行程长,积累的能量大。并且由于电子的质量很小,当它与分子发生弹性碰撞时,几乎不损失能量。这样,电子在电场中就能不断地积累能量,所以电子产生碰撞电离的机会就很多。引起电子碰撞电离的必要条件是:

$$\frac{1}{2}m_e v_e^2 \geq W_i \quad (3-13)$$

其中 m_e 和 v_e 分别为电子的质量和速度, W_i 则为分子的电离能。至于离子的情况则迥然不同。离子的质量和大小与分子相近,因此它的自由行程短,并且当它与分子发生弹性碰撞时,积累起来的动能又容易损失掉。于是离子要积累起产生碰撞电离的能量,并且产生碰撞电离,这样的机会就很少。

此外,由于分子的热运动,在高温下,当气体分子具有足够的热运动动能时也可能因碰撞而引起电离。同样,高温下的电子也可能引起碰撞电离。

②附着 当电子与分子碰撞时,电子有可能被吸引而附着在分子上形成负离子,这个过程称为附着,附着过程中有时还放出能量。在气体放电过程中,附着对放电起着阻碍作用。

这是由于离子的电离能力远不如电子,当电子为分子所捕获形成负离子后,电离能力锐减而导致的结果。

③复合 当正离子与负离子或电子相碰撞时,可能发生电荷的转移而恢复成为分子,这个过程称为复合。显然复合过程是带电粒子消失的过程。在复合过程中,往往伴有光辐射现象。这是由于在两个带电粒子复合时,电离能常以光辐射的形式被释放出来。当光子的能量足够大时,又可能导致光电离。

④扩散 扩散是指电子或离子自发地由浓度较高的区域向浓度较低的区域转移的过程。这是热力学第二定律必然的结果:均匀分布时体系的熵值最大。带电粒子的扩散和分子的扩散一样,不是由静电斥力引起的,而是由热运动造成的。

扩散使带电粒子逐渐离开它们原来的位置,逃逸到四周,或扩散到器壁上,因此一部分带电粒子不再参加放电过程。带电粒子的扩散和气体状况有关,气体压力越低或温度越高,扩散过程也就越强。由于电子的热运动速度大,受到碰撞的机会少,因此电子的扩散要比离子强烈得多。

(2)电极表面发射

上面介绍了气体空间内带电粒子的产生和消失过程。但在气体放电中有着电荷的循环,因此还必然有阴极金属发射电子的过程,并且在一定条件下,阴极发射电子是放电中带电粒子的一个重要来源。金属表面的电子从金属中脱离出来也需要一定的能量,通常称为逸出功。逸出功取决于金属原子的结构。金属的表面状态(氧化、吸附等)对逸出功也有很大的影响。阴极表面发射电子大致有以下几种类型:

①正离子碰撞阴极 正离子在电场作用下向阴极运动,当正离子到达阴极时就和阴极上的电子中和,并且释放出动

能和电离能。释放出的一部份能量可能使金属表面的电子逸出,形成阴极表面发射。实验表明,当电场强度不太高时,低速离子也能使金属表面释放出少量电子,这主要是由于正离子释放出的电离能所起的作用。

②光电效应 当金属表面受到光辐射时,也能发射电子。这种现象称为光电效应。实践表明,要形成光电效应,光子的能量必须大于逸出功。当光照射到金属表面上时,有相当一部分被反射,金属所吸收的一部分光子,大多转化为热能,只有一小部分被电子吸收成为逸出功。

③热电子发射 当阴极被加热到很高温度时,金属中的电子获得巨大的动能而逸出,形成热电子发射。热电子发射对某些电弧放电有重要意义。

④强场发射 当阴极附近电场强度很高时,阴极也将发射出电子,称为强场发射或冷发射。由于强场发射所需的电场强度很高,在 10^6 V/m 数量级,所以在一般气体放电过程中不会发生。强场发射对高真空的击穿及某些电弧放电有重要意义。

2. 气体的 j - E 特性和放电现象

(1) 气体的 j - E 特性

若两个平行金属板之间的均匀电场中充以气体,在加上直流电压后(见图 3-2),测量其电流与电压,就可以得到如图 3-3 所示的电流密度 j 与电场强度 E 的特性曲线。由图 3-3 可见,曲线大体上可以划分为以下三部分:第一部分,当电场强度很小时,电流密度随电场强度近似呈正比增加,大致符合欧姆定律;第二部分,当电场强度增加到 E_1 附近,电流密度趋于饱和,不再随电场强度发生变化。但饱和电流密度数值极

小,因此这时气体间隙仍处于良好的绝缘状态;第三部分,当电场强度增至 E_2 附近时,又出现电流的增长,但这时电流密度值仍甚小,气体的绝缘性能尚未遭到破坏,即气隙并没有被击穿;最后,当电场强度升高到临界值 E_B 时,电流密度突然急剧增大,并伴随有明显的声、光现象,气体的绝缘性能遭到破坏,这就是气体的电击穿。在均匀

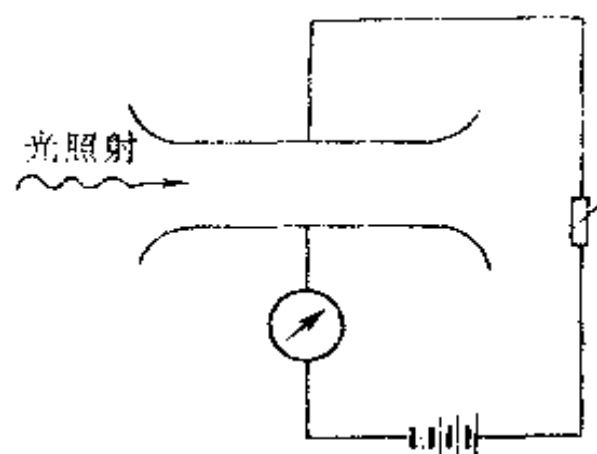


图 3-2 测定气体伏安特性
电路示意图

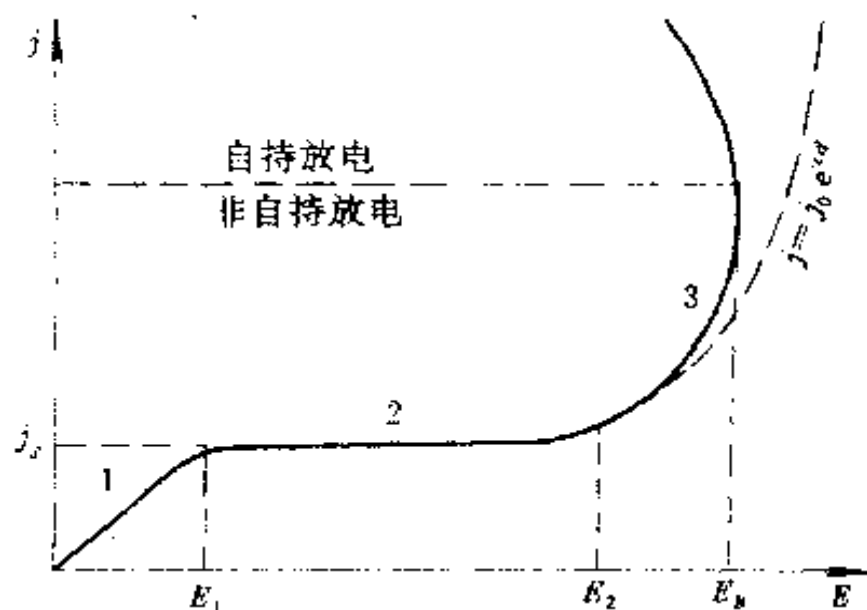


图 3-3 气体的 $j-E$ 特性

电场中,标准状态下空气的击穿强度的平均值约为 3MV/m 。

(2) 气体击穿后的放电现象

气体击穿后的放电现象相当复杂,随着气体压力、电极形状,极间距离、电源功率等等因素的不同,放电有种种不同的

形式。并且随着电压升高等外界因素的变化,放电可以从一种形式转化到另外一种形式。气体击穿后的放电在工程实践上

和气体放电理论研究上都有重要的意义。利用图 3-4 气体放电管实验,可以观察到在较为均匀电场中的放电现象。

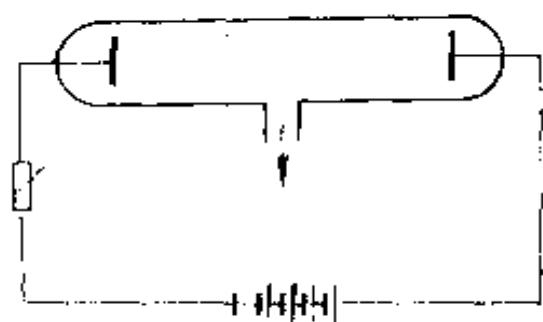


图 3-4 气体放电管实验示意图

在气体压力较小、电源功率很低(放电回路中串接入很大阻抗)的情况下,当外加电压

增加到一定数值时,回路中电流突然明显增加,管内电极间整个空间忽然出现发光现象,这种形式的放电称为辉光放电,其特点是:放电电流密度较小,放电区域占据整个电极间的空间。霓虹灯中的放电就是辉光放电。随着电源功率增高(回路中阻抗减少),电流增大,当电流增大到一定数值时,放电通道收细,且越来越明亮、管端电压越来越低,这表示放电通道中的电导越来越大,这种放电形式称为电弧放电。其特点是:放电通道非常明亮,电导很高,电流密度很大,这时通道和电极的温度都很高。

当放电管中的气压增高时,则放电通道不再占据电极间的整个空间而逐渐变细,例如在大气压下,击穿后总是形成很细的发光放电通道。当电源功率较小,放电电流受到限制时,电极间出现贯穿两极、断续明亮的细火花通道,这种放电称为火花放电。火花放电间断的原因是:当气隙击穿形成火花放电通道后,电流突增,这就使外电路中阻抗上压降增加,导致气隙中电压降低,火花熄灭;火花一旦熄灭,回路中电流减小,阻抗上的电压降低,气隙中电压再度增加,又发生击穿形成火

花,如此往复循环,就形成了断续的火花放电。当电源功率足够大时,气隙击穿后即形成电弧放电。

3. 气体的电导

处于正常状态并隔绝光、热、辐射等外电离因素作用的气体是完全不导电的。但实际上气体中总存在着少量带电粒子。例如大气中总是存在着约 $10^9/\text{m}^3$ 的正、负离子。在电场作用下,这些载流子沿电场方向定向迁移,形成电导电流,因此气体通常并不是理想的绝缘体。但当电场较弱时,由于载流子浓度极小,电导甚微,所以气体仍是优良的绝缘体。

由于来自空中的紫外线、宇宙射线以及来自地层的辐射线等的作用,使某些气体分子获得足够的能量而电离,这就使气体中具有电子和正离子。通常气体中还常有负离子存在,这是由于电子附着在分子上形成的。由此可见,气体中每时每刻都可能发生电离。然而实践表明,气体中带电粒子的浓度并没有持续不断地增加,在外界条件一定时,趋于稳定。这是由于在气体中除有带电粒子产生的电离过程以外,还有带电粒子消失的复合过程。由于热运动,带电粒子相互碰撞,就可能发生复合而生成分子,使带电粒子消失。在一定条件下,当电离过程与复合过程趋于平衡时,气体中带电粒子的浓度也就趋于稳定,不随时间发生变化。显然,气体中带电粒子的浓度取决于电离和复合这两个因素。而气体的电导率与带电粒子的浓度有关。

若气体中正、负带电粒子的浓度为 n_+ 和 n_- , 由于复合过程的存在,带电粒子的浓度要减少,不难设想,其减少的速率 N' 正比于其浓度 n_+ 和 n_- , 可表示为

$$N' = \beta n_+ n_- \quad (3-14)$$

式中 β 为复合系数。通常可以认为正、负带电粒子浓度相等, 即 $n_+ = n_- = n$ 。因此式(3-14)可写为

$$N_i = \beta n^2 \quad (3-15)$$

在常温和大气压下, 气体的复合系数 β 约为 $10^{-13} \text{m}^3/\text{s}$ 。又若由于外界电离因素的作用带电粒子浓度增加的速率为 N , 则当气体中复合过程与电离过程趋于平衡时有

$$N = N_i = \beta n^2 \quad (3-16)$$

由上式可得在外电离因素作用下, 气体中正或负带电粒子的浓度 n 为

$$n = \sqrt{N/\beta} \quad (3-17)$$

以上讨论的是没有外电场作用时的情况。当加上外电场以后, 带电粒子的平衡情况就发生了变化。在外加电场强度不高时, 带电粒子的产生情况并没有发生改变, 仍是由于外界电离因素的作用而引起。但带电粒子的消失情况却发生了变化。这时一部分带电粒子除仍在气体中复合而消失外, 另一部分则由于电场的定向作用, 迁移到极板上而消失, 这就是电导电流。如流过极板的电流为 I , 则正或负离子浓度由于在极板上中和而减少的速率 N_i' 为

$$N_i' = \frac{I}{q} \frac{1}{Ad} = \frac{j}{qd} \quad (3-18)$$

式中 q 为正、负带电粒子的带电量, A 和 d 则分别为平板电极的面积和极间距离, $j = I/A$ 为电流密度。这样带电粒子的减少速率 N_i 则为

$$N_i = N_i + N_i' = \beta n^2 + \frac{j}{qd} \quad (3-19)$$

当电场强度在一定范围内由弱到强发生变化时, 根据上

式电介质中的电导可有以下两种情况：

①当外加电场强度很弱时，迁移到极板上消失的带电粒子数比在气体空间复合消失的带电粒子数要少得多，即式中 $j/qd \ll \beta n^2$ ，这时上式可近似表示为

$$N_1 \simeq N_1' = \beta n^2 \quad (3-20)$$

上式与式(3-15)相同，并且由于带电粒子产生情况不变，因此式(3-16)仍然适用。由此可得带电粒子浓度 n 仍为

$$n \simeq \sqrt{N/\beta} \quad (3-21)$$

这表明在很弱的电场作用下，气体中带电粒子的浓度 n 近似不变。将上式代入式(3-7)可得气体的电导率为

$$\gamma = nq(\mu_+ + \mu_-) = \sqrt{N/\beta} \cdot q(\mu_+ + \mu_-) \quad (3-22)$$

由此可见，气体电导率 γ 为一常数。因此气体的电流密度 j 正比于电场强度，服从欧姆定律。这可解释为：随电场强度升高，带电粒子迁移速度加大，因复合而消失的带电粒子数减少，而达到电极上中和的带电粒子数增大，从而导致以上现象。这样就从理论上解释了图 3-3 气体的 $j-E$ 特性曲线的第一部分。

根据式(3-22)我们来估算一下气体的电导率。在标准状态下，由于外电离因素作用，一秒钟内在单位体积中所产生的正或负带电粒子数目 N 约为 $4 \times 10^6/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ， $\beta = 1.6 \times 10^{-13} \text{m}^3/\text{s}$ ， $\mu_+ = 1.3 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ， $\mu_- = 1.8 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，一价带电粒子的电荷量 $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ 将以上数值代入式(3-22)就得到空气的 $\gamma = 7.8 \times 10^{-14} \text{S/m}$ ，或电阻率 $\rho = 1/\gamma = 1.3 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{m}$ 。由此可见空气的电导率很小，因此气体是优良的绝缘体。

②随着电场强度逐渐升高，最终使电离所产生的带电粒

子 N 全部迁移到极板上,而没有在空间发生复合,即 $\beta n^2 \rightarrow 0$, 因此电流密度 j 为

$$j = Nqd = j_s \quad (3-23)$$

由式可见,这时电流密度仅仅取决于外电离因素而与电场强度无关。继续升高电场强度,电流密度也不再增加而趋于饱和。式中 j_s 为饱和电流密度。这就是图 3-3 曲线第二部分电流密度呈现饱和的原因。但是至此,电流密度仍然很小,气体还是处于正常状态,仍是良好的绝缘体。对于标准状态下的空气来说,图 3-3 中 E_1 和 E_2 值大致分别为 $E_1 \simeq 5 \times 10^{-5} \text{V/m}$, $E_2 \simeq 10^6 \text{V/m}$ 。

当进一步提高电场强度时,在气隙中出现了新的电离过程,产生了很多新的载流子,因此电流密度又重新增长,气体开始放电(见图 3-3 曲线第三部分)。由于出现了新的电离过程,式(3-23)不再适用。

4. 均匀电场中的气体放电和击穿

气体中电流流通的各种形式称为气体放电。这里我们将介绍均匀电场中气体放电和击穿过程中的两个基本理论。

(1) 气体放电的汤逊(Townsend)理论(气体放电的碰撞电离理论)

① 气体放电电流 A 、 α 过程引起的电流增长方程 在均匀电场中,当电场强度增加到一定程度时,两极间气隙中的自由电子在奔向阳极的过程中积累了足够大的能量,当与气体分子相碰撞时,可能发生碰撞电离,产生电子和正离子。由碰撞电离产生的新电子,在强场的加速下,又可能产生新的碰撞电离,再形成新的电子和正离子,这个过程继续下去,链锁发生,致使气体中载流子的数目不断增加,电流急剧增长,就如

同雪崩一样,于是就把这个电子链锁发生的过程称为电子崩过程,而急剧增长着的电子流则称为电子崩,如图 3-5 所示。

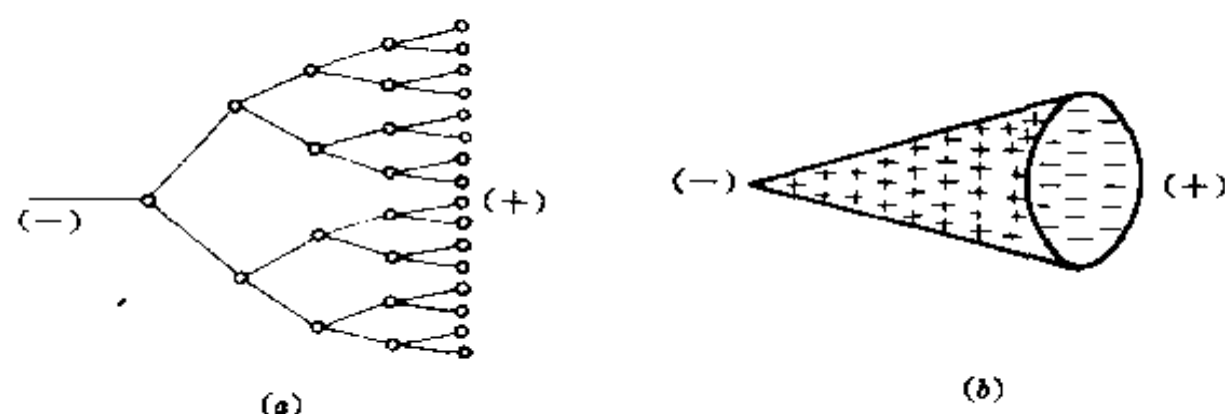


图 3-5 电子崩及其过程示意图

(a)电子倍增过程;(b)电子崩模型

图 3-6 给出了电子崩的计算模型。为了计算方便起见,模型假设,引起电子崩的起始电子是由外界光辐射引起的光电

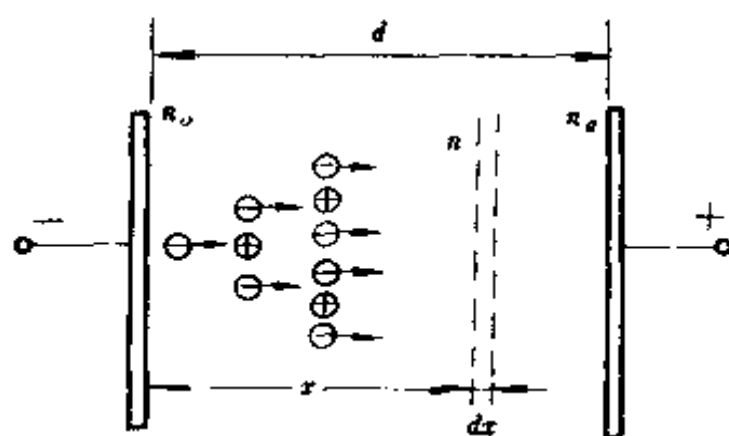


图 3-6 电子崩的计算模型

效应从阴极表面发射的,这也是符合实际情况的。因为事实上光电效应比空间光电离要强烈得多。若外界光辐射在单位时间内由阴极表面单位面积上发射出来的电子数为 n_0 。在足够强的电场作用下,设每个电子在沿电场方向单位行程上所产

生的平均碰撞电离次数为 α , 若每次碰撞电离只产生一个电子和一个正离子, 因此 α 也是一个电子在单位行程上所产生的电子或正离子数。 α 称为电子碰撞电离系数或称汤逊第一电离系数。它是描写电子碰撞电离的一个参数。由图 3-6 可见, 若在距阴极 x 的截面上单位面积中有 n_x 个电子穿过, 则当这 n_x 个电子经过 dx 行程后, 由碰撞电离产生的电子数 dn_x 为

$$dn_x = n_x \alpha dx \quad (3-24)$$

将上式积分, 并根据积分式的边界条件为: 在阴极表面 $x=0$ 处, $n_x = n_0$, 则可得电场中电子的增长规律

$$n_x = n_0 e^{\int_0^x \alpha dx} \quad (3-25)$$

对于均匀电场, α 在电场中处处相等, 于是有

$$n_x = n_0 e^{\alpha x} \quad (3-26)$$

由式可见, 电子或正离子按指数式增长, 电子崩在发展过程中迅速增大, 形成一个头部为球状的圆锥体, 并在崩头集中着大量电子, 如图 3-5(b) 模型所示。若电极间的距离为 d , 则到达阳极的电子数 n_d 为

$$n_d = n_0 e^{\alpha d} \quad (3-27)$$

虽然, 从阴极到阳极每个电子平均产生的新电子数是

$$\frac{n_d - n_0}{n_0} = e^{\alpha d} - 1 \quad (3-28)$$

若电子的电荷为 e , 则由式(3-27)可得气体的放电电流密度为

$$j = en_d = en_0 e^{\alpha d} = j_0 e^{\alpha d} \quad (3-29)$$

式中 $j_0 = en_0$ 是由外电离因素引起的阴极起始电流密度。以上电子碰撞电离所形成的电子崩过程称 α 过程。由 α 过程产生的电子, 常称 α 电子或一次电子。

由上式可见, 当 α 一定时, 气体中放电电流密度 j 和极间

距离 d 成指数关系,这已为实验所证实。

很明显,式(3-29)中 j_0 、 α 和 d 均为有限值,因此当 $j_0=0$ 时, $j=0$ 。这表明,当除去外界电离因素后,放电就停止了,气体恢复绝缘状态。这种除去外界电离因素放电即行停止的过程为非自持放电。显然,如果气体放电只有 α 过程时,则放电不能自持。

B 、 γ 过程同时存在的电流增长方程 以上描述的是单一的电子崩过程。电场中,在发生 α 过程的同时,还可能由于其它过程释放出新的电子。这些可能发生的过程是:在电离中产生的正离子,当以足够的能量撞击阴极时,能引起金属表面电离,使阴极释放出电子,这是新生电子产生的主要过程;阴极表面光电离产生的光电子。引起光电离的光子可能来自:气体空间由于分子或离子从激发状态恢复到正常状态释放出的光子、介稳态的粒子再次激发后恢复到正常状态释放出的光子和正负带电粒子复合释放出的光子等。由以上机制形成电子的过程统称为 γ 过程或二次过程。由 γ 过程释放出的电子称 γ 电子或二次电子。气体中电流的增长与阴极材料及其表面状态有关的事实说明 γ 过程的存在。通常 γ 电离系数也称汤逊第二电离系数来定量地描述 γ 过程。 γ 定量地表示折合到每个碰撞阴极表面的正离子使阴极金属释放出的平均自由电子数。

新生的 γ 电子在强电场的加速下,获得足够的动能,又进一步形成电子崩,这时气隙中的放电电流是由 α 过程和 γ 过程同时形成的。这两个过程所形成的放电电流可推算如下:如果阴极表面发射一个起始电子,则 α 过程和 γ 过程可重复表示为(见下表)

	阴极表面发射的电子数	气隙空间的正离子数	进入阳极表面的电子数
第一循环	一个电子逸出	形成 $(e^{\alpha}-1)$ 个正离子	e^{α} 个电子进入
第二循环	$\gamma(e^{\alpha}-1)$ 个电子逸出	形成 $\gamma(e^{\alpha}-1)(e^{\alpha}-1)$ 个正离子	$\gamma(e^{\alpha}-1)e^{\alpha}$ 个电子进入
第三循环	$\gamma^2(e^{\alpha}-1)^2$ 个电子逸出	形成 $\gamma^2(e^{\alpha}-1)^2(e^{\alpha}-1)$ 个正离子	$\gamma^2(e^{\alpha}-1)^2e^{\alpha}$ 个电子进入
	\vdots	\vdots	
	\vdots	\vdots	\vdots

由此可见,由阴极发射出一个起始电子通过 α 过程和 γ 过程将使阳极获得 Z 个电子。

$$\begin{aligned}
 Z &= e^{\alpha} + \gamma(e^{\alpha}-1)e^{\alpha} + \gamma^2(e^{\alpha}-1)^2e^{\alpha} + \dots \\
 &+ \gamma^n(e^{\alpha}-1)^ne^{\alpha} + \dots = \left[\frac{1 - \gamma^n(e^{\alpha}-1)^n}{1 - \gamma(e^{\alpha}-1)} \right] e^{\alpha}
 \end{aligned}
 \quad (3-30)$$

若单位时间内阴极表面单位面积上发射 n_0 个电子,则单位时间内进入阳极表面单位面积的电子数 n_a 将为

$$n_a = n_0 Z = n_0 \left[\frac{1 - \gamma^n(e^{\alpha}-1)^n}{1 - \gamma(e^{\alpha}-1)} \right] e^{\alpha} \quad (3-31)$$

由上式可相应得到电流密度 j 为

$$j = en_0 \left[\frac{1 - \gamma^n(e^{\alpha}-1)^n}{1 - \gamma(e^{\alpha}-1)} \right] e^{\alpha} \quad (3-32)$$

式中 $en_0 = j_0$ 为外电离因素引起的起始电流密度。

当 $\gamma(e^{\alpha}-1) < 1$ 时,上式级数收敛,在这种情况下可得

$$j \simeq j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (3-33)$$

由于电子崩形成后产生大量电子,因此实际上 $e^{\alpha d} \gg 1$,这时上式可简化为

$$j \simeq j_0 \frac{e^{\alpha d}}{1 - \gamma e^{\alpha d}} \quad (3-34)$$

②汤逊击穿判据 分析式(3-32) α 过程和 γ 过程同时存在时的电流增长方程,有以下两种情况:

$$A、\gamma(e^{\alpha d} - 1) < 1 \quad (3-35)$$

在这种情况下的电流增长方程如式(3-33)所示。由式可见,当 $j_0 = 0$ 时, $j = 0$ 。这表明,当除去外界电离因素后,放电即停止。因此式(3-35)是非自持放电的条件。

图 3-3 气体 j - E 特性曲线第三部分就是属于非自持放电。

$$B、\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (3-36)$$

在这种情况下,,当 $j_0 = 0$ 时, $j > 0$,即当除去外电离因素后,放电仍然能够自行维持下去,这种放电称自持放电。上式就是自持放电的条件,该式也可近似表示为

$$\gamma e^{\alpha d} \simeq 1 \text{ 或 } \alpha d \simeq \ln \frac{1}{\gamma} \quad (3-37)$$

式(3-36)自持放电条件的物理意义可以解释如下, $(e^{\alpha d} - 1)$ 是从阴极发出的一个电子在进入阳极之前由 α 过程所形成的正离子数,而 $\gamma(e^{\alpha d} - 1)$ 则表示 $(e^{\alpha d} - 1)$ 个正离子在进入阴极之际,由 γ 过程在阴极上释放出的二次电子数。 $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ 就是表示二次电子数为 1。这表明,这个二次电子恰好代替了原来由阴极发出的那个电子。这个电子又再次重复形成 α 过程和 γ 过程。因此每个电子在阳极消失时,都能由自身引

起的过程重新产生一个“后代”。这样纵然取消外电离因素的作用,放电依然能够维持下去而不停止,因此式(3-36)就是自持放电的条件。

在均匀电场中,气体的击穿就是从非自持放电到自持放电的转变。因此式(3-36)或式(3-37)气体自持放电的条件,也就是气体击穿的判据,通常称为汤逊击穿判据。

当达到自持放电的条件 $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ 时,式(3-32)电流密度增长方程也就变得没有意义了。这在实际上也是没有什么影响的。因为在以上分析中没有考虑空间电荷的作用。实际上,当放电转入自持以后,由于电流猛增,空间电荷使气隙中的电场分布发生了畸变,因此电流密度就不能再用式(3-32)进行计算了。但在气体转入自持放电以前,气隙中的电流并不大,因此空间电荷的作用还不明显,这样利用式(3-33)或式(3-34)对电流密度进行估算,还不致于发生明显的误差。

③汤逊电离系数 α 和 γ 由以上讨论可见,气体放电以至气体的击穿取决于汤逊电离系数 α 和 γ 。实践和理论均表明, α 和 γ 除与气体-电极系统有关外,并与电场强度和气体状态:气压、气温等有密切的关系。我们通过 α 、 γ 与电场强度和气压、温度间的关系,就可以把气体放电和击穿与电场强度和压力、温度等宏观参数联系在一起。

对于一定的气体来说,电子碰撞电离系数 α 是电场强度 E 和自由行程 λ ,也即气压 p 和气温 T 等气体状态的函数。因为是否产生电子碰撞电离,取决于电子从电场中所获得的动能大小。显然,电场强度愈大,自由行程愈长,电子在相继两次碰撞间从电场获得的动能也就愈大,这样也就愈容易产生电子碰撞电离, α 也就愈大,反之亦然。以下将在简化假设的基

础上进行定量分析,以得到 α 的解析式。

在电场强度为 E 的电场中,电子在电场方向移动 x 的距离后所获得的动能为 eEx 。若气体分子的电离能为 eU_i ,其中 U_i 为气体分子的电离电位,如忽略分级电离,则气体分子发生电子碰撞电离的充要条件是

$$eEx \geqslant eU_i \quad (3-38)$$

$$\text{由此可得} \quad x \geqslant U_i/E \quad (3-39a)$$

$$\text{若令} \quad x_i = U_i/E \quad (3-39b)$$

则只有自由行程 λ 不小于 x_i 的电子与分子碰撞才能发生电离。

由于热运动的涨落,气体中电子的自由行程 λ 大小各不相同,它们服从玻尔兹曼统计分布规律。如设 $\bar{\lambda}$ 为电子的平均自由行程,按照玻尔兹曼统计分布规律,电子自由行程不小于 x_i 的几率应为 $e^{-x_i/\bar{\lambda}}$,这样单位行程内一个电子发生碰撞电离的次数,亦即 α 为

$$\alpha = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-x_i/\bar{\lambda}} = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-x_i/E\bar{\lambda}} \quad (3-40)$$

式中 $1/\bar{\lambda}$ 为电子在单位距离行程中的平均碰撞次数。根据气体分子运动论,气体中电子平均自由行程长度 $\bar{\lambda}$ 为

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\pi r^2 p} \quad (3-41)$$

其中 r 是分子半径, p 是气体压力, k 是玻尔兹曼常数, T 则是绝对温度。对一定的气体在一定温度下, $kT/\pi r^2$ 为一常数,则 $\bar{\lambda}$ 与 p 成反比。若令 $\pi r^2/kT = A$, 则有 $1/\bar{\lambda} = Ap$, 若又令 $AU_i = B$, 将以上关系代入式(3-40)便得到

$$\alpha = Ape^{-Bp/E} \quad (3-42)$$

上式可写成如下更普遍的形式:

$$\frac{\alpha}{p} = f_1\left(\frac{p}{E}\right) \quad (3-43)$$

以上公式完全为实验所证实,其中 α 可通过实验测定电流密度和电极间距离关系曲线而得到(见式(3-29))。

电离系数 γ 与电极表面的逸出功有关,因而和电极材料及其表面状态有关。对于一定的电极-气体系统, γ 也是 p/E 的函数

$$\gamma = f_2\left(\frac{p}{E}\right) \quad (3-44)$$

这是因为正离子和光子的能量同样取决于 p/E 值。但在下面击穿电压的估算中, γ 往往作为常数来处理,这是因为 γ 的变化对击穿电压的作用不灵敏的缘故。 γ 同样可根据电流密度和电极间距离关系的实验曲线决定。

④巴申(Paschen)定律 在汤逊击穿判据 $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ 式中,电离系数 α 和 γ ,在一定温度下,都是 p/E 的函数,可分别表示为 $\alpha/p = f_1(p/E)$, $\gamma = f_2(p/E)$ (见式(3-43)、式(3-44));对于均匀电场有: $E_s = U_s/d$, 其中 U_s 和 E_s 分别为均匀电场中气体的击穿电压和击穿强度。将以上关系代入击穿判据中,则可得

$$f_2\left(\frac{pd}{U_s}\right) [e^{f_1(\frac{U_s}{pd})} - 1] = 1 \quad (3-45)$$

由上式可见,均匀电场中气体的击穿电压 U_s 为

$$U_s = f(pd) \quad (3-46)$$

这就是著名的巴申定律。定律表明,在一定温度下,均匀电场中,气体的击穿电压 U_s 是气压 p 与气隙距离 d 乘积的函数。早在气体放电的碰撞电离理论建立以前,巴申就从气体放电

的大量实验中总结得到了这一规律。图 3-7 和图 3-8 示出了空气等几种气体 U_s 与 pd 关系的实验曲线和巴申定律估算结果的比较。

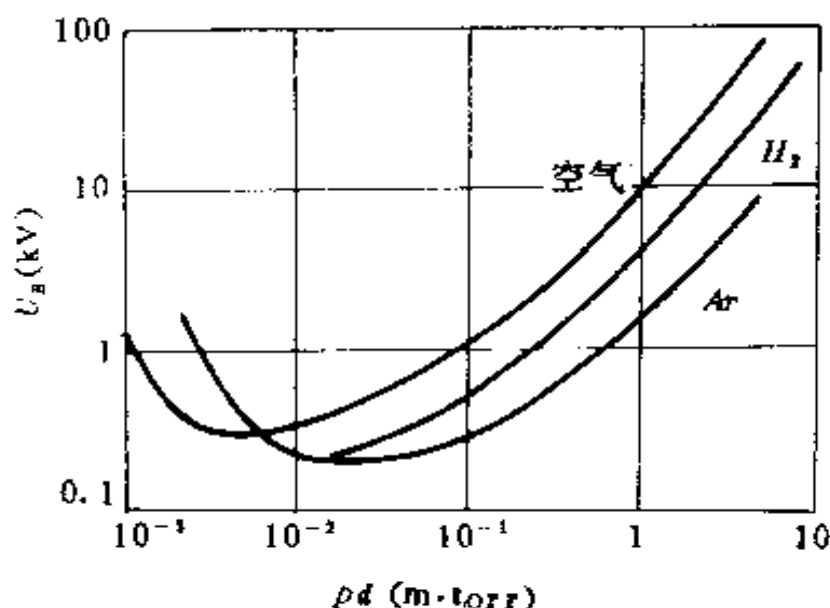


图 3-7^① 均匀电场中几种气体 U_s 与 pd 关系的实验曲线(20℃)

在工程上通常需要实际估算击穿电压值。若将式(3-42)汤逊电离系数 α 的关系式代入汤逊击穿判据中,并且在均匀电场中有

$$E_s = U_s/d \quad (3-47)$$

由此可以得到击穿电压 U_s 的解析式为

$$U_s = \frac{Bpd}{\ln \left[\frac{Apd}{\ln(1 + \frac{1}{\gamma})} \right]} \simeq \frac{Bpd}{\ln \left[\frac{Apd}{\ln \frac{1}{\gamma}} \right]} = U(pd) \quad (3-48)$$

① 坐标单位仍沿用 torr, 1 torr = 133.322 Pa

由式可见, γ 两次取对数, 这就导致 U_b 对 γ 的变化反应不灵敏, 因此 γ 可以近似取作常数。在一定温度下 A 和 B 又都是常数, 因此 U_b 只是 pd 的函数, 这就是巴申定律的解析式。

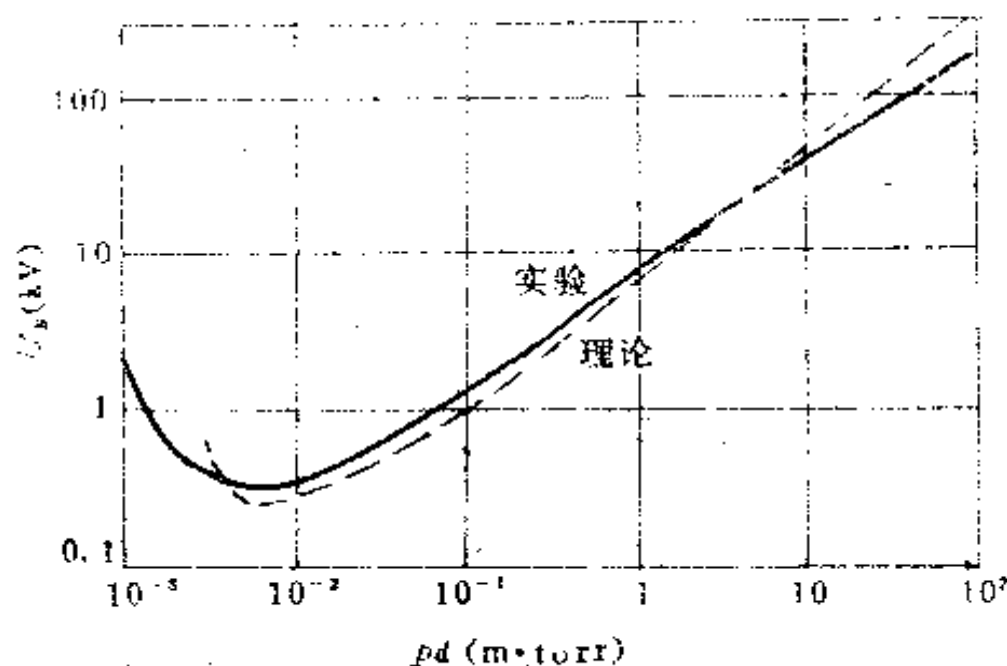


图 3-8^① 均匀电场中巴申定律与实验结果的比较

① 对于空气 20℃ 时, $A=10.95(\text{Pa} \cdot \text{m})^{-1}$, $B=2.74 \times 10^5 \text{V}/(\text{Pa} \cdot \text{m})$, 对铜电极 $\gamma=0.025$ 。将以上数值代入式(3-48)巴申定律计算而得的 U_b - pd 关系, 见图 3-8 虚线所示。由图可见, 理论曲线与实验曲线在一定的 pd 范围内相吻合。

由图 3-8 可见, 气体击穿电压 U_b 与 pd 关系曲线有一最小值。将式(3-48)对 (pd) 求导, 并使 $dU_b/d(pd)=0$, 便可从理论上求得最小击穿电压值 $U_{b\min}$, 相对应的 pd 记作 $(pd)_{\min}$, 所求结果如下二式所示:

① 坐标单位仍沿用 torr, 1 torr = 133.322 Pa

$$(pd)_{\min} = \frac{e \ln(1 + 1/\gamma)}{A} \quad (3-49)$$

$$(U_B)_{\min} = B(pd)_{\min} \quad (3-50)$$

在气体 U_B - pd 关系中,击穿电压 U_B 最小值可以这样来理解:设极间距离 d 不变,则 pd 的变化是由气压 p 的变化引起的。当 $pd > (pd)_{\min}$, 即气压 p 较高时,虽然电子穿过气隙与分子碰撞的次数较多,但电子的自由行程较短,积累的动能较小,于是引起电离的可能性降低,要维持一定的电离或达到击穿的程度,必须施加更高的电压,因此这时随着气压 p 的增大,即 (pd) 增大,击穿电压升高;当 $pd < (pd)_{\min}$ 时,即气压 p 较低时,虽然电子的自由行程较长,积累的动能较大,但电子在气隙中的碰撞次数减少,为此必须升高电压,使电子获得更大的动能,以提高碰撞引起电离的可能性,于是随着气压 p 的降低,即 (pd) 降低,击穿电压升高。

以上讨论表明,为了提高气隙的耐电强度,可以抽高真空或加大气压。这两种措施都是工程实践上经常采用的方法。

⑤ 汤逊气体放电理论的适用范围 由图 3-8 U_B - pd 曲线可见,在 $(pd)_{\min}$ 左端,当 pd 越来越小时,击穿电压实验值要比巴申定律估算结果小得多。这时,按巴申定律随 pd 减小并趋于零, U_B 增大并趋于无穷大。过小的 d 实际上是不采用的,因此 pd 很小就是 p 很小。但在气压极低或高真空的情况下,碰撞电离实际上几乎不可能发生,这时电子的自由行程远大于极间距离,因此按汤逊理论, U_B 应趋于无穷大。而实际上在强场作用下,阴极会出现强场发射而导致击穿。这表明在高真空下放电机制发生了变化。汤逊气体放电理论已不再适用,因此理论

与实际发生了偏离。

当 pd 很大(约几百帕·米(几米·托^①)时,汤逊理论与很多气体放电的实验现象不符。其主要表现可例举如下:在放电形式上,按汤逊理论,气体放电应在整个气隙中均匀连续发展,低气压下的辉光放电确实如此,放电区域占据整个电极空间,但在大气压下,出现的却往往是明亮的通道或放电;在击穿时间方面,也就是在气隙间施加击穿电压到气隙发光发生击穿的时间间隔,按汤逊理论,应是在气隙中 α 和 γ 电离过程发展到放电能够自持,这样击穿所需时间应不小于正离子穿过极间气隙所需要的时间,由正离子迁移率估算而得的击穿时间(约为 10^{-6} s)与低气压下比较一致,但比火花放电时间的实测值(约为 10^{-8} s 数量级)要大的多; γ 值,当 pd 值较小时,选择适当的 γ 值,按巴申定律估算的击穿电压和实验值比较一致,但是在 pd 值相当大时,如采用原 γ 值,则击穿电压的估算值与实验值偏离较大;阴极材料的影响,汤逊理论把放电发展到自持阶段与阴极上的 γ 过程联系在一起,实验表明,低气压下阴极材料对击穿电压有一定的影响,但大气压下气体的击穿电压与阴极情况无关。

实践表明,汤逊理论只适用于低气压、小气隙的情况。空气的 pd 适用范围大致为 $7 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ (5m·torr)左右。 pd 再大,则击穿机制发生了改变,汤逊理论就不再适用。

(2) 气体放电的流注理论

工程实践上经常遇到的是较高气压(大气压或大气压以上)、较大间隙的情况。流注理论弥补了汤逊理论的不足,很好

① 托(torr)为真空度单位,1 torr = 133.322 Pa

地解释了常压附近,较大间隙下的气体放电的现象。但到目前为止,流注理论对放电过程的分析主要还停留在定性阶段,定量的计算公式还待进一步的发展和完善。

流注理论仍以电子崩放电为基础,但放电从非自持到自持的转变,除了电子碰撞电离以外,它强调了在电子崩发展过程中所产生的空间光电离效应和空间电荷对电场的畸变作用。

实验表明,在大气压附近,比较大的极间间隙中的放电过程大致是:从电子崩开始,然后电子崩转化为所谓的流注,流注发展贯穿于两电极之间,形成导电通道,而导致气体击穿。其中流注的形成过程极为复杂,各书的说法也不完全一致,对此下面我们进行简要的介绍。

在电场中,由于外电离因素的作用,从阴极释放的电子,当外电场足够强时,在向阳极运动的过程中发生碰撞电离。由碰撞电离产生的电子数和正离子数 n 随阴极的距离 x 指数增加,形成电子崩,常称初电子崩(初崩)。由于电子的迁移速率比正离子大两个数量级,因此在电子崩发展过程中,相对于电子来说,正离子实际上几乎停留在其原来位置上,这样就形成了崩头集中着电子,其后直到尾部分布着正离子的球状圆锥体,这是电子崩特有的造型(见图 3-5)。由于正离子形成空间电荷,使间隙中的电场发生了变化,沿电子崩轴线上各处的电场将是宏观平均电场和空间电荷所产生电场的叠加,如图 3-9 所示。由图可见,这时崩头和崩尾的电场被加强了,尤其是崩头的电场加强得更多。而电子崩内部,在接近崩头处的电场却被削弱了,这是因为该处同时有正、负电荷存在的缘故。

在电子崩形成和发展过程中,往往还同时发生分子或离

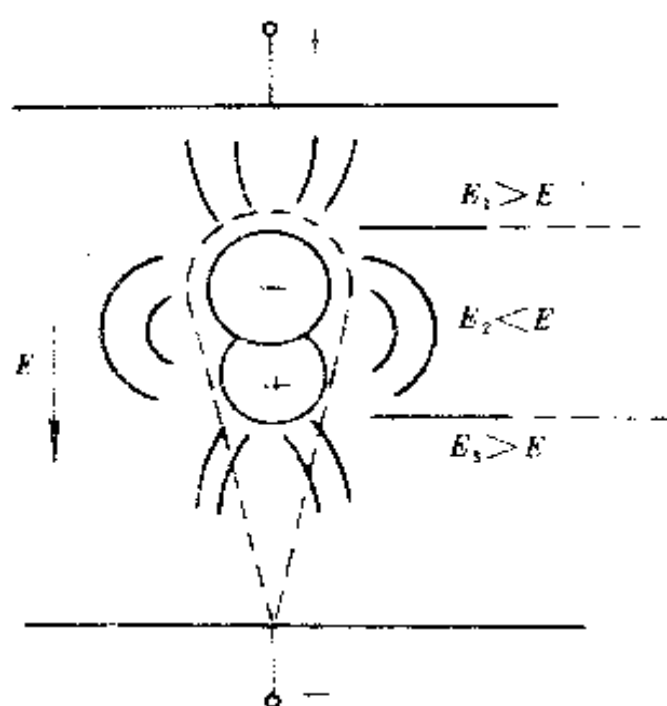


图 3-9 电子崩所形成的空间电荷对电场的影响过程中也要发射出光子。这些光子都可能引起光电离。

所有这些过程当外电场不很高时,都并不强烈,没有新的过程发生,放电处于非自持阶段。但如果外电场很高,则上述过程非常强烈,致使初崩发展成为流注,于是放电就转入自持。

流注放电有阳极流注和阴极流注之分。阳极流注放电大致可描述如下:当外加电压在最小击穿电压附近时,初崩要通过整个气隙长度达到阳极时,才能向周围发射出大量光子,所产生的正离子数才能使外电场发生较强的畸变,从而大大提高崩头和崩尾的电场,这些光子通过空间光电离所形成的光电子,在空间电荷大大加强的电场里,发生碰撞电离,形成新的电子崩,称为二次崩。二次崩的倍增作用沿初崩最强,因为

子的激发,当它们恢复到正常状态时要放出光子。由于电子崩的电离过程主要集中于头部,因此崩头的激发尤为强烈,放出的光子也更多。并且崩头和崩尾的高场强,也有利于激发。同时,电子崩内,靠近崩头部位正、负空间电荷区域内,电场很弱,正、负带电粒子浓度很大,有利于发生复合。在复合

在这个区域里,空间电荷电场和外施电场是相互叠加的。图 3-10(a)表示流注形成和发展的三个阶段:①二次崩头部电子

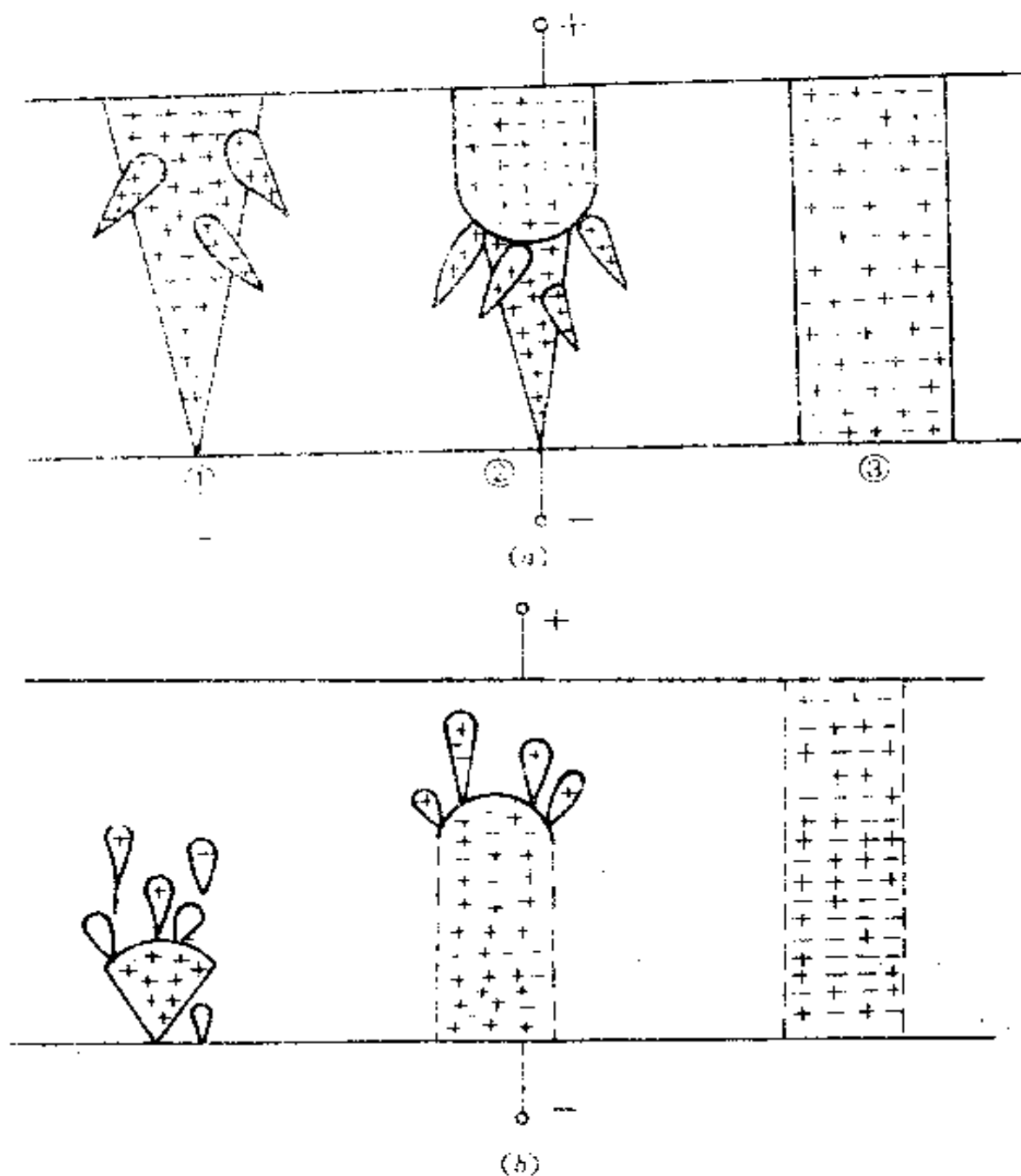


图 3-10 流注形成和发展示意图

(a)阳极流注;(b)阴极流注

被吸引进正空间电荷中去,与初崩汇合;②二次崩头部电子大部分吸附在分子上形成负离子;二次崩产生的正离子加强了主崩的正空间电荷,并使其向阴极方向延伸。大量的正、负带电粒子形成了等离子区。^① 等离子区具有良好的导电性,其间电场强度不高。这种等离子区称为流注。③二次崩继续产生和汇集,流注不断延长,最后贯穿两极,形成导线般的高导电通道,至此气隙击穿。由于上述流注是当初崩发展到阳极时才出现的,是从阳极开始向阴极发展,最后贯穿两极导致击穿的,因此称为阳极流注或正流注。

当外加电压比最小击穿电压高得多时,电子崩倍增的速度就快得多,这时初崩不需要经过整个间隙的距离,就可产生足够的正空间电荷和光子。在空间电荷大大加强的电场中,产生了光电子并形成二次崩。二次崩与初崩汇合,形成正、负离子混合的流注。如图 3-10(b)所示。流注迅速地向阳极推进,直到贯穿两极,导致击穿。这种从阴极推向阳极的流注称为阴极流注或负流注。应该指出,火花放电、电弧放电的通道就是流注。

由以上讨论可见,流注一旦形成,放电就进入了新的阶段。放电可以由本身产生的空间光电离而从非自持转入自持。因此在流注理论中,从初电子崩转变为流注的条件就是从非自持放电转变为自持放电的条件。对于均匀电场来说,放电转入自持后,气隙就被击穿了。因此,从初崩转变为流注的条件

^① 等离子区是多种粒子存在的空间。其中带电的粒子有正离子、负离子和电子;不带电的粒子有分子、受激分子等。由于正负带电粒子的浓度几乎相等,因此有等离子区之称。

也就是均匀电场中气体击穿的条件。

总结流柱形成过程,这个转变条件就是初崩必须达到足够的电离程度,以致能够聚积起足够数量的空间电荷,在周围形成足够强的电场,释放出足够数量的光子,形成足够的光电子和二次崩,并转为流注。这表明,流注的形成直接取决于初崩头部的电荷。其电量接近电子崩中全部的电荷。因此,自持放电的条件或均匀电场中击穿的条件就是电子崩的电荷达到一定数值,即

$$e^{ad} = \text{常数} \quad (3-51)$$

经验性的研究表明, ad 值达到 $18 \sim 20$ 时,就达到了形成流注的条件。

若将汤逊理论的电离系数 γ 改为表示空间光电离系数 s ,则自持放电的条件也可写为

$$s(e^{ad} - 1) = 1 \text{ 或 } ad \simeq \ln(1/s) \quad (3-52)$$

应该注意,这只是与低气压下自持放电条件形式上的一致。系数 s 与 γ 不仅物理意义完全不同,并且数值上也相差很大,例如,空气在大气压下 $ad \simeq \ln(1/s) \simeq 20$,但在低气压下 γ 值为 0.025 , $ad \simeq \ln(1/\gamma) \simeq 4$ 。

流注理论可以比较好地解释常压附近较大气隙下的气体放电现象。按照流注理论的观点,气隙的击穿取决于空间光电离和电子崩的产生与汇集,因此放电发展速度很快,击穿时间的数量级与电子穿过气隙的时间相同,并且击穿电压不受阴极材料的影响。流柱的产生、发展直至贯穿两极,形成导线般高导电通道,至此导致击穿,因此观察到了明亮的放电通道。

5. 稍不均匀电场中的气体放电和击穿

实验表明,稍不均匀电场的击穿过程与均匀电场相似,击

穿前气隙中看不到放电迹象,流经气隙的放电电流极小;当电压升高,放电达到自持时,电子碰撞电离系数 α 在整个间隙中都已达到相当数值,初始电子崩经过整个间隙后形成阳极流注,流注发展贯穿整个气隙,导致击穿。在这种情况下,自持放电条件就是击穿条件。所不同的是稍不均匀电场中电场强度不是处处相等。因此电离系数 α 是空间坐标的函数。这样式(3-37)自持放电条件变为积分形式

$$\int_0^d \alpha dx \simeq \ln \frac{1}{\gamma} \simeq 20 \quad (3-53)$$

6. 极不均匀电场中的气体放电特性

工程上经常遇到的是不均匀电场,并且往往是气隙很大的极不均匀电场。针-板间隙电场、针-针间隙电场是典型的极不均匀电场(见图 3-1)。其中针-板间隙电场非常适合于获得局部高场强,并使空间电荷密集在局部区域内,因此通常用来研究极不均匀电场中局部放电机理。

极不均匀电场放电机理与均匀电场基本相同,仍然是以汤逊碰撞电离理论或流注理论为基础。但击穿过程与均匀电场不同,具有局部放电的特点,并且气隙放电电压具有极性效应。

(1) 电晕放电

电晕放电是一种局部放电。在不均匀电场中,当气隙电压还明显低于击穿电压时,在曲率半径小的电极或导体周围可以观察到淡紫色的晕光并嘶嘶作响,这时从外电路可以测量出脉冲电流,这种现象称为电晕放电或电晕。通常把刚出现电晕放电的电压称为电晕起始电压。电晕是在不均匀电场中经常可以看到的一种局部放电现象。

不均匀电场中,在紧贴小曲率半径电极或导体周围,电场强度最高。如果气隙中电场的不均匀程度很大,在电场最高的小区域中,电子碰撞电离系数 α 已达到放电可以自持的数值,而其它大部分区域中电场仍相当低,其 α 值很小,几乎可以略去不计。于是就在小曲率半径电极或导体周围出现局部的自持放电,这就是电晕放电。电晕起始电压就是维持电晕的自持放电电压。在放电区域中,分子的电离、带电粒子的复合以及分子、原子从激发状态恢复到正常状态,使得电晕放电过程伴随着光、声、热等效应。

在电晕放电过程中产生的高频脉冲电流,可用空间电荷的作用来解释。下面以针-板气隙电场,负针极情况为例来说明。当外加电压达到一定数值时,针极附近电离增强,电离产生的正离子向针极运动,由于正离子的迁移速度很慢,因此在针极周围正离子积聚,形成正空间电荷;电离产生的电子则向正极板运动。由于离开针极附近区域,电场很快减弱,致使电子迁移速度迅速降低,并大部分与分子发生附着,生成负离子。负离子的迁移率更低,于是就在针极正空间电荷的外围积聚,形成负空间电荷。负空间电荷聚积到一定程度,严重地削弱了针极附近的电场,致使电离中止。电离中止后,正负空间电荷继续迁移。由于负空间电荷的疏散,针极附近电场又重新增强,电离又再次发生。随着电离的不断发生与中断,就造成了放电的脉冲现象。

电晕放电现象有不同的阶段,如图 3-11 所示,当电压很低时,放电电流很小,电流波形无规则;电压增加时,观测到比较显著的脉冲电流,并且有较好的重复脉冲波形,当外加电压继续增加时,则脉冲频率上升,虽然电流脉冲幅值不变,但波

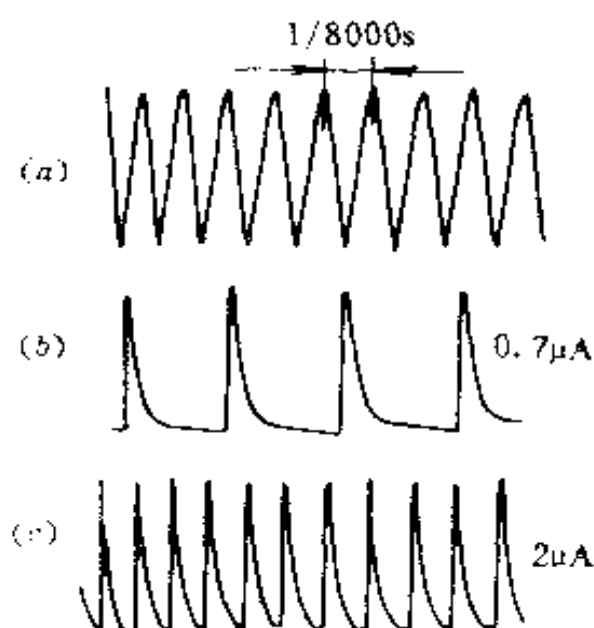


图 3-11 尖极为负时的电晕电流波形
(a)时间标度;(b)、(c)平均电流为
 $0.7\mu\text{A}$ 及 $2\mu\text{A}$ 时的电晕电流波形

形密集,平均电流增大,这是由于当外加电压增加时,负空间电荷可以更快地疏散开去,致使脉冲频率上升;当外加电压再升高时,脉冲电流会在某电压值时突然消失,这时电晕转入持续阶段。这个阶段可解释为:当电压再升高时,电子迅速离开针极,在离针极更远的区域才形成负空间电荷,这就不足以使电离中止,因此脉冲现象消失,电晕变为稳定。

当针极为正时,电晕过程

与上述情况相似,在针极周围形成的空间电荷削弱了附近的电场,使放电中止。当正空间电荷疏散后,放电再度发生,因此形成放电的脉冲现象。

在发生电晕放电后,如再继续升高电压,则电晕层逐渐扩大,然后出现许多明亮的细火花通道,但火花并未延伸到对面电极,这种放电称为刷状放电,刷状放电是个别流注强烈发展引起的,因而会造成强烈的电流脉冲。由于强烈流注的形成带有统计性,表现为流注的产生和熄灭带有随机性,因而产生没有规则的电流脉冲;如再进一步升高电压,火花越来越长,最后导致整个间隙的击穿。当电流功率不高时,放电电流受到限制,转入火花放电;当电源功率足够高时,转入电弧放电。火花放电、电弧放电都是通道式放电,其放电通道就是流注。

应该指出,电晕放电还产生电的和化学的各种效应。电晕放电产生高频脉冲、幅射高频电磁波,造成电磁波干扰,尤其是工频电压作用下的电晕,由于每半周内都有着起始和熄灭阶段,幅射出较强的电磁波;在电晕放电过程中,伴随着光、声、热等效应带来能量损耗。对高压输电线路来说,因其延伸范围广,导线电晕带来的电磁波干扰和线路能量损耗是比较严重的。电晕放电过程中还有化学效应,在空气中生成 O_3 (臭氧), NO 和 NO_2 等放电产物。 O_3 是强氧化剂,使金属和有机绝缘材料氧化; NO 、 NO_2 与空气中水份化合生成硝酸,有强烈的腐蚀作用。此外,放电时所产生的电子和离子轰击以及光辐射等,会使电介质材料发生化学变化和老化变质。但电晕放电也是可以利用的,如电晕放电除尘等。

以上讨论表明,不均匀电场放电过程与均匀电场有着明显的差别。在均匀电场和稍不均匀电场中,放电一旦达到自持,必然会导致整个气隙的立即击穿,气隙中在击穿前看不到放电现象,气体自持放电条件就是击穿条件,自持放电电压就是击穿电压。但当电场不均匀程度增加,极间电压明显低于击穿电压时,在气体击穿以前就出现了局部的电晕放电。由此可见,如从放电观点来看,电场的均匀程度可以按照是否能维持电晕放电来划分:如果电场不均匀到可以维持电晕放电的程度,就是极不均匀电场,否则就是稍不均匀电场。如果用电场不均匀系数 $f = E_{\max}/E_{\min}$ 表示电场的均匀程度,则按照上述放电特点,当 $f < 2$ 时,仍是稍不均匀电场,而当 $f > 4$ 时,则极不均匀电场的放电特点就明显地表现出来了。

(2) 极性效应

在极不均匀电场中,气体放电电压还具有明显的极性效

应。实验表明,在直流电压作用下,针-板气隙的击穿电压,当针极为负极性时比针极为正极性时要高(见图 3-12)。

在不对称的极不均匀电场中,气隙放电电压与电极极性有关,这一现象称为极性效应。

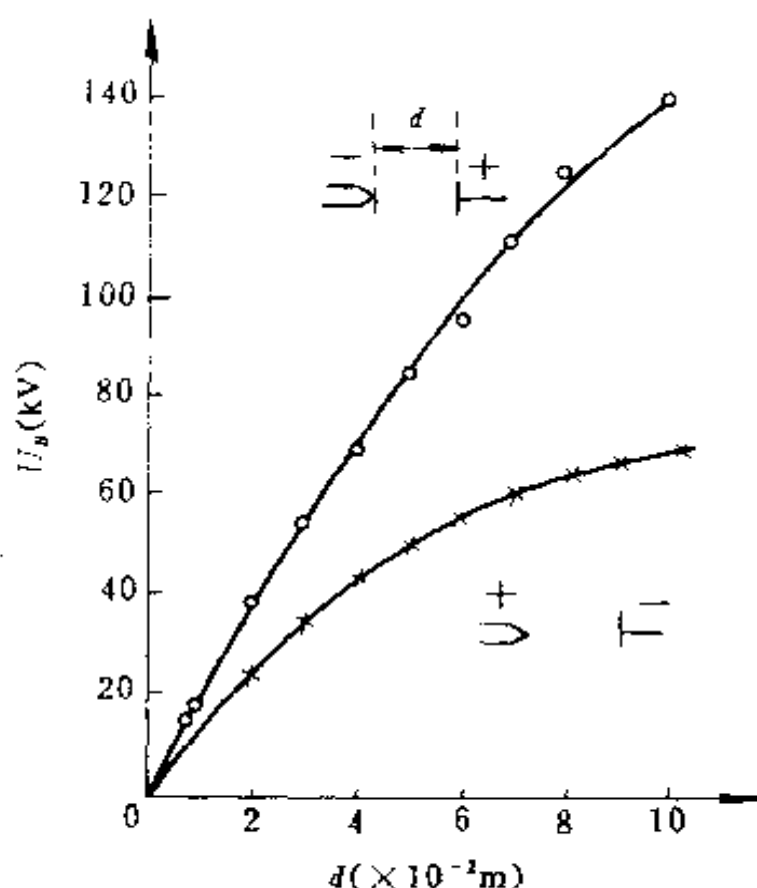


图 3-12 针-板电场、针-针电场中空气直流击穿电压与极间距离的关系

在针-板气隙中,在电晕放电起始以前,即在放电的非自持阶段,在针极附近已有相当强烈的电离过程。电离放电总是先从针极附近电场强度大的区域开始。在该区域,由电子碰撞电离产生的正离子,往往聚积在针极附近形成正空间电荷。当

针极的极性不同时,正空间电荷所起的作用也不同,因此出现极性效应。当针极为正极性时,正空间电荷削弱了针极附近强场区的电场,而略为加强了正空间电荷与负极板间的电场(见

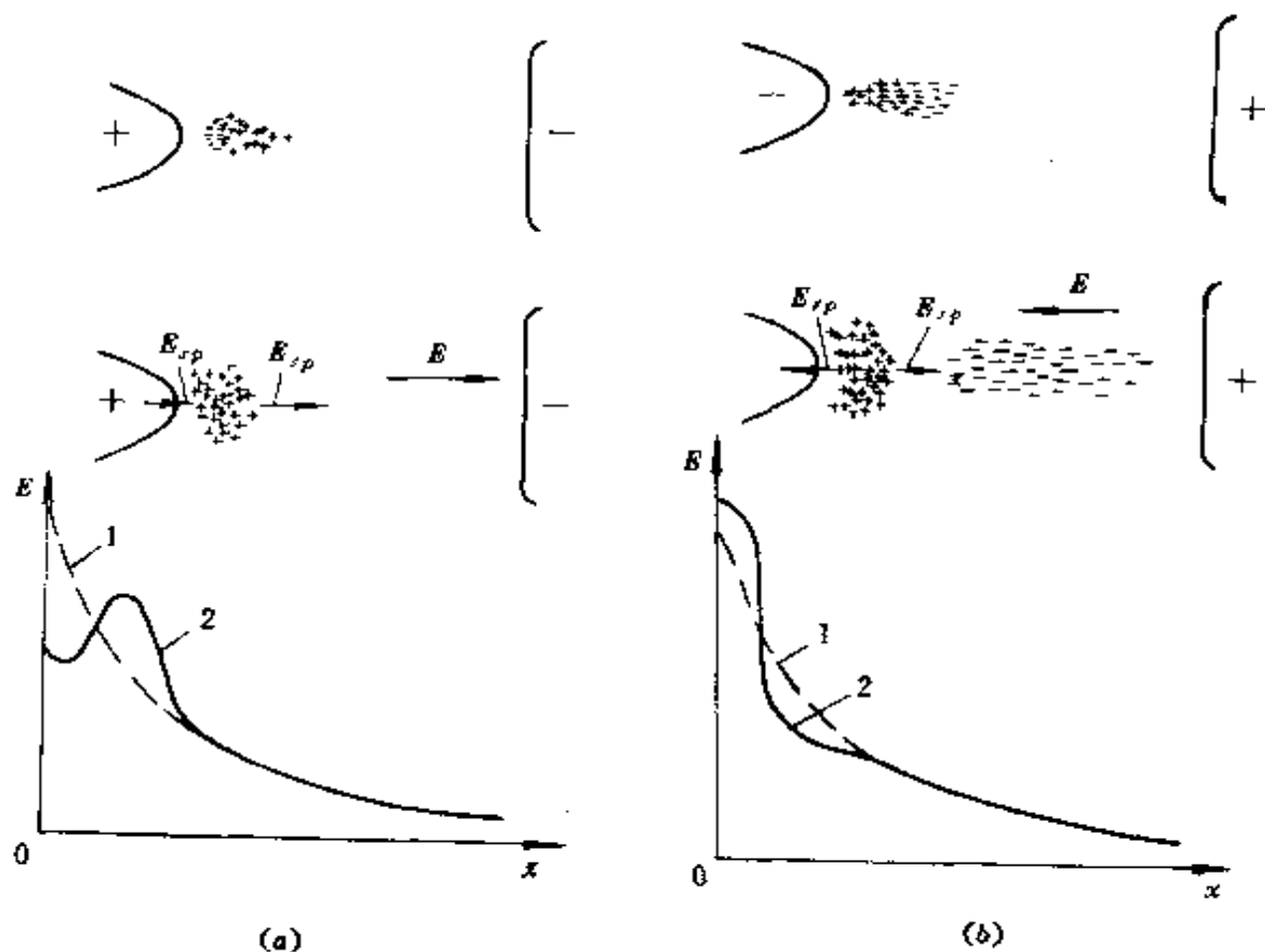


图 3-13 (a) 针-板气隙中针极为正时非自持放电阶段空间电荷对外电场的畸变作用示意图;

(b) 针-板气隙中针极为负时非自持放电阶段空间电荷对外电场的畸变作用示意图

E —外电场 E_{sp} —空间电荷电场; 曲线 1—外电场
曲线 2—空间电荷畸变后的电场

图 3-13(a)),这样就使针极附近电晕放电难以形成;当针极为负极性时,情况正相反,在针极附近聚积的正空间电荷,使针极附近强场区的电场更加增强(见图 3-13(b))。因此放电容易达到自持,形成电晕。实验表明,在针-板气隙中,针极为负时,电晕起始电压略低于针极为正时的情况。以上分析说明了这个实验结果。

转入电晕放电后,若电压进一步升高,由于针极附近电离过程强烈而形成流注。当针极极性不同时,放电的发展情况也不相同。当针极为正时针极附近的流注等离子体头部具有正电荷,流注头部的正电荷降低了等离子体内部的电场,加强了流注头部的电场,因此使流注头部形成新的电子崩。电子崩产生的电子被吸入流注头部的正电荷区,加强并延长了流注通道;电子崩产生的正离子几乎留在原处,形成流注头部的正电荷,这就使强场区更向前移动,好象针尖向前移动一样,因而气隙的击穿电压较低,以上情况如图 3-14(a)所示。当针极为负极性时,虽然容易形成电晕,但针极附近形成流注后,流注却不易向前发展,这是由于针极附近的电场很强,产生大量的电子崩,汇入围绕针极的正空间电荷中去,造成扩散分布的等离子体层(见图 3-14(b))。围绕针极的扩散,等离子体层相当于增大了针极的曲率半径,因此其前沿电场受到削弱。要使流注向极板推进,必须加更高的电压,以使流注前沿电场足以产生大量二次崩。这些二次崩汇集起来,使流注向阳极推进。由以上讨论可见,在负针极的情况下,只有加高电压,才能使流注向前发展,最后导致击穿。以上分析说明了针-板气隙击穿电压,负针极时比正针极时要高的实验结果。

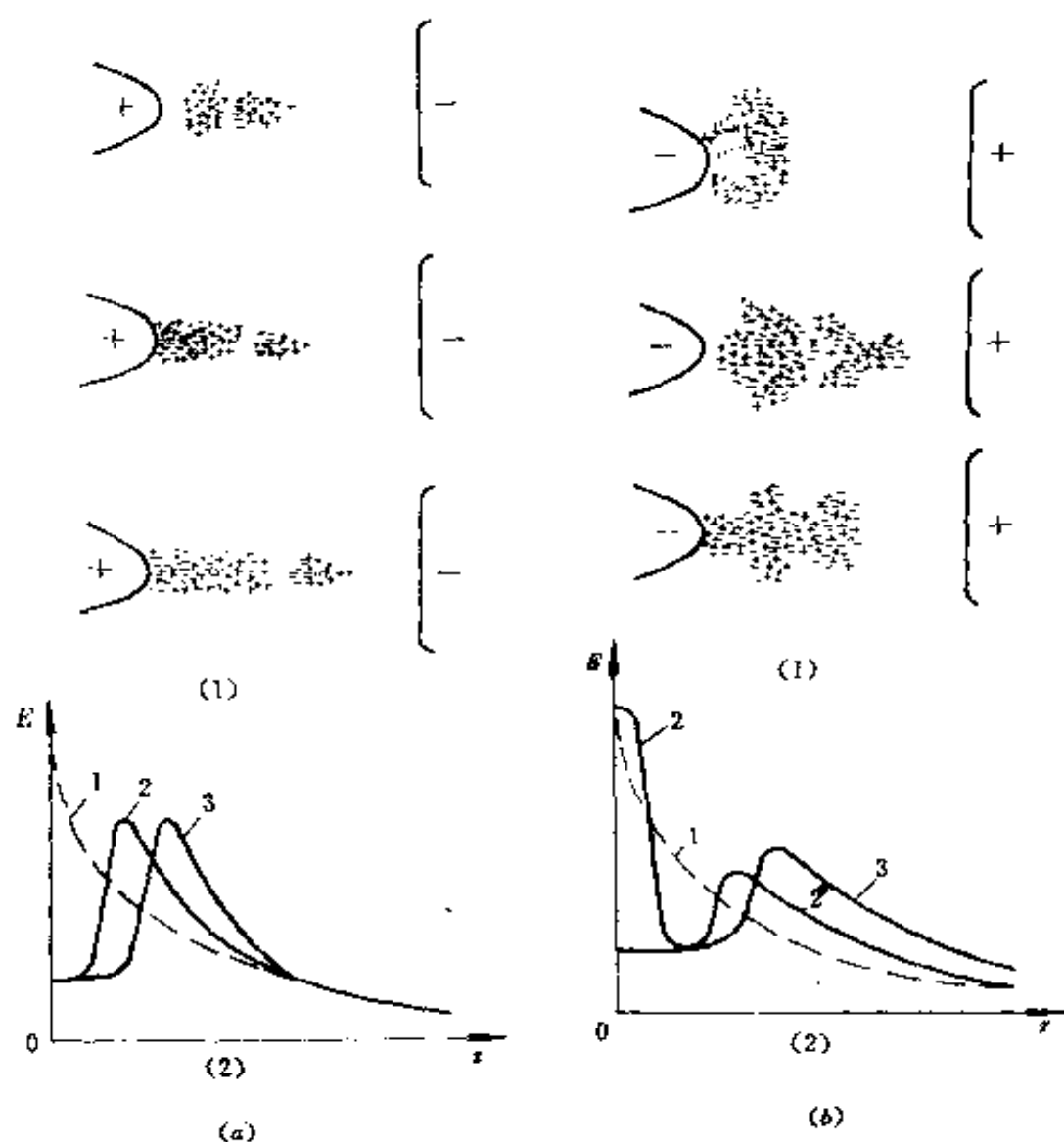


图 3-14 (a) (1)正针极-负板极气隙中正流注的形成和发展示意图
(2)气隙中电场分布曲线, 1—外电场分布曲线
2、3—流注和空间电荷作用下的电场分布曲线;
(b) (1)负针极-正板极气隙中负流注形成和发展示意图
(2)气隙中电场分布曲线, 1—外电场分布曲线
2、3—流注和空间电荷作用下的电场分布曲线

§ 3.3 液体电介质的电导和击穿

在液体电介质中,矿物油如变压器油、电容器油、电缆油等是广泛使用的液体绝缘材料。此外,某些植物油如蓖麻子油、桐油及合成的酯类油也常有使用。高温下,则经常使用硅油,氟化烃油类等。液体电介质主要用于高压电容器、变压器和电缆的浸渍和灌注,并用来制作涂覆材料。

液体电介质的电导和击穿是个相当复杂的过程,影响因素很多,几十年来很多科学家进行了大量的工作,有关理论正在不断完善和发展。本节将主要从工程实际的角度介绍实验结果、讨论影响因素,并对此进行适当的理论解释。

1. 液体电介质的电导

液体电介质在纯净的情况下,电阻率很高,约在 10^{14} — $10^{16}\Omega \cdot m$ 。工程液体电介质由于杂质的存在,其电阻率通常较低,约在 10^9 — $10^{13}\Omega \cdot m$ 范围。极性液体电介质的电阻率通常较非极性电介质的为低。表 3-1 列出了某些液体电介质的电导率和介电常数值。

图 3-15 给出了实验所得液体电介质的电流与电场强度的关系曲线。由图可见,在弱场区电流随电场的增加大致呈线性增加,符合欧姆定律;在强场区电流随电场的增加接近于呈指数形式增加;在中场区则没有明显的电流饱和现象。这表明,液体与气体电介质 $j-E$ 曲线相接近,而主要区别是在中场区没有明显的电流饱和现象。其原因可解释为:与气体相比,液体的密度大,离子的迁移率小,并且在液体中离子相遇的机会多,复合的几率大。这些因素都是使离子不易全部到达电极

形成电流的原因。于是在中场区,随着电场强度的升高,电流仍有所增加。这样,就没有明显的饱和电流区了。

表 3-1 液体电介质的电导率和介电常数

液体种类	液体名称	温度 (℃)	介电常数 ϵ_r	电导率 γ (S/m)	纯净程度
弱极性	变压器油	80	2.2	0.5×10^{-14}	未净化的
	变压器油	80	2.1	2×10^{-17}	净化的
	变压器油	80	2.1	0.5×10^{-17}	两次净化的
	变压器油	80	2.1	10^{-20}	高度净化的
极性	三氯联苯	80	5.5	10^{-13}	工程上应用
	蓖麻油	20	4.5	10^{-13}	工程上应用
强极性	水	20	81	10^{-8}	高度净化的
	乙醇	20	25.7	10^{-10}	净化的

液体电介质中的载流子主要是离子和带电胶粒。因此液体的电导主要有离子电导和电泳电导(胶粒电导),这两种电导遵循着不同的规律。下面分别进行讨论。

(1) 液体电介质中的离子电导

液体电介质中的离子来源于本征离子和杂质离子。

组成液体的分子本身解离而产生的离子称为本征离子,通常主要是强极性的液体,如有机酸、醇、酚等才发生较为明显的解离。液体分子的解离主要是由热解离和外电离因素:紫外光、宇宙射线等天然辐射作用而产生。但这些解离极其微

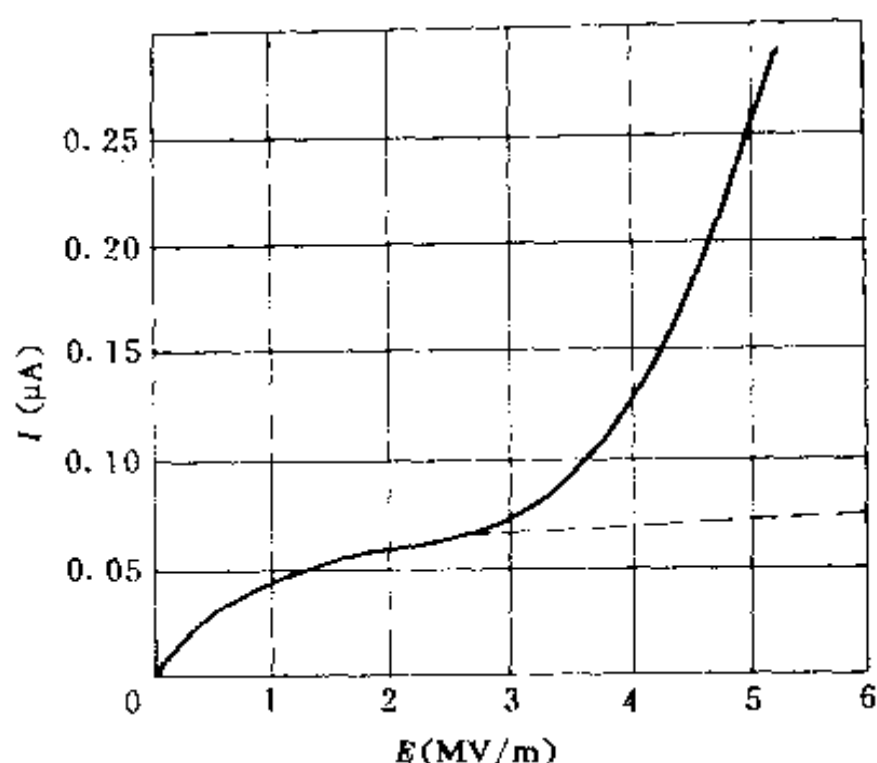


图 3-15 液体电介质电流与电场强度关系曲线(高纯度硝基苯)

弱。对漏导的影响很小。而杂质离子则是液体电介质中离子的主要来源。

液体电介质中的离子电导与液体特有的聚集状态有密切的关系,也即与液体的结构和温度等外界因素有密切的关系。我们知道,液体是介于气体和晶体之间的一种物质状态。它具有大的凝聚力和小的压缩性,处于凝聚状态。这标志着与气体相比,液体分子间有强烈的相互作用力,分子间的距离接近于固体,但液体具有流动性,没有固定的形状,这表明,液体分子间的作用力比晶体小,不足以阻止分子间的相对滑移。液体的这种特有的聚集状态是与其结构分不开的。大家知道,物体在气态时,分子完全处于混乱状态,一般需要用统计的方法予以描述;而在晶体中,原子、分子或离子有规则地排列在晶体所

占据的整个空间,形成远程有序。液体的结构则介于完全无序和完全有序之间。通过 x 射线研究表明,液体中分子在极小的范围(1—3nm)内是作规则排列的,这就是近程有序。由此可对液体结构作如下描述:某处的一些分子,由于分子间相互强烈的作用,在短暂的时间内束缚在一起形成有序结构,其间分子在它的平衡位置上作热振动,但由于分子热运动的涨落,在某一瞬时分子热振动能量足够大时,分子就发生了迁移,这就使原来的有序结构被破坏,而在邻近的另一处又形成了短暂的近程有序结构。于是,在液体中充满着无数个存在时间短暂的近程有序结构。因此液体中的分子一方面不时地被固定在某一平衡位置上,另一方面又不时地发生混乱迁移,因此液体的结构是不稳定的。而液体中离子所处的状态与分子完全相似。

在近程有序结构中,液体分子由一个平衡位置迁移到另一平衡位置时,必须克服相互作用势垒的阻碍,但是它们向各个方向迁移的几率相同。液体中离子的状况也是如此。但是在加上电场以后,情况就发生了变化。在电场方向产生了定向迁移,形成漏导电流。

①液体电介质中离子的迁移率 设离子在液体中迁移时所需克服的势垒高度为 U ,液体中离子在加电场前后的势能曲线如图 3-16 所示,它与图 2-11 晶体中弱束缚离子的势能曲线完全相似。在加上电场后,离子沿着电场方向产生定向迁移与离子弛豫极化的情况也是类似的。但不同的是液体中的离子是载流子,不是束缚离子,没有晶体中高势垒的束缚,能够在两电极之间形成贯穿电导。也正是因为这个原因,过剩迁移的载流子不再影响反电场方向的扩散。在这种情况下,在单

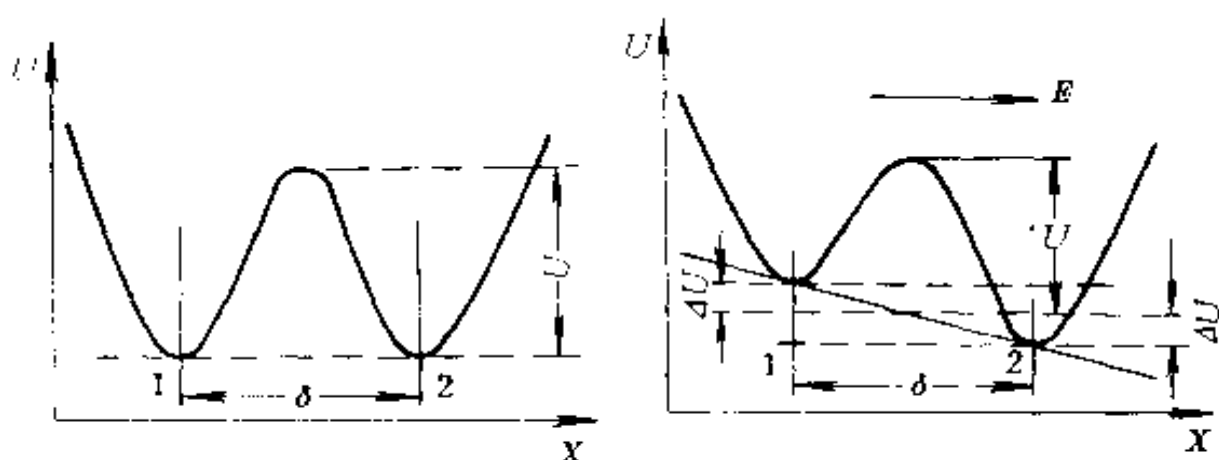


图 3-16 液体电介质中离子势能曲线

(a) 未加电场, (b) 沿着 x 轴正向加上电场

单位时间单位体积内, 沿着电场方向迁移的载流子数 Δn 为

$$\Delta n = \frac{n}{6} \nu [e^{-(U-\Delta U)/kT} - e^{-(U+\Delta U)/kT}] \quad (3-54)$$

其中, n 为单位体积中的离子数, ν 为离子在平衡位置(势阱)上的振动频率, $\Delta U = q\delta E/2$ 为外加电场 E 在距离 $\delta/2$ 上所造成的势能变化, q 是离子的电量, δ 则为离子每一次迁移的平均迁移距离。在弱电场下, 即 $\Delta U \ll kT$ 时, 有

$$e^{\pm \Delta U/kT} \simeq 1 \pm \Delta U/kT$$

因此可得 Δn 为

$$\Delta n \simeq \frac{nq\delta\nu}{6kT} e^{-U/kT} E \quad (3-55)$$

于是可得每一个离子在电场方向的宏观平均漂移速率 v 为

$$v = \frac{\delta \Delta n}{n} \simeq \frac{q\delta^2\nu}{6kT} e^{-U/kT} E \quad (3-56)$$

由此我们就求得了液体介质中离子的迁移率 μ 为

$$\mu = \frac{v}{E} \simeq \frac{q\delta^2\nu}{6kT} e^{-U/kT} \quad (3-57)$$

通常离子的迁移率约为 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 。各种不同的离子,它们迁移时所需克服的势垒 U 是不同的。一般本征离子的势垒大于杂质离子的势垒。测量不同温度下离子的迁移率可求得势垒 U 。

②液体电介质的离子电导率及其与温度的关系 由式(3-7)已知电介质的电导率 $\gamma = qn\mu$,将式(3-57)代入其中,就可以求得液体介质的离子电导率 γ 为

$$\gamma = \frac{nq^2\delta^2}{6kT} \gamma e^{-U/kT} \quad (3-58)$$

由上式可见,离子电导率与温度有密切的关系,但温度变化时,指数部分引起的变化将远比分母部分引起的变化要大得多。为了简化起见,把 $nq^2\delta^2/6kT$ 近似地看成是与温度无关的常数,以 A 表示,这样式(3-58)即可简化为

$$\gamma = Ae^{-B/T} \quad (3-59)$$

其中 $B \equiv U/k$,对于一定的离子 B 为常数。式(3-59)表明:液体介质的离子电导率与温度呈指数关系。当温度升高时,电导率呈指数式迅速增加,反之则很快降低。

在工程实际中,往往习惯于采用摄氏温标,以 t 表示。这时式(3-59)变为

$$\gamma = Ae^{-\frac{B}{T}} = Ae^{-\frac{B}{273+t}} = Ae^{-\frac{B(273-t)}{273-t^2}} \quad (3-60)$$

当温度不高时, $t^2 \ll 273^2$,因此上式近似为

$$\gamma \simeq Ae^{-\frac{B(273-t)}{273^2}} = Ae^{-\frac{B}{273} + \frac{B}{273^2}t} \quad (3-61)$$

可表示为

$$\gamma = Ce^{at} \quad (3-62)$$

其中 $C \equiv Ae^{-B/273}$, $a \equiv B/273^2$ 。当 $t=0^\circ\text{C}$ 时,则有

$$\gamma_0 = C \quad (3-63)$$

即 C 为摄氏 0°C 时的电导率 γ_0 。由此式(3-62)可表示为

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\alpha} \quad (3-64)$$

若采用电阻率 ρ 表示则有

$$\rho = \rho_0 e^{-\alpha} \quad (3-65)$$

其中 $\rho_0 = 1/\gamma_0$ 是摄氏 0°C 时的电阻率。

前面已经指出,本征离子的迁移势垒 U 比杂质离子的大得多,并且这两类离子的热振动频率 ν 等有关参数也不相同,因此当离子电导由本征离子和杂质离子共同形成时,则(3-59)可以表示为

$$\gamma = A_1 e^{-B_1/T} + A_2 e^{-B_2/T} \quad (3-66)$$

式中 A_1, B_1 和 A_2, B_2 分别为本征离子电导和杂质离子电导的有关常数。对于纯净程度不是很高的工程液体电介质来说,杂质离子的电导往往占主导地位,本征离子的电导常常被淹没。

式(3-59)与实际液体电介质的电导率温度特性实验结果相吻合。

(2) 电泳电导

工程液体电介质中往往不可避免地含有尘埃、气泡、水份、液滴以及固体杂质等颗粒。尺寸较大的杂质颗粒是可以用过滤,吸附等净化方法去除的。但对线度在 $1-100\text{nm}$ 范围内的颗粒则难以去除,它们悬浮分散在液体介质中成为胶粒。此外,液体电介质在运行和贮存过程中也会因氧化、受潮和受热等产生化学变化,生成有机酸和腊状物体等。为了改善液体电介质的某些化学和物理性能,如增加粘度、提高抗氧化性、延缓老化等,常常在液体电介质中加入一定量的树脂、抗氧剂、防老剂等添加剂。添加的物体和生成的杂质大部分以溶解或沉淀状态存在,但也有极少一部分以胶粒状态分散在液体介

质中。

当对液体介质施加电场以后,胶粒沿着电场方向漂移,形成电流,称为电泳电导或胶粒电导,这是一种电动现象。这表明,胶粒是带电的。

胶粒上的电荷主要来自以下几个方面:有些胶粒本身含有可解离的基团,如羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)等,当这些基团解离后,胶粒带电;有些杂质如纤维、油珠等本身并不带电,但可能吸附液体介质中的杂质离子或本征离子而带电;胶粒在液体介质中的热运动产生相当于胶粒与介质间的摩擦,正如毛皮摩擦玻璃棒生电一样,当胶粒与液体介质对电子的亲合力不同时,在碰撞过程中电子就可能在胶粒与介质之间发生转移,使胶粒带电。Cohen 提出的一个经验规则是:在两个非导体组成的分散体系中,介电系数大的一相失去电子带正电,另一相则获得电子带负电。例如玻璃($\epsilon_r = 5-6$)在水($\epsilon_r = 81$)和丙酮($\epsilon_r = 21$)中带负电,但在苯($\epsilon_r = 2$)中则带正电。

下面我们将讨论胶粒在电场中的迁移率,从而求出电泳电导的电导率。一般来说液体电介质是电中性的。胶粒是带电粒子,因此必然有与胶粒所带电荷数量相等、符号相反的异号离子存在。胶粒上的电荷与周围液体中的异号离子构成双电层。这里我们用如图 3-17 所示的扩散的双电层模型来描述双电层的结构。图中带有正电荷的表面表示某一带电的胶粒表面,构成双电层的一端;其周围相距 δ 距离内扩散分布的负离子构成双电层的另一端。相对于胶粒表面由近及远,负离子的浓度由大到小,直到与介质中离子浓度相同。负离子的这种扩散分布,是由于受到两个相反的作用造成的:静电引力使负离子接近于胶粒表面,而热运动使负离子扩散,趋向于在介质

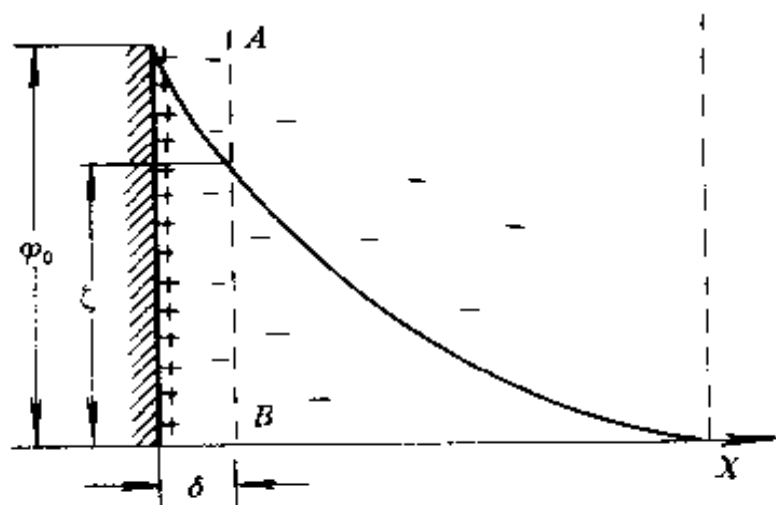


图 3-17 扩散的双电层模型

中均匀分布。

带电胶粒的表面与液体内部的电位差称为胶粒的表面电势,以 φ_0 表示。而在液体介质中胶粒表面总是结合着一层溶剂化层,当胶粒运动时,溶剂化层与它一起运动。这样固液两相发生相对运动的边界并不在胶粒的表面,而是在离开表面某个 δ 距离的液体内部。因此在电动现象中起作用的将不是胶粒的表面电势,而是胶粒的溶剂化层与液体内部的电位差,它称为电动电势或 ζ 电势。图 3-17 中 AB 即为溶剂化层的切面。

没有溶剂化层附着的胶粒是球形的,半径为 r ,带电量为 q ,在电场 E 作用下,胶粒所受的电场力 F 为

$$F = qE \quad (3-67)$$

在稳定情况下,胶粒以恒定的速度 v 沿着电场方向迁移。这表明,胶粒所受的电场力为液体的摩擦力 f 所平衡,即 $F = -f$ 。根据粘性流动的斯托克斯定律:一个半径为 r 的小球,以恒速 v 通过粘度系数为 η 的液体时,作用在小球上的阻力 f 为

$$f = -6\pi\eta rv \quad (3-68)$$

由 $F = -f$, 可以求得胶粒在电场中的迁移速度 v 等于

$$v = \frac{q}{6\pi\eta r} E \quad (3-69)$$

将上式与式(3-2) $v = \mu E$ 比较可得胶粒的迁移率 μ 为

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (3-70)$$

由上式可见, 要求得迁移率 μ , 还需求出胶粒的带电量 q 。若把胶粒表面看成是一个同心球面电容器中的内球面, 外球面则是器皿、地面等物体, 其球径为 R 。由于它们离球心甚远, 即外球半径 R 很大。于是按照同心球面电容器电容量公式可得胶粒的电容量 C 为

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \frac{1}{1/r - 1/R} \simeq 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \quad (3-71)$$

式中 ϵ_r 为液体电介质的介电常数。由此可以得到胶粒的电荷量 q 为

$$q = CU = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r \xi \quad (3-72)$$

式中 U 为电压, ξ 则为电动电势。将上式代入式(3-70), 即得

$$\mu = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r \xi}{3\eta} \quad (3-73)$$

因此电泳电导率 γ 为

$$\gamma = nq\mu = \frac{8\pi n\epsilon_0^2\epsilon_r^2 r \xi^2}{3} \frac{1}{\eta} = b \frac{1}{\eta} \quad (3-74)$$

其中 n 为胶粒的浓度, $b \equiv 8\pi n\epsilon_0^2\epsilon_r^2 r \xi^2/3$ 。对于一定的液体介质-胶粒系统, 可以把 b 近似看成是与温度无关的常数。因此上式表明, 电泳电导率 γ 与液体的粘度系数 η 成反比。

大家知道, 液体的粘度随温度的增加而降低。在没有氢键存在的液体中, 粘度系数 η 与温度的关系遵循以下经验关系:

$$\eta = ae^{U/kT} \quad (3-75)$$

式中 a 为常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, U 则表示发生粘性流动时液体分子所需要克服的平均势垒, 或液体分子具有的平均活化能。若将上式代入式(3-74)可得

$$\gamma = Ae^{-B/T} \quad (3-76)$$

其中: $A, B=U/k$ 为常数。由此可见, 液体的电泳电导率也和离子的电导率一样, 与温度呈指数关系, 随温度升高呈指数式上升, 反之, 则呈指数式降低。

由式(3-74)可得

$$\gamma\eta = b \quad (3-77)$$

上式表明液体电介质的电泳电导率 γ 与液体粘度系数 η 的乘积是一与温度无关的常数。这一关系称为华尔顿定律。

不难理解, 液体电介质的本征离子电导率也服从华尔顿定律。但杂质离子电导率则不服从该定律。

2. 液体电介质的击穿

目前对于液体电介质的击穿还提不出一个较为完善的理论。其主要原因在于纯净液体电介质的击穿过程和击穿强度受大量外界因素的影响。而工程液体电介质, 由于气体、液体和固体杂质的存在, 所受的影响就更大, 因此, 液体介质本身击穿的过程与机制就往往被各种外界因素所掩盖而不能象对气体那样了解得那么充分。下面主要介绍纯净液体击穿的理论观点和外界因素对击穿的影响。

(1) 纯净液体电介质击穿的理论观点

近几十年来, 纯净液体电介质的击穿机理大体上可以分为二类: 电离理论和气泡理论。

①电离理论 电离理论基本上类似于气体击穿理论。这

种理论认为,在液体中总存在一些初始电子,在足够强的电场作用下被加速,而获得足够的动能。当它与液体分子碰撞时,能引起电离,形成电子崩。与此同时,由电子崩产生的正离子,在阴极附近形成了空间电荷层,增加了阴极附近的电场,使阴极释放出更多的电子。当电压再继续升高时,电子雪崩和阴极发射过程加剧,最后导致击穿。显然这种击穿过程完全是由于电场的作用造成的,因此也称电击穿。

由于液体的密度远大于气体,电子的自由行程很短,不易积累起足以产生碰撞电离所需要的能量,因此纯净液体介质的击穿强度比气体高得多,约高一个数量级以上。

②气泡理论 实验结果表明,液体电介质的击穿强度与外施压力有密切的关系,气泡理论主要用来解释这方面的实验事实。

纯净液体产生气泡的原因可大致归纳如下:阴极强场发射的电子电流加热液体,使其分解产生气体;电子碰撞液体分子,使分子分解,产生气体;电极表面电场集中的部位,产生电晕放电,引起该处液体气化;电极表面吸附的气体或存在气泡等。

当出现气泡后,液体的击穿过程首先在气泡中发生。其原因在于:一方面气体的介电常数小,因此气泡中的电场强度比液体高;另一方面气体的击穿场强又比液体低得多。气泡电离,使温度升高,体积膨胀,促使电离进一步发展;气泡中的电子在强场作用下得到加速,使液体分子进一步分解,因此气泡很快变大,最后导致击穿。

应该指出,液体电介质的击穿不论最终是由上述哪一个过程造成的,但触发液体介质击穿必须具备两个条件:初始电

子的存在和足够高的电场。这两个因素促使碰撞电离过程能不断地发生和增长,直至贯穿电极间的液体。以上讨论也表明了这一点。很多外界因素,诸如溶解气体的性质和含量、杂质离子和化学添加剂、电极材料及其表面状况、温度、压力、电压种类、电极间距离、电场的均匀性等等,都对发生击穿的必要条件起作用,因此就明显地影响击穿过程和击穿强度。这表明,不可能只用一种理论假设来说明所有观察到的实验现象,适用于一组实验条件的击穿理论,当实验条件发生变化时,这个理论也就不一定成立。

(2)外界因素对击穿过程和击穿电压的影响

这里着重讨论溶解气体、静水压力、电极材料及其表面状态以及潮气等对液体电介质击穿过程和击穿强度的影响。这些讨论对提高分析问题的能力也是相当有益的。

①溶解气体的影响 某些溶解的气体对液体电介质的击穿强度有重大的影响。实验发现,在直流电压作用下,去气正己烷与平衡分压约为 $1.73 \times 10^4 \text{ Pa}$ (130 torr) 的含氧正己烷,其击穿强度从 70 MV/m 增加到 130 MV/m。如溶解的氧含量再增加,没有发现击穿强度进一步增加,溶解的空气也有类似的影响,这也是由于空气中氧气的作用。图 3-18 示出了以上关系。而溶解氮气和氢气则没有影响。

对于矿物油来说,业已发现,除氧以外,氮、 SF_6 及其它溶解气体对其直流击穿强度都有影响,但影响关系很复杂,与试样的处理、测试技术等等有密切的关系。

对于微秒级脉冲电压的作用,在苯、变压器油,正己烷中微量溶解的氧和空气,没有使这些液体的平均击穿强度发生变化,这说明氧的影响与脉冲时间有关。由此可以推论,氧的

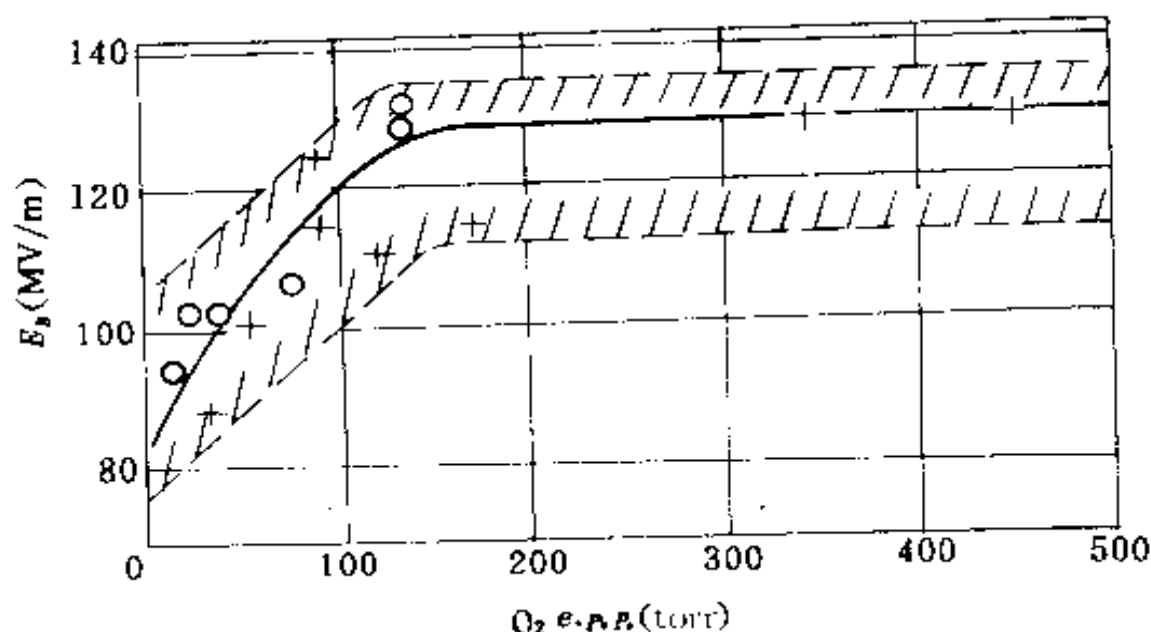


图 3-18^① 溶解氧对正己烷击穿强度的影响

(不锈钢电极, 50 μ m 间隙)

虚线表示击穿电压范围

+表示溶解的氧 O表示空气中估计的含氧量

这种作用与氧的电负性有关。氧是电负性很强的气体,它捕获电子生成负离子,减少了能够产生电离的高能电子,从而削弱了液体中的碰撞电离过程,而使击穿强度升高;此外氧负离子还可以吸附一部分液体中所产生的正离子,在正离子周围形成负离子层,从而降低阴极发射电子的能力,而提高击穿场强,当然氧负离子在阳极建立的空间电荷,将降低击穿强度,但实验表明,这个作用被掩盖了。

②压力的影响 变压器油,在直流电压作用下,用镍电极,在 6.7×10^3 — 1.0×10^5 Pa (50—760 torr) 范围内,其击穿电

① 图中坐标单位仍沿用 torr, 1 torr = 133.322 Pa

压与压力的关系,如图 3-19 所示,其中图(a)、(b)、(c)分别表示去气的油、含溶解氮的油、含溶解氧的油的实验结果。由图

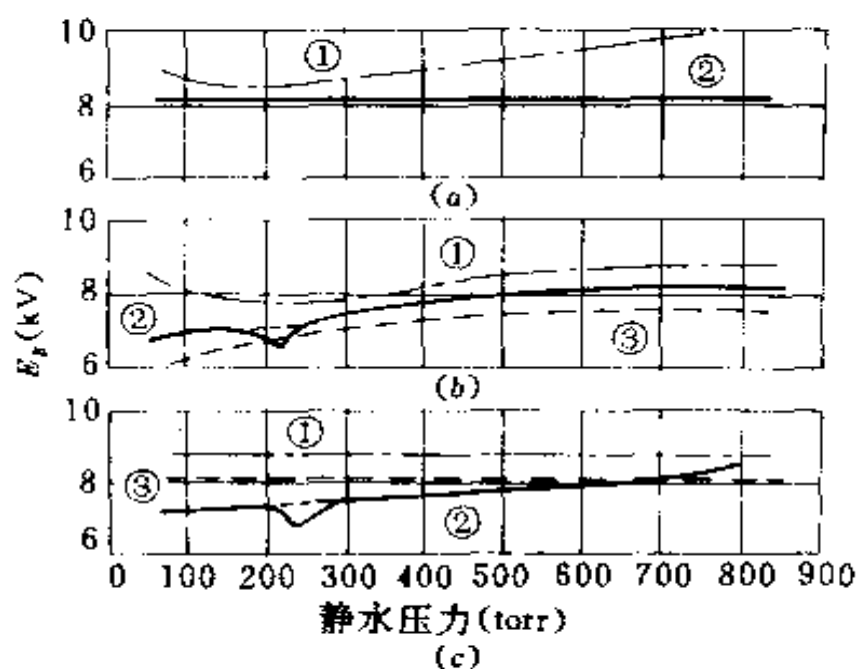


图 3-19^① 变压器油击穿电压与静水压力的关系

(a)去气的油;

(b)含溶解氮平衡分压接近 240 托的变压器油;

(c)含溶解氧平衡分压接近 250 托的变压器油

曲线:①负针-正球电极 ②球-球电极

③正针-负球电极(测量间隙宽度 $81\mu\text{m}$)

(a)可见,去气的油,在针-球间隙中,当针极为负时,击穿电压随压力增高明显增加。在球电极的情况下,则与压力无关。在图(b)中,含有溶解氮气的油,在均匀和不均匀电场中均与压力有关。图(c)为含有溶解氧的油的情况,其击穿电压仅在均

① 图中坐标单位仍沿用 torr, $1\text{ torr} = 133.322\text{ Pa}$

匀电场中与压力有关。

以上实验结果可用击穿过程中气泡的形成来解释。油中气泡形成过程和击穿过程可简述如下：当电场足够高时，从阴极发射的电子将获得足够的能量，当电子的能量超过 3.8eV 时，电子撞击油分子，使碳氢键断裂，油分子被分解，释放出氢气。场致发光和油的气化现象说明高能电子的存在。释放的气体在适当条件下形成气泡。气泡中的电子得到加速，进一步引起油的分解，使气泡很快变大。同时，在这个区域中形成的正负离子将提高电极附近的电场，从而增加了电子和正离子的数目，这个不稳定的过程最终导致击穿。

以上击穿过程的关键是气泡的形成和增长。而气泡的形成则取决于气体的来源。在去气的油中，试验表明，在不均匀电场中，当针极为负时，氢气将以很高的速率形成。而氢气形成气泡的几率则取决于油对氢气的亲和力，显然亲和力愈大，氢气愈容易溶解于油中，因此生成气泡的几率就愈小。一旦气泡生成，它的增长主要决定于气体产生的速率和压力。

对于含有溶解气体的油，气泡形成的几率则取决于溶解气体的种类与数量。这种油与氢的结合能力是影响气泡形成的重要因素。由于溶解氮气的油对氢气的亲和力降低，因此在均匀和不均匀电场中，油的击穿电压均与压力有关。此外，在不分解油分子的情况下，电场倾向于释放油中溶解的气体，因此增加了气泡形成的几率。这个效应说明，含有溶解氧气的油，在均匀电场中，击穿电压与压力有关的结果，而这时氧捕获电子的性质可能被这个放气效应所掩盖。对于溶解氧的油在不均匀电场中的情况，则认为在高场区放出的氢与溶解的氧气结合生成水，从而抑制了气泡的形成。

③电极的影响

A、电极面积的影响 在直流电压和交变电压作用下,电极面积对液体电介质击穿强度的影响总的来说是:击穿强度随着电极面积增加而减小。这种现象可以解释为:电极面积愈大,电极表面有突出部位的几率愈大,也就是有局部高场强的几率愈大,因此导致击穿强度降低。

B. 电极材料和表面状态的影响 在分析电极材料对液体击穿的影响时,必须考虑到实际存在于液体中的电极表面是与空气中电极的金属材料不一致的。

金属表面大体上分为三种类型:纯表面、清洁表面和技术清洁表面。纯表面只有在劈开晶体或在超高真空下蒸发才能获得,并且即使在几秒钟内保持这一状态也是困难的;技术清洁表面是经机械加工和抛光的表面,其上有一层天然氧化层。这个表面被润滑脂类和吸附的气体 and 蒸气所污染,要除去这些污染物必须进行彻底净化,并且在高温和超高真空下长时间去气。即使如此,这种表面也只能说是“相对清洁”,这就是清洁表面。

电极上的氧化膜与吸附的气体 and 蒸气,在电极上构成有效的绝缘层。这一绝缘层能够阻碍到达电极表面离子的中和、并且还能使电极表面电子发射的性质发生很大的变化,此外还影响液体中的电场强度。无疑,绝缘层的存在和性质对击穿过程和击穿电压起了决定性的作用。大量研究证明,经良好处理的电极,在其它所有试验条件保持不变的情况下,氧化层的性质和厚度控制了液体的击穿强度。

试验研究表明,含有溶解氧气、氮气、空气、SF₆ 等的变压器油,其击穿电压与间隙长度特性曲线外推到零时,在电压轴

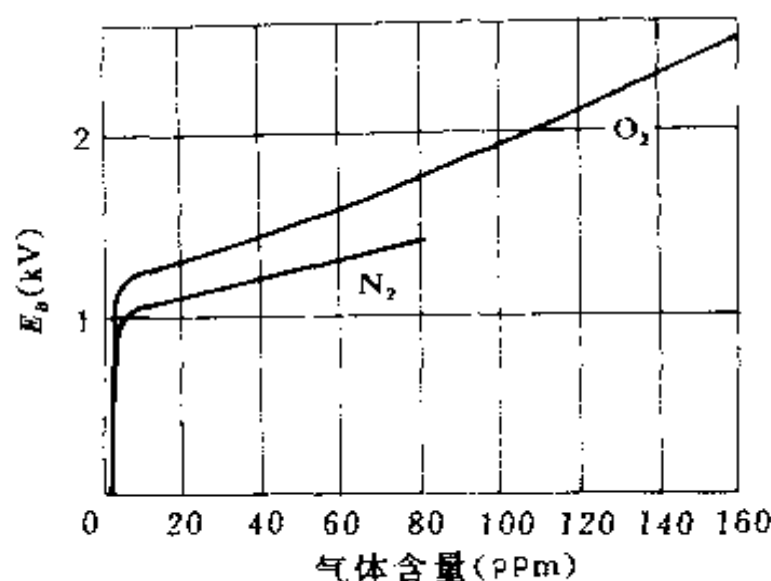


图 3-20 变压气油在零隙时击穿电压截距与气体含量的关系
(5mm 球电极、镍制)

上得到一个明显的非零截距,并且由图 3-20可见零隙截距随气体含量的增加而增大。在同样的试验条件下,去气的油,通过原点,截距为零。含有溶解气体的油,出现零隙截距的现象,可以归因于在一个或两个电极表面有气体的绝缘阻挡层,因此总的击穿电压一部分加在介质上,一部分则加在这个绝缘阻挡层,因此总的击穿电压一部分加在介质上,一部分则加在这个绝缘阻挡层上,这就使在间隙为零时仍有击穿电压。

④潮气的影响

A、水在变压器油中的溶解 水在烃类液体中的溶解度有赖于烃的分子结构和组成以及外界温度。对于一般精制的新的变压器油,水的最大溶解度如图 3-21 所示。如用半对数作图,溶解度对数和温度倒数间有以下线性关系:

$$\lg S = \lg S_0 + K(1/T_0 - 1/T) \quad (3-78)$$

式中 S 为温度为 T 时的最大溶解度, S_0 为温度为 T_0 时的最

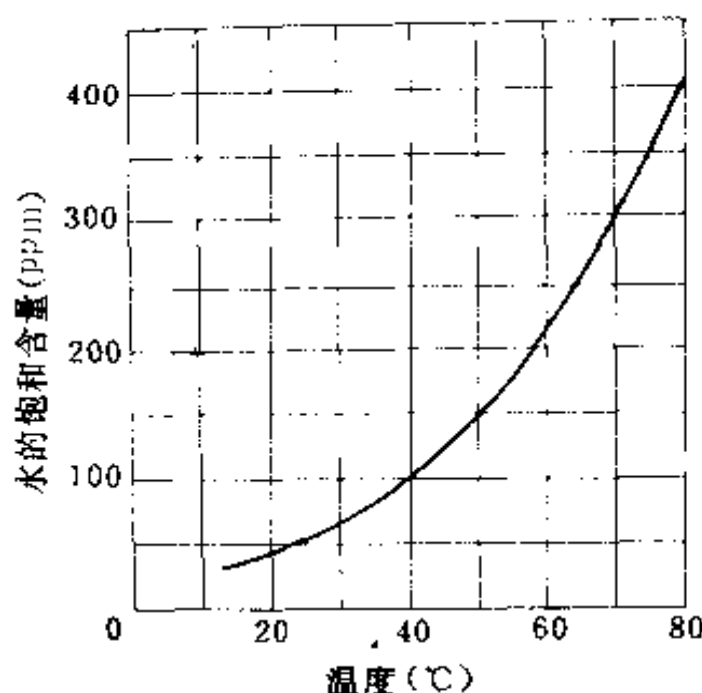


图 3-21 变压器油中水的饱和含量与温度的关系

大溶解度, T 为绝对温度, K 为常数。虽然在矿物油中, 油发生氧化时的副产品是水, 但在油中, 水最重要的来源是从潮湿的环境中吸收的。其吸水量取决于温度和大气中水蒸气的平衡分压。研究发现, 在一定温度下, 油吸收的水与在该温度下油的最大含水量之比(相对湿度的饱和性)与空气的相对湿度精确相等。一个重要的结论是: 油中水

的含量与油的各种电气性质间的定量关系, 取决于相对湿度的饱和性而不是水的绝对含量。图 3-22 表示在各种温度下, 新的变压器油中水的含量与空气相对湿度间的关系。由图可见这是一种线性关系。但是对于氧化的油, 这种关系是非线性的。对于一定的空气相对湿度, 油中溶解水的数量随着油的氧化程度增加而增加。

水在绝缘油中以如下三种不同的形式存在①溶解的水; ②细乳浊液(水以小滴形式分散), ③粗乳浊液(水以大液滴形式分散)。在一般情况下, 溶解在矿物油中水的含量极小, 对于新鲜的油, 在 23°C 时, 溶解的水量约百万分之五十。这些水一部分以游离水的形式存在, 即以水分子的形式溶解在油中, 一

部分以束缚的或化学吸附水的形式存在,这是由于油中有极性杂质,尤其是含有羟基($-OH$)的极性杂质时,与水分子间有很强的分子间吸引力造成的,而这些杂质可能是油中原来就存在的或者是来自氧化的产物。游离溶解的水在室温时抽真空很容易除去,而化学吸附的水即使在高温下抽真空也很难除去。

B、水对击穿强度的影响

绝缘油中水的存在对油的击穿强度影响很小。但是当油中含有即便是很少量的吸潮固体杂质时,潮气的存在就会使油的击穿电

压急剧下降。如果小量固体杂质在干燥的油中单独存在,则其对击穿电压的影响也很小。以上事实很久以前就已经知道,但是一些研究者仅在定性上,得到一致的结果,在定量上则不相同。这可能是由于试验条件不同,例如试样的制备方法、残留杂质的类型和数量、电极的几何形状及极间距离等等的不同造成的。图 3-23 表示变压器油击穿强度和潮气含量关系的几种典型结果。

摄影研究指出,在干燥的油中存在的杂质颗粒和纤维没有在间隙之间成“桥”的趋势。但是当含有潮气时,往往成“桥”,受潮杂质和纤维的高介电常数使它们被引入极间的强场区,在那里它们被极化并沿着电力线的方向形成偶极链。当

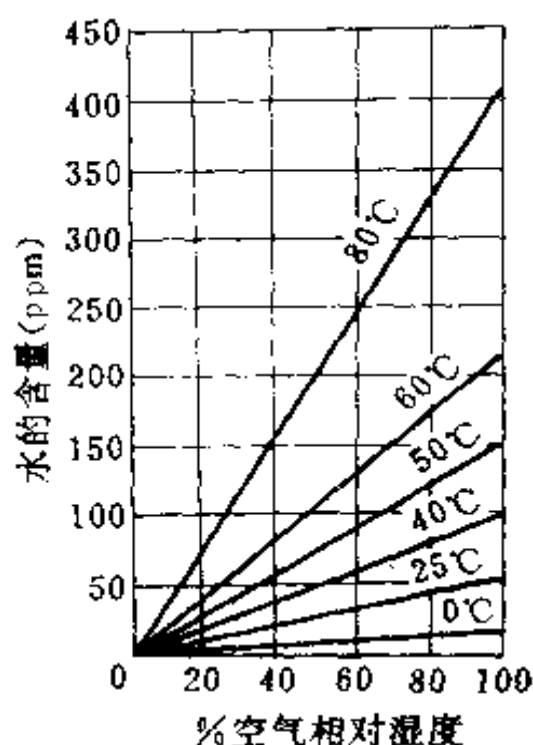


图 3-22 变压器油中潮气的含量与空气相对湿度的关系

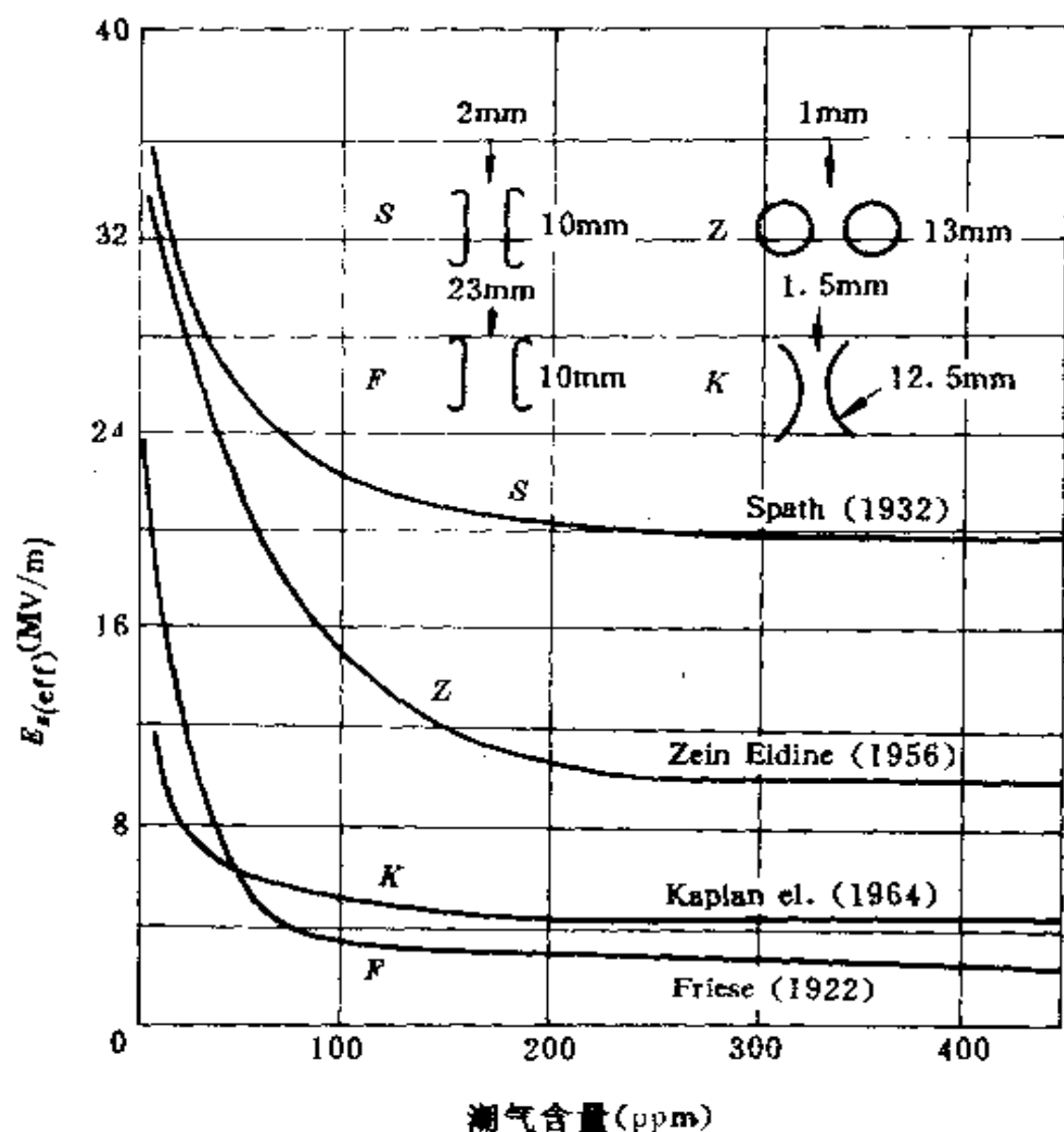


图 3-23 变压器油击穿强度与潮气含量的关系

间隙中杂质的浓度足够高时形成一个跨越间隙的“桥”，导致“桥击穿”。当油中潮气的含量很高时，游离水滴与甚至是微量的极性固体杂质在一起趋向于在电极间形成“桥”而击穿。

游离水滴的大小(0.3—0.6mm)和升压速率(0.001—20kV/ms)也影响变压器油的击穿电压。通常，水滴在电场方

向拉长。拉长的水滴或在极间最终形成一完全的隧道水桥,或部分崩溃(喷射)成更小尺寸的游离水滴。喷射的过程随升压速率的增加而增大。一个拉长的水滴的作用犹如一个针电极,它有效地降低了间隙的长度,使局部电场相当地增强并发生畸变。实际上,如果以水滴支撑的电极为负时,水滴直径为 0.6mm,升压速率为 20kV/ms 时,油的击穿电压较高。众所周知,大间隙的针板电极,负针极时的击穿电压比正针极时高。

最后,要特别强调指出,液体电介质的击穿是十分复杂的现象,影响因素很多。在不同条件下,不同的研究者所得到的实验规律常常有很大的差别,有时甚至是相互矛盾的。因此有关液体电介质击穿的专著很多。但是迄今为止,仍很难说已经获得了明确的结果。本章只是择要举出了一些最基本的实验规律,其目的在于使读者了解这一问题的复杂性。需要深入研究这一问题的读者应该参阅有关专著。

习 题

- 3-1. 分析气体介质中带电离子的来源。
- 3-2. 画出并分析气体的 j - E 曲线。
- 3-3. 什么是自持放电?什么是非自持放电?气体击穿是否意味着从非自持放电到自持放电的转变?
- 3-4. 详细说明自持放电条件 $\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$ 的物理意义。
- 3-5. 根据电子崩计算模型推导气体的放电电流密度并说明气体分子发生碰撞电离的条件。
- 3-6. 叙述巴申定律并推导巴申定律的解析式。

- 3-7. 详细分析汤逊气体放电理论的优缺点,说明其适用范围。
- 3-8. 解释当 pd 很小时或很大时汤逊理论或巴申曲线与实验结果不一致的原因。如果想提高气体的放电电压,可以采取哪些措施?
- 3-9. 叙述气体放电的流注理论。比较流注理论和汤逊理论的异同点。
- 3-10. 详细说明并分析均匀电场和不均匀电场中气体放电和击穿的异同点。
- 3-11. 什么是电晕放电? 放电过程中的脉冲现象是怎么产生的?
- 3-12. 分析电极表面发射过程在放电中所起的作用。
- 3-13. 以针-板电场(针极分别为正极和负极)为例分析不均匀电场中气体放电的极性效应。
- 3-14. 实验结果表明,在针-板气隙中击穿电压负针极比正针极高。试分析其原因。
- 3-15. 液体介质中离子的来源有哪些? 推导液体介质中离子的平均迁移率

$$\mu = \frac{q\delta^2 v}{6kT} e^{-u/ux}$$

- 3-16. 液体介质的击穿机理大致可概括为哪几种理论? 各理论的基本要点是什么?
- 3-17. 提高液体电介质的击穿电压有哪些主要途径? 为什么?
- 3-18. 已知常温、常压下空气中通过的饱和电流密度约为 $6 \times 10^{-15} \text{ A/m}^2$, 离子的复合系数的实验数据为 $1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$, 计算在电极间距为 10^{-2} m 时单位体积空气中的离子数。

- 3-19. 已知空气中氧离子的半径为 $r = 1.4 \times 10^{-10} \text{m}$, 空气分子的浓度为 $2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$, 试求氧离子在 27°C 时的离子迁移率。
- 3-20. 对于铜电极 $\gamma = 0.025$, 已知 $A = 10.95 (\text{Pa} \cdot \text{m})^{-1}$, $B = 2.74 \times 10^2 \text{V}/(\text{Pa} \cdot \text{m})$, 试求
- (1) 气隙的最小放电电压;
 - (2) 作出放电电压 U_B 与 pd 的关系曲线。
- 3-21. 设有一双层电介质, 双层介质的厚度 d 、电导率 γ , 介电常数 ϵ_r 和击穿电场 E_B 分别为
- $$d_1 = 2 \times 10^{-4} \text{m}, \gamma_1 = 10^{-14} \text{S/m}, \epsilon_{r1} = 2, E_{B1} = 105 \text{MV/m}$$
- $$d_2 = 8 \times 10^{-4} \text{m}, \gamma_2 = 10^{-14} \text{S/m}, \epsilon_{r2} = 4, E_{B2} = 120 \text{MV/m}$$
- 当施加 0.1MV 直流电压于双层介质上时, 试估算双层介质是否击穿。

主要参考书目

- [1] 清华大学、西安交通大学:《高电压绝缘》, 北京, 水利电力出版社, 1986
- [2] 南京工学院 周泽存:《高电压技术》, 北京, 水利电力出版社, 1988
- [3] 葛景滂、邱昌容, 谢恒堃:《局部放电测量》, 北京机械工业出版社, 1984
- [4] [英] E. 库弗尔, M. 阿卜杜勒:《高电压工程》, 缪始森、孙嘉平等译, 北京, 水利电力出版社 1984
- [5] Naidu, Ms., Kamaraju, V.: *High Voltage Engineering*, New Delhi, Tata, McGraw-Hill Publishing Company

Limited, 1982

- [6] Zaky A. A. et al. : *Conduction and breakdown in mineral oil*, London, Peter Peregrinus Ltd, 1973
- [7] 孟中岩, 姚熹:《电介质理论基础》, 北京, 国防工业出版社, 1980
- [8] [苏]西洛琴斯基:《高压工程》第一卷, 蒋德福、李家训译, 北京, 电力工业出版社, 1957
- [9] 陈季丹、刘子玉:《电介质物理学》, 北京, 机械工业出版社, 1982
- [10] 周祖康、顾惕人、马季铭:《胶体化学基础》, 北京, 北京大学出版社, 1987

第四章 固体电介质的电导与击穿

§ 4.1 固体电介质的电导

1. 概述

尽管电介质从其本意来看应该是完全不导电的,或者说,其电阻率应该是无限大。然而实际上所有电介质在直流电压作用下总会有微弱的电流流过(漏导电流)。固体电介质的漏导电流 I 包含了两个组成部分:流过电介质体内的电流 I_v 和沿着电介质表面流动的电流 I_s ,并有 $I = I_v + I_s$,如图 4-1 所示。

在一定的电压范围内,电介质的漏导电流与所加的电压成正比,符合欧姆定律。因此电介质的电导特性可用电导 G 和电阻 R 来描述, G 和 R 都是常数。在高电压范围内,固体电介质的导电特性可能会偏离线性欧姆定律。漏导电流中包含了电压的非线性项,这时 G 和 R 随电压而变。

电导 G 和电阻 R 不仅与材料有关,还与试样的几何形状和尺寸有关。让我们首先考虑体积电导 G_v 和体积电阻 R_v 。设电介质在垂直于电流流动方向的截面积为 $A(\text{m}^2)$,电极间的

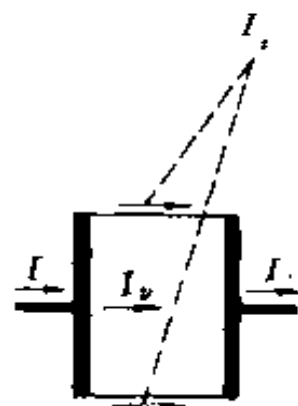


图 4-1 固体电介质的漏导电流 I_v 和 I_s

距离为 $d(\text{m})$, 则其体积电导 $G_v(\text{S})$ 和体积电阻 $R_v(\Omega)$ 为

$$G_v = \gamma_v \times A/d, R_v = \rho_v \times d/A \quad (4-1)$$

其中 γ_v 称为体积电导率, 其单位为 S/m , ρ_v 称为体积电阻率, 单位为 $\Omega \cdot \text{m}$

$$\gamma_v = G_v \times d/A, \rho_v = R_v \times A/d \quad (4-2)$$

并且有

$$G_v = 1/R_v, \quad \gamma_v = 1/\rho_v \quad (4-3)$$

体积电导率和电阻率是表征电介质体积导电特性的物理量, 在不致发生混淆的情况下, 常将体积二字以及符号上的注脚 v 省略。

电介质的表面电导 G_s 和电阻 R_s 与电极边缘垂直于电流流动方向的长度 a 以及极间距离 d 有关。电介质的表面导电特性可用单位长度的电极、相距单位距离时的表面电导和电阻作为表面电导率 $\gamma_s(\text{S})$ 或电阻率 $\rho_s(\Omega)$ 来表征。 γ_s 和 ρ_s 不仅与材料的性质有关, 还和材料的表面状态、周围的环境有关。 γ_s 和 ρ_s 在工程上有时也被称为方电导和方电阻。

测量固体电介质的体积电导 G_v 和表面电导 G_s 时, 需要将体积漏导电流和表面漏导电流分离开来。在实际测量时, 采用一个附加电极来分离 I_v 和 I_s 。

在恒定电压的作用下, 流过固体电介质的电流是时间的函数。这意味着, 如果直接采用所测得的电流来计算电导率和电阻率, 则其值也是时间的函数。这当然增加了问题的复杂性。为此, 需要认真地考察电流随时间变化的原因。当电压施加到材料上时, 流过材料的电流很快上升, 然后或快或慢地逐渐下降, 最后达到一个稳定值, 不再随时间而变。电流达到稳定的时间因材料不同而不同, 一般情况下小于 1 分钟, 但有时

也可长达数小时甚至好几天。在一般情况下,有以下几种电流需要考虑:

①介质极化的快速响应部分引起的充电电流。如果试样的电容为 C_0 , 电源和外电路的电阻为 R_0 , 则这一电流在恒定电压作用下按照时间常数 $\tau_0 = R_0 \times C_0$ 衰减。如果外电路的电阻 R_0 很小, 则这一电流几乎是瞬时响应, 迅速衰减的, 因此对于材料导电过程的研究不会有很大的影响。

②介质极化的缓慢响应部分引起的充电电流。第二章中曾经指出, 在许多情况下, 这一电流按照指数函数 $e^{-t/\tau}$ 下降, 其中 τ 为缓慢极化的时间常数。这一电流与前一种电流并无本质的不同。只不过, 缓慢极化的时间常数 τ 通常要比 τ_0 大得多, 因此就不需要再考虑由于外电路的电阻引起的衰变过程了。对于结构不很复杂的均匀电介质, τ 的数值不大, 通常均小于 1 秒。但是对于不均匀的多晶材料或复合材料, τ 的数值可能会长达几分钟以至几小时。实际上, 这种非常缓慢的极化形式在很多情况下是由于空间电荷的建立所贡献的极化。超慢的空间电荷极化对于材料电导的研究有很大的影响, 需要非常小心地加以鉴别。实际上, 这两种过程本身就有着很密切的内在联系。这两种过程同样都是由于自由电荷在电场作用下的运动引起的, 只不过对于电导而言, 载流子能够从一个电极贯穿整个介质到达另一个电极。而在超慢极化过程中, 载流子中止在介质内部, 以空间电荷的形式贮存在电介质中。

③吸收电流。吸收电流是一种充电时随时间缓慢衰减, 而在放电时并不可逆的电流。吸收电流不同于超慢极化电流, 后者在放电时把充电过程中积累起来的全部电荷完全可逆地放出, 而吸收电流则似乎把充电时流入的电荷吸收到介质内部

去了。实际上,这些电荷是被介质中的深能级陷阱所俘获,因此便不再参与放电过程了。这些电荷只有在加热或光照时,才能摆脱陷阱的束缚,以热激电流(Thermally Stimulated Current, TSC)的或光激电流(Optically Stimulated Current, OSC)的形式重新放出。吸收电流与弛豫极化电流很不容易区分。工程上,常常把所有随时间缓慢变化的电流统称为吸收电流。严格地说,这是不正确的。

④不随时间而变的漏导电流。这一电流才真实地反映了贯穿电介质内部的导电过程。

从前面的讨论中可以看到,要获得电介质导电过程的真实情况,需要排除前三种电流的影响。这意味着需要长时间地把电压加在试样上,直到流过的电流不随时间改变为止。有时施加电压的时间甚至需要好几个小时。这样做当然是很不方便的。于是在工程实际应用中,常常取加电压后 1min 时的电流作为计算材料电导率或电阻率的依据,当然这只能起一个相对比较的作用。当需要仔细考察材料中的空间电荷和深能级陷阱电荷时,必须取得真实的漏导电流值以作为研究的依据。

一般来说固体电介质的电导按照载流子的类型不同可以分成三种:

①离子电导或电解电导。这种电导的载流子是材料本身的本征离子或杂质离子及其空格点;

②离化分子电导或电泳电导。这种电导是由于离化了的分子或分子团引起的。在固体中这种电导比较少见,主要出现在玻璃和无定形固体中;

③电子电导。这种电导是由自由电子和空穴引起的。载

流子来自光电效应、电极注入、施主或受主掺杂。

实际固体电介质材料的电导是复杂的,往往多种类型的电导同时并存或转化。材料的电导及其规律与材料的化学组成、结构、杂质及环境有很大的关系。本节将只讨论有关电导的基本规律。由于离化分子电导在固体中不是主要的,而且与离子电导的特征相近,因此本章将不单独进行讨论。

2. 离子电导

固体电介质中离子电导的直接实验证据是利用法拉弟电解实验给出的。把被考察的试样放在两个电极之间,长时间地加上直流电压并记录其流过的电量。结果发现,在强电场的长期作用下,阴极的重量有所增加,而阳极则有被腐蚀的痕迹,并有盐类沉积。如果采用气相色谱等方法。进行仔细检测,还可在阳极附近发现有气体析出。为了准确地判定传导离子的类别及其数量,有时需要把试样分割成相互紧密接触的两块或三块,并分别测量其在通电前后的重量变化。根据流过的电量以及电极和试样在通电前后的重量变化就可以得出传导离子及其数量的准确结果。实验表明,在 AgCl 中,电导主要是由 Ag^+ 正离子提供的;在 BaF_2 中,则电导主要是由 F^- 负离子提供的;而在 KBr 中,则正、负离子对于电导都有贡献。正、负离子对电导的贡献随着温度的变化发生变化。表 4-1 给出了几种简单化合物离子电导的实验结果。表中同时给出了正、负离子的半径。

下面来讨论与离子电导有关的一些基本问题。

(1) 离子电导的载流子

①本征缺陷载流子。离子晶体中,束缚在晶格结点上的正、负离子在一般情况下是不能参与导电的。只有少量因热缺

陷而产生的,脱离格点的填隙离子及空格点才能够在电场的作用下作定向运动,参与导电过程。它们就是本征缺陷载流子。离子晶体中的热缺陷主要有肖特基(Shottky)缺陷和弗兰克尔(Frenkel)缺陷两种。

表 4-1 简单离子晶体的离子电导

物体	温度(℃)	传导分数		R_+ (\AA)	R_- (\AA)
		正离子	负离子		
NaF	550	1.00	0.00	0.96	1.33
NaCl	400	1.00	0.00	0.98	1.81
	500	0.98	0.02		
	600	0.95	0.05		
NaBr	435	0.96	0.04	0.98	1.95
KBr	605	0.50	0.50	1.33	1.95
KI	610	0.90	0.10	1.33	2.16
BaF ₂	500	0.00	1.00	1.29	1.33
BaCl ₂	400	0.00	1.00	1.29	1.81
PbF ₂	200	0.00	1.00	1.32	1.33
PbCl ₂	200	0.00	1.00		1.81
PbBr ₂	250	0.00	1.00		1.95
PbI ₂	255	0.39	0.61		2.16
	270	0.45	0.55		
	290	0.67	0.33		

当晶格结点上的一个离子由于剧烈的热运动脱离格点的束缚,进入到晶体表面某一空着的正常格点位置时,在晶格中留下了一个空格点,这就是肖特基缺陷。在离子晶体中,这种空格点数可以通过晶体自由能的变化求得。设单位体积中的空格点数为 n_s , 每产生一个空格点需要的能量为 u_s , 空格点出

现时,单位体积晶体的内能增加 $n_v u_v$ 。 n_v 个空格点在 N 个晶位上的分布公式为 $C_N^{n_v} = N! / (N - n_v)! n_v!$ 。因此,由于空格点的出现而引起的熵变 $\Delta S = k \ln C_N^{n_v}$ 。这样,晶体自由能 F 的变化为

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = n_v u_v - kT \ln C_N^{n_v} \quad (4-4)$$

考虑到 n_v 和 N 都是非常大的数值,引用斯特林(Stirling)公式

$$\ln n! \simeq n \ln n - n, \text{ 则有}$$

$$\Delta F = n_v u_v - kT [N \ln N - (N - n_v) \ln (N - n_v) - n_v \ln n_v] \quad (4-5)$$

根据热力学平衡条件 $[2\Delta F / \partial n_v]_{T=\text{常数}} = 0$, 并且注意到 $n_v \ll N$, 可得

$$n_v = N e^{-u_v/kT} \quad (4-6)$$

在离子晶体中,正、负离子空格点往往是同时出现的,以便晶体内部维持电中性。如果产生一对正、负离子空格点所需的能量为 u_s , 则可用类似的方法求得肖特基缺陷的浓度 n_s 为

$$n_s = N e^{-u_s/2kT} \quad (4-7)$$

如果晶格结点上的离子(通常是正离子)进入到晶格的填隙位置,晶体中同时出现了一个填隙离子和空格点。这就是弗兰克尔缺陷。弗兰克尔缺陷的浓度可用与肖特基缺陷浓度相似的方法进行计算。但在计算熵变时,应该考虑到 $n_v = n_f$ 个空格点在 N 个晶位上的分布以及 $n_i = n_f$ 个填隙离子在 N_i 个填隙位置上的分布: $C_N^{n_v} \cdot C_{N_i}^{n_f}$ 。如果形成一个弗兰克尔缺陷需要的能量为 u_f , 注意到 $n_f \ll N, n_f \ll N_i$, 则可得

$$n_f = (NN_i)^{1/2} e^{-u_f/2kT} \quad (4-8)$$

实验和计算均表明,尽管离子晶体的 u_s 和 u_f 要比晶体的

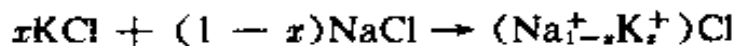
结合能低得多,但仍然相当高。因此,在室温下,由于热激活而产生的肖特基缺陷和弗兰克尔缺陷浓度非常低,对材料电导的影响并不大。只有当晶体非常纯净,温度非常高时,热缺陷对材料电导的影响才逐渐显示出来。例如对于 NaCl 晶体,一对离子的结合能约为 8eV ,而肖特基缺陷的激活能为 2eV 左右。当 $T=1000\text{K}$ 时, n_s/N 约为 10^{-11} ,只相当于 0.01ppb 杂质所造成的影响。这一比值对电导的影响实在是微不足道的。

一般说来,晶体中这两种热缺陷都会同时出现。但究竟何者占优势则取决于 u_s 和 u_f 的数值。可以设想,对于一个晶格结构紧密的晶体,晶体内部的填隙空间是很小的,要形成一个填隙离子必须反对填隙位置附近的离子而作功。因此在这种晶体中肖特基缺陷将占优势。实践表明,任何晶体中,激活能较小的缺陷其浓度要高得多。因此通常只需要考虑占优势的一种热缺陷就够了。

离子晶体中的填隙离子和空格点都是带电的。填隙离子带有与其电价相等的电荷,空格点则等效地带有与格点离子电价相反的电荷。因此正填隙离子沿着电场方向向阴极运动,而正空格点则逆着电场方向向阳极运动。

②杂质缺陷载流子。实际电介质材料中总是不可避免地存在着杂质的。有时候,为了改进材料的某些性质还有意地添加各种类型的杂质,称为掺杂改性。杂质在材料中可以多种方式存在,有时可能均匀地分散在材料内部,形成固溶体;有时也可富集在一起,形成单独的一相。对于多晶固体则可能富集在晶界区域,形成晶界相。对于杂质含量不高的化学计量比化合物,杂质元素(正离子或负离子)可以看成是取代了基质元素而占据着晶格中的相应位置。当杂质元素和基质元素的电

价相等时,形成等价代换。例如把少量 KCl 掺到 NaCl 中,可以看成是部分 Na^+ 离子被部分 K^+ 离子所取代



其中,括号中的离子共同占据了晶格中的正离子晶位。又如把 NaF 加到 NaCl 中,可以看成是部分 Cl^- 离子被部分 F^- 离子所取代



Cl^- 离子和 F^- 离子共同占据了晶格中的负离子晶位。

当杂质离子与基质离子的电价不相等时,情况就要复杂些。这时,可能会在晶格中产生空格点。例如,把 CaCl_2 加到 NaCl 中时,每一个 Ca^{2+} 离子从电价上来看,可以取代两个 Na^+ 离子,但 Ca^{2+} 离子只能占据一个 Na^+ 离子晶位,因而使另一个晶位空了出来

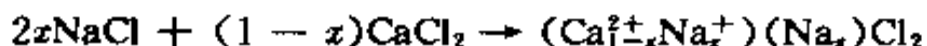


其中 \square_x 表示在 Na^+ 晶位上的空格点。又如,把 CaO 加到 ThO_2 中去



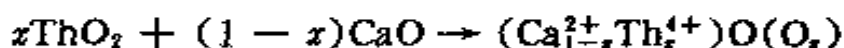
其中 \square_x 则表示在 O^{2-} 晶体上的空格点。

异价代换也可能会产生填隙离子。例如,用低价的 Na^+ 取代 CaCl_2 中高价 Ca^{2+} 离子



其中 (Na_x^+) 为处在填隙位置上的 Na^+ 离子。一对低价杂质离子常常可以取代一个高价离子而形成填隙离子。例如在硅酸盐中,一个 Si^{4+} 离子常常被一对 $\text{Al}^{3+} + \text{M}^+$ 离子所取代。 Al^{3+} 离子占据了 Si^{4+} 的位置,而小半径的碱金属离子 M^+ (Li^+ , Na^+) 则进入晶格的填隙位置。负的填隙离子除了个别情况外

是很难形成的。这是因为负离子的半径一般很大,不易进入晶格的填隙位置,只有当正离子半径很大,晶格结构比较开放时才有可能。例如用高价的 Th^{4+} 离子取代 CaO 中的 Ca^{2+} 离子



其中 (O_x) 为处在填隙位置上的氧离子。

杂质离子在晶格中产生点缺陷,破坏了晶格内部势场分布,从而使得晶格中的载流子易于在电场的作用下运动,增大电介质的电导。异价杂质离子还将在晶体中产生新的载流子,使材料的电导大幅度地上升。离子晶体中的正、负离子本身是带电的,但是整体看来,或者就一个小的局部区域来说,正、负电荷的总量相等,保持着电中性。正、负离子只能在热激发的作用下形成热缺陷才能够变成载流子参与电导过程。异价离子本身或由其形成的空格点或填隙离子则不同,它们本身的电荷量偏离了保持晶格电中性所要求的荷电量,因而使得晶格的局部区域荷电。例如,在 NaCl 晶格中,一个占据 Na^+ 晶位的 Ca^{2+} 离子超过了保持晶格电中性所要求的一单位正电荷,因此等效地荷一单位正电荷。而 Na^+ 离子的空格点低于保持电中性所要求的一单位正电荷,因而等效地荷一单位负电荷。在 ThO_2 晶格中,一个占据了 Th^{4+} 晶位的 Ca^{2+} 离子低于晶位所要求的四单位正电荷,从而等效地荷一单位负电荷,而 O^{2-} 离子空格点则等效地带有二单位正电荷。至于填隙离子,则在填隙位置上额外地引入了填隙离子所带的电量,其等效荷电量就等于离子的电价。由异价杂质形成的这些点缺陷以其等效荷电量在电场作用下定向漂移,从而对材料的电导作出贡献。克劳格(Kröglger)和文克(Vink)曾经系统地提出了标记金属氧化物中点缺陷的一整套符号,这就是在缺陷化学中广泛

采用的 Kröger-Vink 符号。他们用 M 表示金属离子,在实际的晶体中, M 就是离子元素的符号。用 O 表示氧离子,用 V 表示空格点。在这些字母上加下标用于表示点缺陷的位置,在下标中 M 和 O 分别表示金属离子和氧离子晶位, i 则表示晶格中的填隙位置。这些字母的上标用于表示等效荷电量,并且用“·”表示一个单位的正电荷,用“,”表示一个单位的负电荷,用“×”或者不加上标表示电中性。这样, Na_i^\times 表示在钠晶位上的钠离子,不带电; $\text{Ca}_{\text{Na}}^\cdot$ 表示在钠晶位上的钙离子,其等效电荷为一单位的正电荷, $\text{Ca}_{\text{Ti}}^{''}$ 表示在钛晶位上的钙离子,其等效电荷为二单位负电荷。 V_{Na}' 表示钠晶位上的空格点,等效电荷为一单位负电荷; $\text{V}_{\text{O}}^{''}$ 为氧晶位上的空格点,带二单位正电荷; Na_i^\cdot 表示填隙位置上的钠离子,带一单位正电荷, $\text{O}_i^{''}$ 为填隙位置上的氧离子,带二单位负电荷。此外,在 Kröger-Vink 符号中还用 e' 表示电子, p' 表示空穴。电子和空穴的上标常常被省略。

当晶体中的点缺陷浓度较高时,一部分带有异号电荷的点缺陷之间,或者与电子、空穴之间可能通过静电库仑相互作用缔合在一起形成复合缺陷。例如, $(\text{Ca}_{\text{Na}}^\cdot \text{V}_{\text{Na}}')$, $(\text{Ca}_{\text{Ti}}^{''} \text{V}_{\text{O}}^{''})$, $(\text{Al}_i^\cdot \text{Na}_i^\cdot)$ 等。复合缺陷本身可以是荷电的,也可以是电中性的,主要以构成复合缺陷的点缺陷本身的荷电量以及是否俘获电子或空穴而定。复合缺陷本身在晶体中的迁移率相当低,它们对电导的贡献常常可以略去。但是,复合缺陷在热离解后对于材料的电导有贡献,因此影响材料电导率随温度的变化。

晶体中杂质缺陷载流子的数量主要取决于材料的化学纯度以及掺杂量,与温度无关。对于许多实际材料,自然引入的

杂质含量通常是以基质原子数的 10^{-6} (ppm)计,对于经特殊纯化的物体,杂质含量则以 10^{-9} (ppb)计。由此可见,高纯物体的杂质载流子数仍然远高于环境温度下的热缺陷本征载流子。因此物体在室温下的离子电导主要取决于杂质含量。

③质子。质子是含有氢键物体中所特有的一种载流子。在特殊情况下,质子可以在玻璃、聚合物等无定形物体中传导电流。这时,质子电导与物体所吸附的水分有很大关系,并且对物体的表面电导影响很大。许多聚合物在 98%相对湿度下,保持 15—20 天后,材料的表面电导和体积电导可能增大 2~15 个数量级。

(2) 导电离子的迁移率

前面讨论了材料中各种离子型载流子的产生及其数量。各种离子型载流子在电场作用下的运动是一种在热激活下越过势垒的定向漂移。就某一时刻而言,并不是所有离子型的载流子都能越过限制其运动的势垒。只有那些在热起伏下,热运动能量超过其势垒高度的载流子才能越过势垒,并在电场的作用下,沿着同一类型的晶位发生定向漂移。载流子越过势垒后,大多会在新的位置上暂时稳定下来,等待着下一次因热起伏而提供的跃迁机会。载流子的跃迁运动是一个受麦克斯韦统计规律支配的热激活过程。电场只是使这种跃迁运动定向。某一种载流子的迁移率是单位电场作用下,该类载流子在电场方向的平均迁移速率。第三章中式(3-57)曾经给出了液体介质中导电离子的迁移率。在固体中,采用相同的模型可以求得各种离子型载流子的迁移率:

$$\mu = \mu_0 e^{-u_a/kT} \quad (4-9)$$

$$\mu_0 = \frac{q\delta^2}{kT} \nu_0 \quad (4-10)$$

其中 u_* 为载流子的活化能, 即限制载流子跃迁的势垒高度, q 为载流子的等效电荷, δ 为载流子跃迁时的平均步长, ν_0 为载流子在势阱中的局域振动频率。对于各种不同的载流子, u_* , q , δ 和 ν 都是不同的, 其值可以通过实验测定, 也可以通过理论模型进行计算。表 4-2 给出了几种碱卤晶体中各种活化能的计算值。

表 4-2 碱卤晶体中的活化能(eV)

活化能类型	晶体		
	NaCl	KCl	KBr
正离子的晶格结合能	4.62	4.47	4.23
负离子的晶格结合能	5.18	4.79	4.60
正、负离子对的晶格结合能	7.94	7.18	6.91
正离子扩散活化能	0.51	—	—
负离子扩散活化能	0.56	—	—
填隙离子扩散活化能	2.9	—	—
正、负离子空格点的结合能	0.89	0.66	0.85
正、负离子空格点的扩散活化能	0.38	0.44	—

(3) 离子电导率及其与温度的关系

综上所述, 固体材料的离子电导率是由多种载流子共同形成的, 其一般表达式为

$$\gamma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (4-11)$$

其中 n_i 为单位体积中的载流子数, q_i 为载流子等效电荷, μ_i 为载流子的迁移率。实际上, 由于离子电导是一个热激活过程, 载流子数和迁移率都是活化能的指数函数, 而各种载流子和各种活化过程的活化能相差很大, 因此, 在一定的温度下往往只有一种载流子起着主导作用, 其它类型的载流子对电导的贡献可以忽略。例如在高温下, 由热缺陷引起的本征离子电导起着主导作用。根据式(4-11), 这时材料的电导率 γ 为

$$\begin{aligned}\gamma &= n_i q_i \mu_i \\ &= N e^{-u_i/2kT} \times q \times q \delta^2 / kT \times v_0 e^{-u_i/kT} \\ &= A_1 e^{(-u_i + u_i/2)/kT}\end{aligned}\quad (4-12)$$

$$A_1 = N q^2 \delta^2 v_0 / kT \quad (4-13)$$

其中 N 为单位体积中的正、负离子对数, n_i 为单位体积中的热缺陷载流子数, u_i 为产生一个热缺陷所需的活化能, u_i 为缺陷载流子在晶格中扩散所需的活化能。如果对式(4-12)两边求对数, 则有

$$\ln \gamma = \ln A_1 - \frac{u_i + \frac{1}{2}u_i}{kT} \quad (4-14)$$

式(4-14)表示电导率的对数与绝对温度的倒数成线性关系, 如图 4-2 中的曲线 7 所示。如果用实验方法得到 $\ln \gamma - 1/T$ 的关系, 则可从直线的斜率中求得电导的总活化能 $u_i + \frac{1}{2}u_i$, 并从直线的截距上求得常数 A_1 。

在室温下, 热缺陷的数目非常少, 它们对电导的影响可以忽略。这时起主导作用的就是杂质了。当杂质含量很低时, 杂质所引入的载流子处在解离状态。这时杂质载流子数 n_i 是常数, 与温度无关, 取决于掺杂量。当杂质浓度较高, 温度很低

时,一部分的杂质载流子缔合成复合缺陷,这时参与电导的杂质载流子则取决于复合缺陷的热解离过程,因此 n_i 与温度有关。由杂质载流子形成的电导率 γ 为

$$\gamma = n_i q \mu_i = n_i q \frac{q \delta^2 v_0}{kT} e^{-u_i/kT} = A_2 e^{-u_i/kT} \quad (4-15)$$

$$A_2 = n_i q^2 \delta^2 v_0 / kT \quad (4-16)$$

其中, n_i 为杂质载流子浓度, u_i 为杂质载流子的扩散活化能。如果对式(4-16)两边求对数可得

$$\ln \gamma = \ln A_2 - u_i/kT \quad (4-17)$$

由实验测得 $\ln \gamma - 1/T$ 关系,则可从相应温区内直线的斜率求得扩散活化能 u_i ,从直线的截距求得与杂质载流子浓度 n_i 有关的常数 A_2 。图 4-2 同时给出了不同掺杂量的 KCl 晶体的电导温度关系。由图可见掺杂量越高,电导率也越高。

在一般情况下,物体的总离子电导率由本征电导和杂质电导共同提供

$$\gamma = A_1 e^{-(u_i + u_s/2)/kT} + A_2 e^{-u_i/kT} \quad (4-18)$$

表 4-3 中给出了一些碱卤晶体的 A_1 、 u_i 和 A_2 、 u_i 的数值。

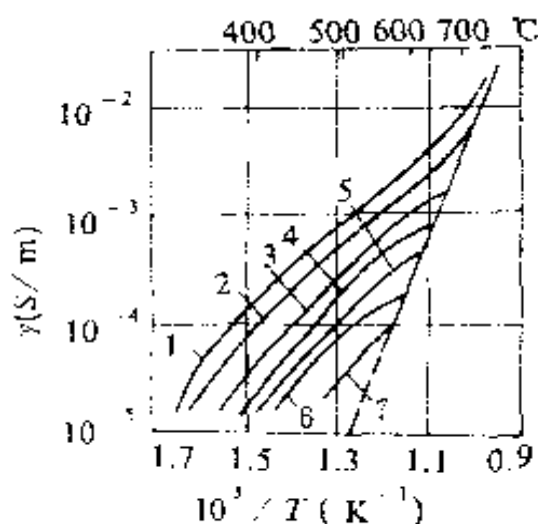


图 4-2 掺杂 KCl 晶体的电导与温度的关系 BaCl_2 掺杂量(W%),
1— 14×10^{-3} , 2— 9×10^{-3} ,
3— 4.7×10^{-3} , 4— 3×10^{-3} ,
5— 1.9×10^{-3} , 6— 1.25×10^{-3} ,
7—不掺杂

由表可见,这两组数据相差很大。因此,对于大部分材料,在较宽的温区内测定其 $\ln \gamma - 1/T$ 关系时,均可发现一个明显的转折点。在低温区, $\ln \gamma - 1/T$ 变化比较平缓,电导取决于杂质。在高温区, $\ln \gamma - 1/T$ 变化较陡,电导取决于本征热缺陷。两条直线的交点就是电导性质发生转化的临界点。临界点的位置取决于杂质含量的多少。杂质含量越高,临界转变温度也越高。

表 4-3 碱卤晶体的 A_1 、 u_1 和 A_2 、 u_2 值

化合物	A_1 (S/m)	u_1 (kJ/mol)	A_2 (S/m)	u_2 (KJ/mol)
LiF	4×10^8	211	—	—
LiCl	1×10^8	137	200	57
LiBr	5×10^7	117	200	54
LiI	2×10^7	88	20	35
NaF	2×10^8	216	—	—
NaCl	5×10^7	173	50	82
NaBr	2×10^7	182	20	77
NaI	1×10^6	118	6	59
KF	1×10^9	226	—	—
KCl	1×10^8	195	4	95
KBr	9×10^6	190	1	94
KI	4×10^5	156	20	82
RbCl	3×10^8	204	—	—
RbI	2×10^8	195	—	—

3. 电子电导

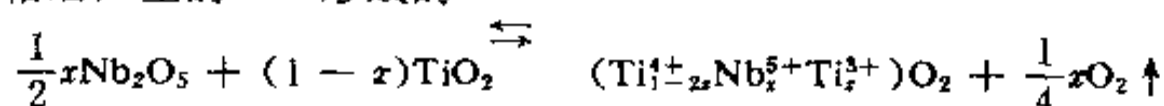
从电子结构的观点来看,电介质可以看成是一种宽禁带的半导体,禁带宽度大于 $3\sim 5\text{eV}$ 。对于这样高的禁带宽度,由热激发通过带间跃迁所产生的本征载流子——电子和空穴,对于电介质的电子电导没有可察觉的影响。电介质的电子电导主要是由杂质本身以及由杂质形成的各种缺陷,特别是俘获了电子或空穴的各种复合缺陷在电场作用下发生电离造成的。此外,由外部电极注入材料内部的电子所产生的影响也是不可忽视的。

(1) 电子电导的载流子

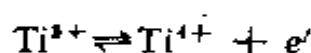
①本征载流子。前面已经指出,由于禁带宽度很大,因此通过热激发发生带间跃迁而产生的可动电子和空穴(载流子)对于电子传导的影响可以忽略。紫外线和高能粒子(例如宇宙射线)可以在材料中激发出可动电子和空穴。然而这种因电离碰撞而产生的载流子也仅仅产生了勉强可以察觉的电流,并在电场增大时迅速达到饱和。应该说,在典型的电介质中,本征电子电导并不重要。

②非本征载流子。电介质中参与电流传导的可动电子和空穴主要是由杂质引入的。任何材料总是不可避免地含有杂质。在实际应用中,还常常有意进行掺杂以改善材料的某些性能。杂质对于材料电子结构的影响是复杂的,取决于基质和杂质本身的电子结构。对于金属氧化物来说,如果基质和杂质本身的禁带都很宽,而且杂质并没有在晶格中产生点缺陷(相当于等价代换),那么掺杂不会使材料的电子结构发生明显的改变。反之,如果基质或者杂质是禁带比较窄、能带结构复杂的过渡金属氧化物,那么情况就复杂了。这时,不仅要考虑到材

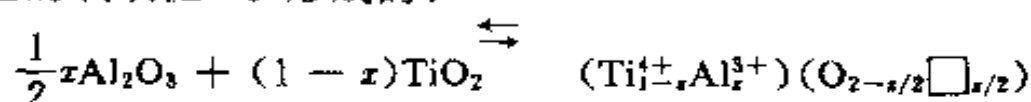
料本身的能带结构,而且还要考虑到杂质引起的晶格点缺陷的情况。一般来说,也像典型的元素半导体一样,比基质元素电价高的杂质金属元素将在材料禁带上部引入施主杂质能级,引起电子电导(n 型电导);而电价低的杂质金属元素则将在材料禁带下部引入受主杂质能级,引起空穴电导(p 型电导)。然而应该指出,在金属氧化物中,杂质引入的可动电子或空穴并不一定像元素半导体那样直接由杂质提供。有时需要通过复杂的缺陷化学反应产生。例如把 Nb^{5+} 掺到 TiO_2 中去, Nb_{Ti} 不会直接给出可动电子,施主能级是由 Nb^{5+} 进入 TiO_2 晶格后产生的 Ti^{3+} 形成的



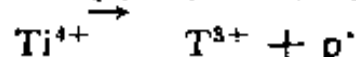
晶格中因 Nb^{5+} 进入而形成的 Ti^{3+} 可发生下述缺陷化学反应:



其中 e' 就是参与电导的可动电子。又如把 Al^{3+} 掺到 TiO_2 中去, Al_{Ti} 并未直接产生空穴,受主能级是由 Al^{3+} 进入 TiO_2 晶格引起的氧缺位 V_O 形成的:

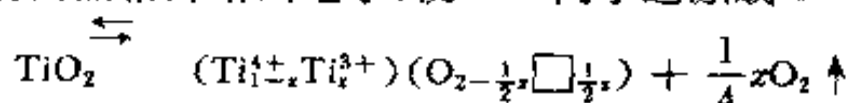


在氧缺位 V_O 近旁的 Ti^{4+} 可以发生下述缺陷化学反应:



其中 p' 就是参与电导的可动空穴。

在金属氧化物中,电子(空穴)电导与环境温度和氧分压有很大的关系。在高温、低氧分压的条件下,晶格中的氧离子倾向于脱离晶格并给出电子,使 Ti^{4+} 离子还原成 Ti^{3+} 离子



这时 Ti^{3+} 离子就形成了能给出可动电子的施主中心。在这一情况下,可动电子不是由杂质本身形成的,而是由于部分基质离子变价,使得化合物中正、负离子的摩尔比偏离了原有的化学计量比形成的。例如在上述例子中所形成的 TiO_{2-x} 。过渡元素的氧化物,特别是那些能以多个不同电价出现的过渡元素氧化物易于形成非化学计量比化合物。实际上,非化学计量比的氧化物可以看成是由同一元素不同电价的氧化物形成的固溶体,或者说是用不同电价的同一元素进行掺杂的化合物。

无论是由杂质还是由非化学计量比引入的可动电子和空穴均有可能被晶体中的其它点缺陷如外来原子 F_M 、填隙原子 M_i 、空格点 V_M 、氧缺位 V_o 等点缺陷所俘获,形成复合缺陷。事实上,这些复合缺陷便是能带中的施主能级或受主能级赖以存在的重要物理基础。处在施主能级或受主能级上的电子和空穴需要通过一个热激活过程才能参与电流传导。实验表明复合缺陷的电离活化能通常都不太高,而且,在外电场的作用下,由于普尔-弗兰克尔(Poole-Frenkel)效应而被大大加强了。图 4-3 给出了施主能级上的电子被激发到导带上时的势能关系。图中以零电场时的导带底作为基准,施主能级距导带底 I_D 。从施主能级激发到导带去的电子由于受到施主电离中心库仑力的作用,必须克服以下库仑势:

$$\varphi_0(x) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon x} \quad (4-19)$$

如果沿着 x 方向加上电场 E ,则导带按照 $-eEx$ 倾斜。这时,电子从施主电离中心解离所需要的能量按下式下降:

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \varphi_0(x) - eEx \\ &= - \frac{e^2}{4\pi\epsilon x} - eEx \end{aligned} \quad (4-20)$$

因此在外加电场下,电子在较低的电离能下便能从施主电离中心激发。电离激活能由 φ_0 变为 $\varphi_0 - \Delta\varphi$ 可以证明

$$\Delta\varphi = \left(\frac{e^3 E}{\pi e} \right)^{1/2} \quad (4-21)$$

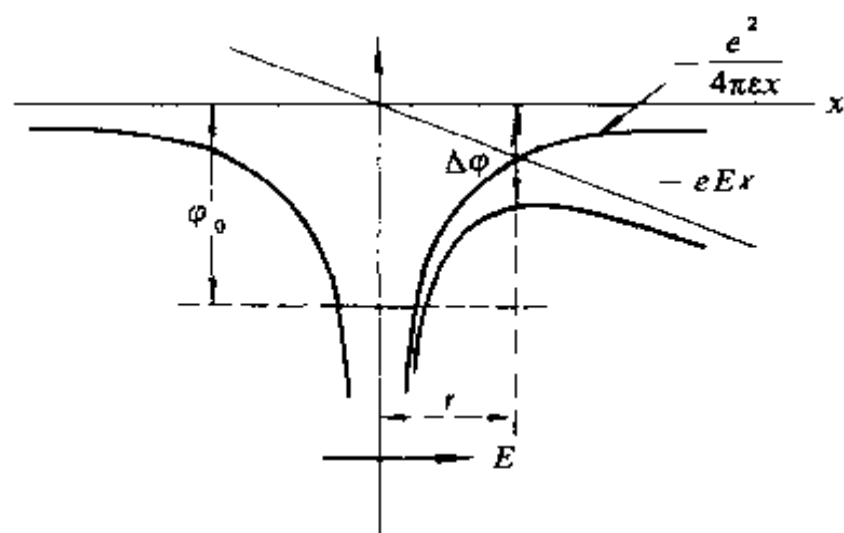


图 4-3 普尔-弗兰克尔效应的势能关系

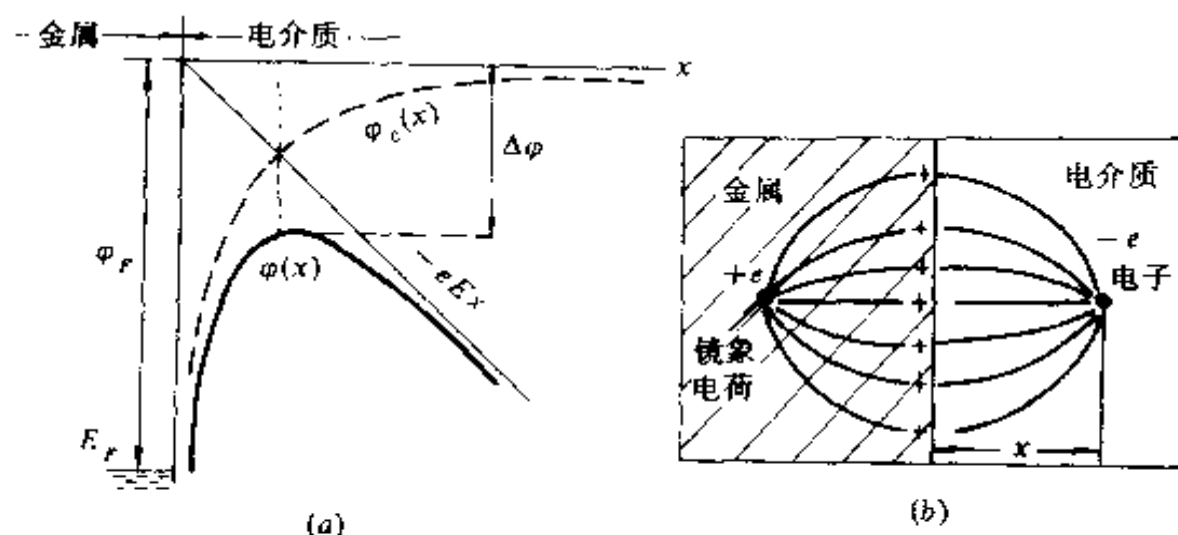


图 4-4 肖特基注入

(a)金属-电介质界面的势能关系; (b)注入电子及其镜像电荷。

③注入载流子。实验表明,参与电介质内部电流传导的电子和空穴在很多情况下是由金属电极注入到介质内部的。肖特基注入和隧道注入是最主要的载流子注入机制。

图 4-4 是金属-电介质界面附近发生肖特基注入时的势能关系。设电场沿着金属-电介质界面的法线 x 方向,当外电场等于零时,处在金属中费米(Fermi)能级 E_F 上的自由电子需要获得能量 ϕ_r 才能够进入电介质。 ϕ_r 是逸出功。电子注入电介质后在界面上感生出正电荷来,这一感生电荷将阻止电子离开界面。由图 4-4(b)可见,电子所受到的感生正电荷的作用,相当于电子与其成镜像对称的等量正电荷之间的作用。设电子距界面的距离为 x ,则电子 $-e$ 与其镜像电荷 $+e$ 之间的作用力 $F(x)$ 为

$$F(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon(2x)^2} = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x^2} \quad (4-22)$$

其中 ϵ 为电介质的介电常数。如果以电介质中的自由电子作为能量基准,则电子在界面附近的势能 $\varphi_0(x)$ 为

$$\varphi_0(x) = \int_{\infty}^x F(x)dx = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x} \quad (4-23)$$

如果沿着 x 轴加上外电场 E ,则电介质中自由电子的能级如图 4-4(a)所示,将按 $-eEx$ 倾斜。注入电子在电场 E 作用下的势能 $\varphi(x)$ 为

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \varphi_0(x) - eEx \\ &= -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x} - eEx \end{aligned} \quad (4-24)$$

对上式微分,即可求得 $\varphi(x)$ 的极大值以及与这一极大值相对应的距离 x_m 。

$$\varphi_m = - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} \quad (4-25)$$

$$x_m = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon E} \right)^{1/2} \quad (4-26)$$

由图 4-4(a) 可以清楚地看出, 在电场 E 的作用下, 电子从金属能级中的费米能级 E_F 向介质发射时, 所需越过的势垒高度已不是 ϕ_r , 而是 $\phi_r - \Delta\varphi$, 而

$$\Delta\varphi = - \left(\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2}$$

当电场较弱时, 金属电极中的自由电子可以通过隧道效应穿过金属-电介质界面处的势垒, 直接注入到电介质中。由图 4-4(a) 和式 (4-26) 可见, 当电场 E 很高时, 对应于 φ_m 的距离 x_m 很小。 x_m 实际上相当于势垒的半宽度。当 x_m 非常小, 以致与电子相关的德布罗意波的波长相当时, 电子便能通过隧道效应穿过高势垒注入到电介质中。在高电场下, 由隧道注入提供的可动电子是电介质电子电导不容忽视的一个重要组成部分。

(2) 电子的迁移率

无论是由杂质提供的, 还是由外电场注入电介质中的可动电子与空穴, 在电介质内部参与电流传导过程时, 可以分成两种运动类型: 漂移运动 (Drift movement) 和跳跃运动 (Hopping movement)。

由于各种原因进入导带的电子在电场作用下的漂移运动与金属和半导体中自由电子的漂移运动非常相似。设电场 E 沿着 x 方向, 电子在电场的作用下加速运动, 获得了沿电场方向的速度 v_x , 如果电子的有效质量为 m^* , 则电子沿电场方向运动的平均速度 \bar{v}_x 可从下式中求得:

$$m^* \frac{d\bar{v}_x}{dt} = -eE \quad (4-27)$$

但是,电子在晶体内部运动时又将和晶格结点上的离子相碰撞,使其速度降低。如果认为电子的减速与碰撞的次数有关,假定碰撞次数与电子运动的平均速度成正比,那么

$$\frac{d\bar{v}_x}{dt} = -\frac{1}{\tau} \bar{v}_x \quad (4-28)$$

其中 τ 是电场去除后 \bar{v}_x 衰减到零的这一过程的时间常数。对式(4-28)积分可得

$$\bar{v}_x = \bar{v}_{x0} e^{-t/\tau} \quad (4-29)$$

在电场作用下,达到平衡状态时, \bar{v}_x 恒定不变,这时由式(4-27)和(4-28)可得

$$\bar{v}_x = -\frac{e\tau}{m^*} E = -\mu_e E \quad (4-30)$$

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m^*} \quad (4-31)$$

μ_e 便是漂移电子的迁移率。上述结果从表面上看,与金属中自由电子的运动是完全相同的,实际上却不然。在电介质中,可动电子将使其周围的媒质发生极化,并使其周围的晶格发生局部畸变。例如电子将吸引周围的正离子而排斥周围的负离子。这种极化,在电子和周围晶格之间产生了局部电场,使电子不易摆脱被其本身所极化了的周围媒质,而在外电场的作用下漂移。朗道(Landau)认为这种电子的“局域化”或者电子的“自陷”使得电子的能量下降,因而处在较为稳定的状态下。派加(Pekar)则把这种电子连同被它所极化了的周围媒质称为极化子,简称极子(Polaron)。极化子这一概念的引入在处理电子与晶格的相互作用时非常方便,因而被广泛采用。如果晶

格的极化范围仅限于一个晶格常数,那么这种极子就称为低半径极化子或小极子。而如果极化区域扩展到几个晶格常数的区域,则称为高半径极化子或大极子。在许多电介质中,小极子对电流传导的作用是最重要的。如果不去深入地考察极化子与晶格的相互作用,那么极化子实际上就相当于有效质量 m^* 很高的电子。这就使极化子在电场作用下的漂移速度远低于自由电子在金属中的漂移速度。

如果电介质中的可动电子被束缚在施主电离中心上,这种可动电子就不一定要进入导带通过漂移运动参与电流传导过程,电子可以在邻近的施主电离中心之间通过跳跃运动参与电流传导。在施主电离中心附近被局域化了的电子通过热激活过程,越过势垒并在另一个电离中心附近重新局域化。这一过程与离子型载流子在电场作用下的迁移非常相似。电子的迁移率与式(4-9)在形式上是相同的

$$\mu_0 = \mu_0 e^{-u_0/kT} \quad (4-32)$$

$$\mu_0 = \frac{e\delta^2}{kT} \nu_0 \quad (4-33)$$

其中 u_0 为限制局域电子跃迁的势垒高度, δ 为两个施主电离中心之间的平均距离, ν_0 为电子在电离中心内的局域振动频率。

在低温下,参与跳跃运动的局域化电子可以来自极化子。事实上,这时极化子本身很难在电场下运动,可以把它们看成是一个局域化了的电子,从而通过热激活过程对跳跃电导作出贡献。

(3) 电子电导

电介质材料的电子电导要比离子电导复杂得多。大部分

电介质的电子电导的温度关系也像离子电导一样遵循指数关系

$$\gamma = A e^{-\frac{u}{kT}} \quad (4-34)$$

这主要是因为参与传导的载流电子(空穴)是从各种类型的电离中心上通过热激活过程产生的。然而,对过渡元素的金属氧化物,活化能 u , 通常都很小,载流电子数又很大,因此在室温和低温下,电子电导常常起着主要的作用,以致许多金属氧化物实际上是氧化物半导体。这类材料在传感器方面有很多实际应用。

电子电导的另一个重要特点是电流传导的非线性关系。大部分电介质的离子电导是线性的,传导电流正比于所加的电压,符合欧姆定律。但是对电子电导而言,由于普尔-弗兰克尔效应和肖特基效应,在不十分高的电场下,参与电流传导的载流电子数与所加的电场有关。这就使得电流随电压的增加比欧姆定律所预期的来得快。这时电导率 γ 是电场的函数,并且电场越高, γ 越大。在很强的电场下,隧道注入开始起作用。在强电场下,电介质内部还可能会发生中性分子的电离,这就使得电流随着电压很快上升,以致丧失绝缘能力。

电子电导的非线性在薄膜材料中应特别加以重视。由于材料很薄,在不高的电压下便能建立很强的电场,从而进入了电流传导的非线性区域。

4. 表面电导

电介质的表面电导是与电介质的实际应用密切联系在一起的。电介质的体积电导在很大程度上反映了材料本身的特征。电介质的表面电导则不仅与介质材料本身的性质有关,而

且在更大程度上取决于材料表面的湿润、氧化和沾污状态。

在固体电介质的情况下,表面电导 $G_s(S)$ 与平行电极间的距离 a 成反比,与平行电极的长度 b 成正比,如图 4-5(a)所示。则

$$G_s = \gamma_s \frac{b}{a}, \quad R_s = \rho_s \frac{a}{b} \quad (4-35)$$

其中 γ_s 是表面电导率

$$\gamma_s = G_s \frac{a}{b}, \quad \rho_s = R_s \frac{b}{a} \quad (4-36)$$

γ_s 的单位为西门子(S),与 G_s 相同。事实上,当 $a=b$ 时,无论 a 和 b 本身的数值多大,其表面电导 G_s 都是相同的,并且这一数值就等于表面电导率。因此 γ_s 在工程上常被称为方电导,与其相应的表面电阻率 ρ_s 则称为方电阻。

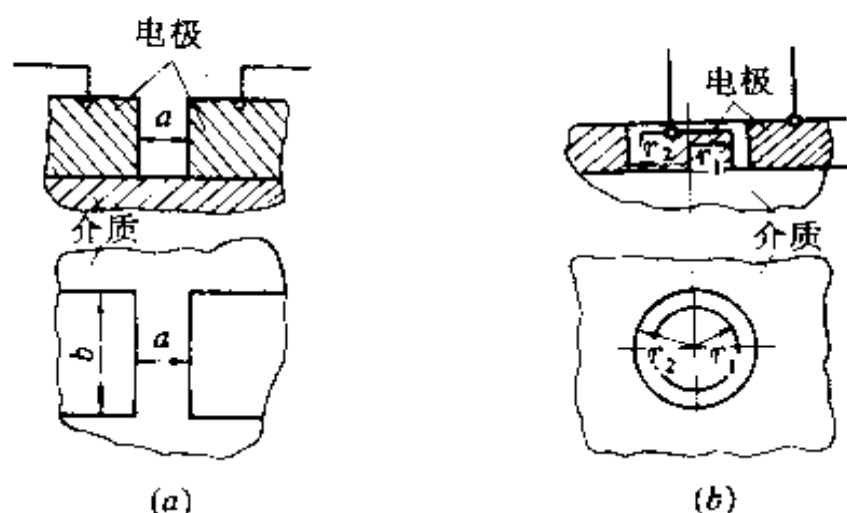


图 4-5 表面电导
(a)平行电极,(b)同心圆电极

实际工作中,常常采用图 4-5(b)所示的同心圆试样来测量表面电阻率。不难看出,在这一情况下

$$R_s = \frac{\rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (4-37)$$

当 $r_2 - r_1 \ll r_1$ 时, 可以近似得到

$$R_s = \frac{\rho_s}{\pi} \frac{r_2 - r_1}{r_2 + r_1} \quad (4-38)$$

表面电阻率 ρ_s 便可从式(4-37)式(4-38)通过实际测量求得。

实际经验表明, 湿度对于电介质的表面电阻率有很大的影响。在潮湿的环境下, 物体的湿润角越小, 硬度越高, 其表面电阻率的下降也越厉害。表 4-4 给出了一些材料的实测结果。

表 4-4 一些电介质材料的表面电阻率

材料	湿润角	莫氏硬度	$\rho_s (\Omega)$	
			相对湿度 0%	相对湿度 98%
聚四氟乙烯	113°	1-2	5×10^{17}	5×10^{17}
聚苯乙烯	98°	2	5×10^{17}	5×10^{15}
有机玻璃	73°	2-3	5×10^{15}	1.5×10^{16}
精细陶瓷	50°	4-5	1×10^{16}	1×10^{15}
熔融石英	27°	7	1×10^{17}	6.5×10^{19}

§ 4.2 固体电介质的击穿

1. 概述

固体电介质的击穿就是在电场作用下伴随着热、化学、力等等的作用而丧失其绝缘性能的现象。固体介质的击穿是相当复杂的, 除了表征材料本身的特性以外, 还受到一系列外界

因素的影响,诸如试样和电极的形状、外界媒质、电压类型、温度、介质散热条件等等。固体电介质的击穿理论还不够成熟,并且建立一个可以很好地解释所有现象的理论也是十分困难的,这里不详加讨论。本节仅介绍固体介质击穿的主要机制,并就一些实验现象简略地讨论各种因素对固体介质击穿的影响。

应该指出,在近代,除各种高电压设备以外,在电子材料和电子元器件方面,虽然所施加的电压值较低,但由于其有效厚度很薄,电介质仍可能承受着高电场的作用,因此介质击穿仍是个相当重要的问题。

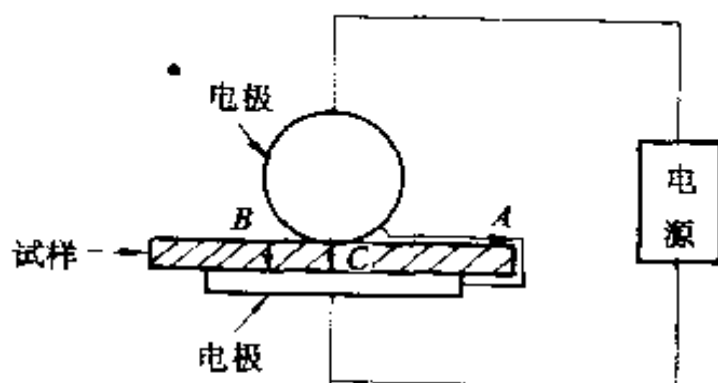


图 4-6 固体试样沿面放电路径 A 和边缘放电路径 B

与气体和液体电介质相比,固体电介质击穿有以下几个特点:一是固体介质的击穿强度比气体和液体介质高,约比气体高两个数量级,比液体高一个数量级左右;二是固体通常总是在气体或液体环境媒质中,因此对固体进行击穿试验时,击穿往往发生在击穿强度比较低的气体或液体环境媒质中,这种现象称为边缘效应,如图 4-6 所示,于是在进行固体击穿试

验时,必须尽可能地排除边缘效应;三是固体介质的击穿一般是破坏性的,击穿后在试样中留下贯穿的孔道、裂纹等不可恢复的伤痕。

一般说来固体电介质的击穿大致可以分为电击穿、热击穿、局部放电击穿以及树枝化击穿等几种机制。

2. 电击穿

(1) 电击穿过程

当固体电介质承受的电压超过一定的数值 U_b 时,就使其中有相当大的电流通过,使介质丧失绝缘性能,这个过程就是电击穿。一般采用击穿强度(也称击穿场强) E_b 来描述各种材料在电场中的击穿现象。

$$E_b = U_b/d \quad (4-39)$$

其中 d 为试样的厚度。通常 E_b 被认为是介质承受电场作用能力的一种量度,是材料介电特性之一。

在尽可能排除边缘效应的情况下,所测得固体电介质击穿场强约为 100MV/m 数量级左右。从宏观尺度上来看,这种击穿场强是相当高的。但如果从原子尺度上来看,这个电场却是非常低的。 100MV/m 可换算为 10^{-2}V/\AA 。这清楚地表明,通常所看到的击穿决不是由于电场对原子或分子直接作用所导致的。电击穿是一种集体现象。电场中足够的能量将通过电子或离子等其它粒子,被传送到材料组成的粒子上去。虽然很多学者多年来对固体电介质电击穿机制的研究作了不懈的努力,提出了种种理论,但到目前为止,进展并不显著,理论尚不成熟。这里介绍几种有关的理论观点。

通常,当电场强度升高至接近击穿强度时,材料中流过的大电流主要是电子型的。引起导电电子倍增的方式,也即击穿

的机制主要有：碰撞电离理论和雪崩理论，此外有时也可能发生齐纳(Zener)击穿，或称隧道击穿。

当晶体的温度高于绝对零度时，晶格的微小振动形成格波，其能量量子称为声子。在碰撞电离理论中，碰撞机制一般应考虑电子与声子的碰撞，同时也应该计及杂质和缺陷对自由电子的散射。若外加电场足够高，当自由电子在电场中获得的能量超过失去的能量时，自由电子便可在每次碰撞后积累起能量，最后发生电击穿。这与气体和液体的碰撞电离理论类似。在处理自由电子的运动时，可以采用单电子近似，也可以计入传导电子之间的相互作用而采用集体自由电子近似。这种理论在量子力学基础上可近似地估算一些结构简单的离子晶体的击穿场强。在数量级上它和实验结果一致，不过数学计算十分复杂。

雪崩理论是在电场足够高时，自由电子从电场中获得的能量在每次碰撞后都能产生一个自由电子。因此经 n 次碰撞后就有 2^n 个自由电子，形成雪崩式倍增效应。这些电子一方面向阳极迁移，一方面扩散，因而形成一个圆柱形空间，与图 3-5 类似，当雪崩式倍增效应贯穿两电极时，则出现击穿。

此外，当外加电场足够高时，由于量子力学的隧道效应，禁带电子就可能进入导带。在强场作用下，自由电子被加速，引起电子碰撞电离。这种电子雪崩过程同样引起很大的电流，但这并不导致晶体的破坏。导致晶体击穿的原因是由于隧道电流的增加，晶体局部温度提高，致使晶体局部熔融而破坏。这个机理首先是由齐纳提出的，因此称为齐纳击穿。研究表明，当禁带宽度狭窄时，隧道效应就比较显著。对电介质来说，禁带宽度大，一般在 4eV 以上，因而在 10^3MV/m 时，齐纳击穿

的可能性不大。但不能排除介质中因局部电场的集中而引起出现大隧道电流的可能性。

(2) 一些因素对固体电介质击穿场强的影响

以上讨论的是固体电介质本征击穿机制。固体介质的本征击穿强度是很高的,通常超过 100MV/m 。但实验结果表明,由于试样状况、外界因素、试验条件等的影响,实际材料的击穿强度往往偏低。而且各种因素对测量结果的影响有时甚至比材料本身结构的影响还要大。因此对本征介电强度的测量成为一个重要的课题。

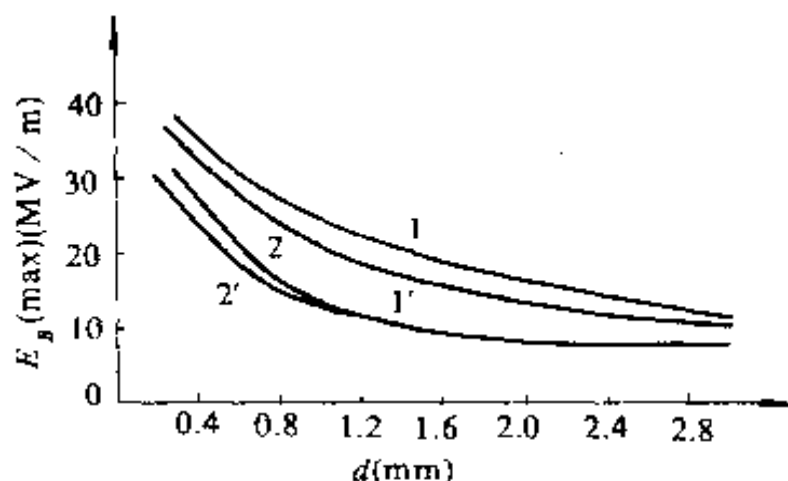


图 4-7 刚玉瓷和金红石瓷的击穿场强与试样厚度的关系, $f=50\text{Hz}$

1 和 1'—刚玉瓷在均匀电场和不均匀电场下的 E_g 值,

2 和 2'—金红石瓷在均匀电场和不均匀电场下的 E_g 值

很多固体电介质结构是不均匀的。材料结构的不均匀性在电击穿过程中往往对击穿强度产生非常显著的影响,而使均匀介质电击穿的许多规律不完全适用。图 4-7、图 4-8 和表 4-5,表 4-6 分别给出无机和有机固体材料厚度和击穿电压的关系。由以上图表可见,在不均匀介质中随着试样厚度的增

加,材料的 E_s 值显著下降。薄试样的 E_s 值比厚试样的要高得多,这是由于薄试样比较均匀,底点数目少的缘故。

表 4-5 玻璃和陶瓷材料的击穿场强与试样厚度、
电场均匀程度的关系

材料名称	试样厚度 (mm)	击穿场强 $E_{T(\max)}$ MV/m, $f=50\text{Hz}$	
		在油中试验	在磷酸三甲酚酯中试验*
金红石瓷	0.3	270	310
	1.5	105	105
	3.0	85	90
刚玉瓷	0.3	360	385
	1.5	170	200
	3.0	110	120
电工陶瓷	3.5	120	135
硅碱玻璃	0.01	—	3000
	0.10	1000	3000
	1.15	250	570
	1.80	208	525

* 其电阻率 $\rho_v = 5 \times 10^5 \Omega \cdot m$

表 4-6 一些高聚物的击穿强度

高聚物	E_b (MV/m)	高聚物	E_b (MV/m)
聚乙烯	18-28	聚乙烯薄膜	40-60
聚丙烯	20-26	聚丙烯薄膜	100-140
聚甲基丙烯酸甲酯	18-22	聚苯乙烯薄膜	50-60
聚氯乙烯	14-20	聚酯薄膜	100-130
聚苯醚	16-20	聚酰亚胺薄膜	80-110
聚砒	17-22	芳香聚酰胺薄膜	70-90
酚醛树脂	12-16		
环氧树脂	16-20		

电压的波形和频率对材料的击穿强度也有明显的影响,大部分材料在直流电压作用下的击穿场强比交流电压作用下的要高(见表 4-7)。随着电场频率的提高,击穿场强下降得很快。这是由于在直流电压作用下,试样内部的局部放电因空间电荷的作用比在交流电压作用下容易自灭,此外直流电场下的介质损耗比交流

电场下要小。随着频率的升高,局部放电的破坏过程加剧,并且热效应增加,因此导致击穿强度进一步下降。在脉冲电压

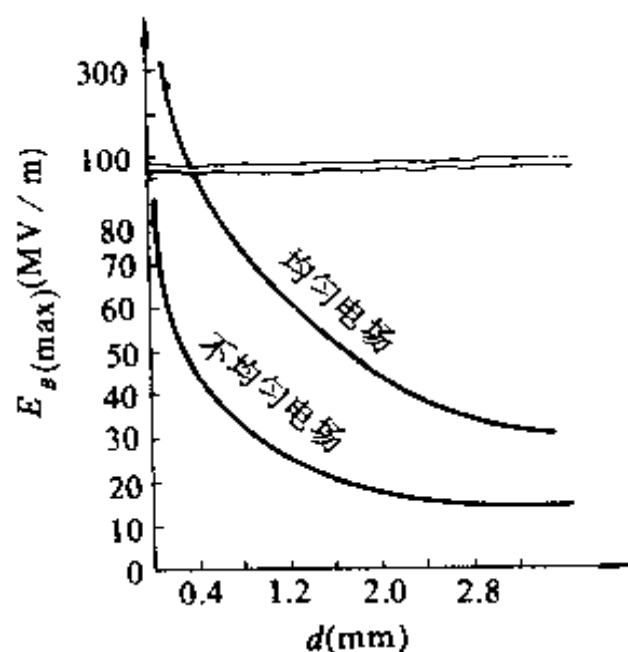


图 4-8 硅酸盐玻璃的击穿场强与试样厚度的关系 $f=50\text{Hz}$

作用下,由于电压作用时间短,局部放电造成的破坏和热的效应还来不及形成,因此击穿电压一般比直流的还高。由于工频电压对电介质的考验要比直流和脉冲电压严格,因此在工程上,电介质的击穿强度通常是指工频电压下的击穿强度。

表 4-7 一些无机电介质在直流和工频电压下的击穿场强

材料名称	试样厚度 (mm)	击穿强度 MV/m(在油中)	
		直流	交流 $f=50\text{Hz}$
金红石瓷	0.3	375	270
	1.5	175	105
	3.0	120	85
刚玉瓷	0.3	410	360
	1.5	250	170
	3.5	190	110
碱玻璃	1.5	300	220
	2.5	270	150

温度对各类电介质击穿场强的影响是不同的,并且有时情况还比较复杂。通常陶瓷材料 E_b 值与温度的关系不大,如图 4-9 所示。当温度升高时,不同的材料在一定的温度下,由电击穿过渡到热击穿,击穿场强逐渐下降。各种无机材料的击穿电场强度开始下降的温度为 $200-400^{\circ}\text{C}$ 之间。但在直流电压下,情况就不同了。有些陶瓷材料的 E_b 值随温度增加而下降,有的则上升,有些材料甚至还出现一个极大值。出现这种异常情况的原因还不清楚,有些研究者认为是由于陶瓷材料

各种类型的缺陷在撞击游离时所起的作用,目前还没有找到一定的规律性,具体实验结果需要具体分析。图 4-10 列出了几种高聚物的击穿场强与温度的关系曲线。从图中可以看出,高聚物的击穿场强都随温度的升高而降低。在温度较高的区域可能是由于高聚物的软化导致击穿场强降低。

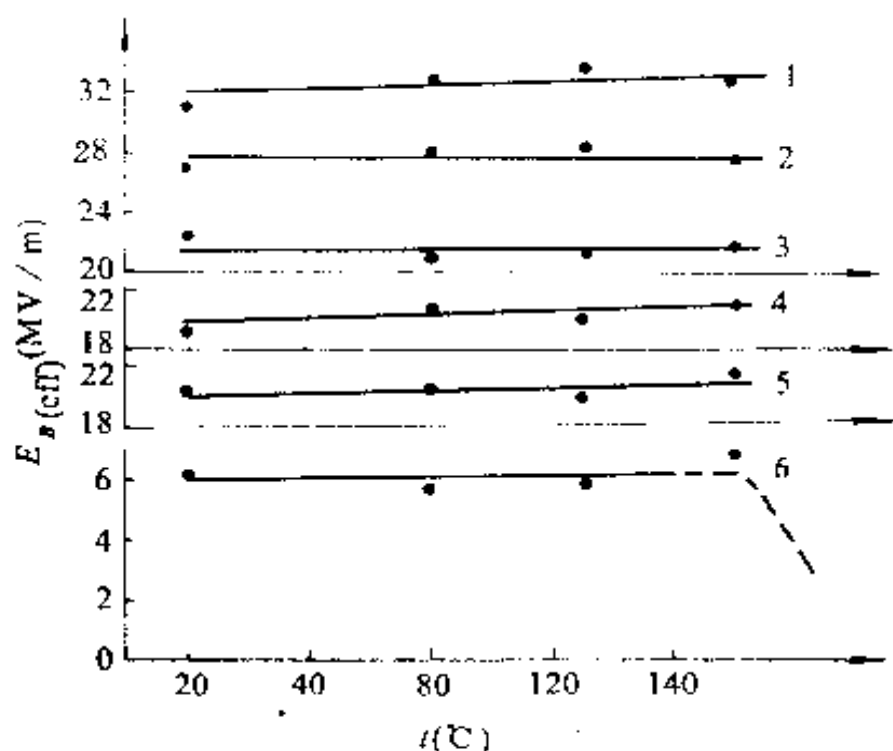


图 4-9 各种钛酸盐的击穿场强与温度的关系

1— MgTiO_3 ; 2— ZnTiO_3 ; 3— $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$;

4— SrTiO_3 ; 5— CaTiO_3 ; 6— BaTiO_3

总的来说:①固体介质的击穿场强往往取决于材料的均匀性;②大部分材料在交变电场下的击穿场强低于直流下的击穿场强。在高频下由于局部放电的加剧,使得击穿场强下降得更厉害,并且材料的介电常数越大,击穿场强下降得越多;③无机电介质在高频下的击穿往往具有热的特征,发生纯粹

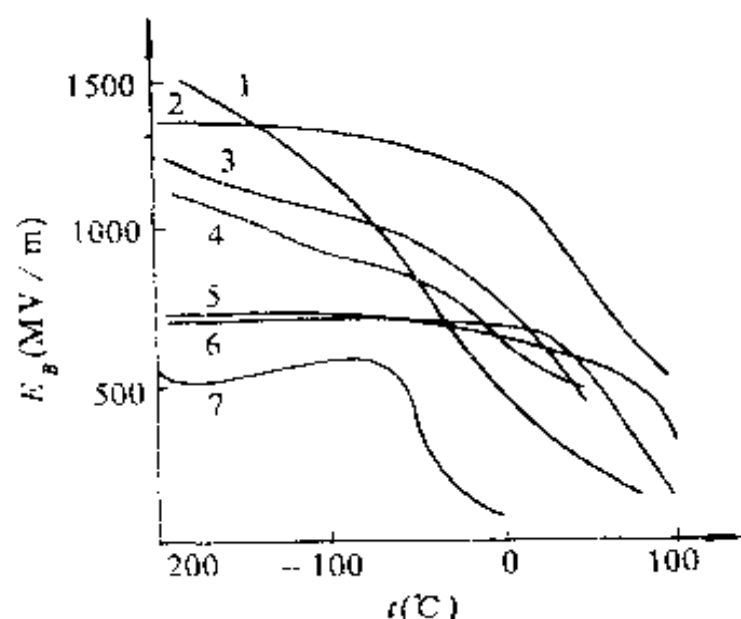


图 4-10 几种高聚物的击穿场强与温度的关系

1、结晶聚乙烯醇；2、聚甲基丙烯酸甲酯；3 聚乙烯-醋酸乙烯共聚物；
4、氯化聚乙烯(含氯 55%)；5、聚苯乙烯；6、结晶聚乙烯；7、聚异丁烯

电击穿的情况并不多见；④在室温附近，高分子电介质的击穿场强往往比陶瓷等无机材料要大，并且极性高聚物的击穿场强常常要比非极性的大；⑤在软化温度附近，热塑性高聚物的击穿场强急剧下降。

影响固体电介质击穿场强的因素还很多，这里不再一一进行讨论。

3. 热击穿

当固体电介质在电场作用下，由电导和介质损耗所产生的热量超过试样通过传导、对流和辐射所能散发的热量时，试样中的热平衡就被破坏，试样温度不断上升，最终造成介质永久性的热破坏，这就是热击穿。

显然，热击穿除与所加电压的大小、类型、频率和介质的

电导、损耗有关外,还与材料的热传导、热辐射以及试样的形状、散热情况、周围媒质温度等等一系列因素有关。

为了定量地研究介质在什么条件下发生热击穿,也即要获得热击穿判据,首先要建立介质在电场作用下的发热和散热的临界平衡方程,从而得到在各项条件下的热击穿电压。在电场作用下,如试样的发热功率为 W_1 ,散热功率为 W_2 ,临界热平衡方程即为

$$W_1(T_m) = W_2(T_m) \quad (4-40)$$

其中 T_m 为介质达到临界热平衡时的最高极限温度,与 T_m 相应的电压就是热击穿电压。实际上要建立临界热平衡解析式是相当复杂的。下面仅以一种最简单的情况为例加以说明,以使读者建立比较明确的概念。

设对面积为 A 、厚度为 d 的试样施加直流电压 U ,在这种情况下介质中只有漏导电流产生的热量。若介质的电导率为 γ ,则试样的电导 $G = \gamma A/d$,这时介质的发热功率 W_1 为

$$W_1 = GU^2 \quad (4-41)$$

前面已经指出介质的电导率 γ 随温度的上升呈指数式增加,其关系式可表示为

$$\gamma = A'e^{-B/T}$$

由此式,式(4-41)可写为

$$W_1 = \frac{AA'}{d}U^2e^{-B/T} = W_1(U, T) \quad (4-42)$$

上式表明, W_1 是电压 U 和介质温度 T 的函数,并随温度 t 增加指数式上升。图 4-11 给出了在不同的电压 U_1, U_2, U_3, \dots 下, W_1 与 T 关系的曲线族。

介质中所产生的热量,一方面使试样本身的温度升高,另

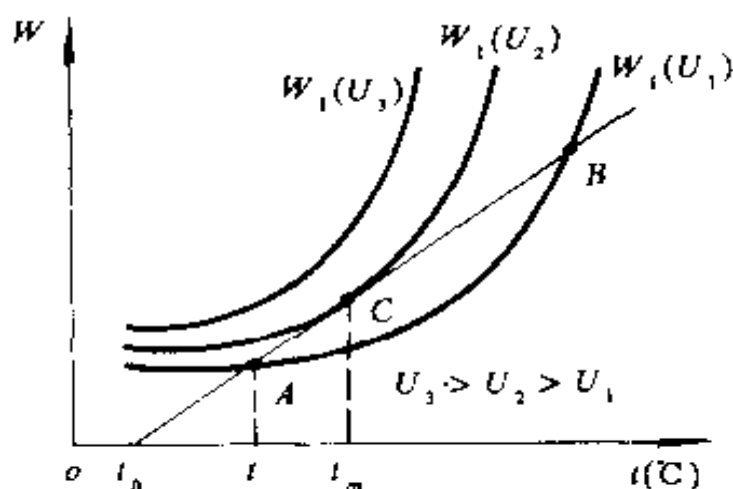


图 4-11 在电压作用下固体电介质的发热与散热曲线

一方面通过热传导和热对流向周围散发热量。如环境温度为 T_0 , 散热功率 W_2 与温差 $(T - T_0)$ 成正比则

$$W_2 = \beta(T - T_0) = W_2(T) \quad (4-43)$$

式中 β 为与热传导和热对流有关的散热系数, 可以把 β 看成是一个与温度无关的常数。由上式可见, 散热功率 W_2 与介质温度 t 是线性关系, 如图 4-11 所示。

由图 4-11 可见: ①当外加电压 U_1 较小时, 发热曲线 $W_1(U_1)$ 与散热曲线 W_2 在 A 点相交。这表明, 在 A 点发热功率 W_1 等于散热功率 W_2 , 介质处于热平衡情况, 这时试样的温度为 T , 电压可持续作用, 温度不再升高; ②若外加电压 U_3 较高, 这时发热功率 W_1 恒大于散热功率 W_2 , 曲线 $W_1(U_3)$ 与直线 W_2 不可能相交, 这表明介质在任何温度下都不会达到热平衡, 这就使介质温度不断地升高, 最后导致热击穿; ③在一定电压 U_2 下, 曲线 $W_1(U_2)$ 与直线 W_2 相切于 C 点, 相应于 C 点介质的温度为 T_m 。这就是介质达到临界热击穿时的最高极限温度。

因为当 $T < T_m$ 时, 发热功率 W_1 大于散热功率 W_2 , 温度将继续上升至 T_m , 而当 $T > T_m$ 时, $W_1 > W_2$, 介质温度将不断上升, 最后导致热击穿。发热曲线 $W_1(U_2)$ 是介质热稳定与不稳定状态的临界曲线, 电压 U_2 就是固体电介质热击穿电压, 以 U_t 表示。由于热击穿电压不仅取决于固体电介质的本质, 同时还取决于一系列外界因素, 因此热击穿电压往往不作为表征介质特性的参数。

显然, 当发热曲线 W_1 与散热直线 W_2 相切时, 切点 C 应满足以下条件:

$$\begin{aligned} W_1(U, T) \Big|_{T=T_m} &= W_2(T) \Big|_{T=T_m} \\ \frac{\partial W_1}{\partial U} \Big|_{T=T_m} &= \frac{\partial W_2}{\partial T} \Big|_{T=T_m} \end{aligned} \quad (4-44)$$

这就是固体电介质的热击穿判据。

当固体电介质临界热击穿最高极限温度 T_m 超过材料的最高工作温度时, 由于介质发热, 材料在低于 T_m 的温度下, 就可能失效。例如当 T_m 大于晶体材料的熔化温度, 或高于高聚物的玻化温度或软化温度时的情况就是如此。

对于介质损耗较高的固体介质材料, 在高频下的主要击穿形式是热击穿。

4. 局部放电击穿

局部放电就是在电场作用下, 在电介质局部区域中所发生的放电现象, 这种放电没有在电极之间形成贯穿的通道, 整个试样并没有被击穿。例如气体的电晕放电、液体中的气泡放电都是局部放电。对于固体电介质来说, 电极与介质之间常常存在着一层环境媒质: 气隙或油膜。就固体电介质本身来说, 实际上也是不均匀的, 往往存在着气泡、液珠或其它杂质和不

均一的组分等。例如陶瓷就是一种多孔性的不均匀材料。由于气体和液体介电常数较小,因此承受的电场强度较高。同时气体和液体的击穿场强又比较低,于是当外施电压达到一定数值时,在这些薄弱的区域,就发生局部放电。

局部放电是脉冲性的,其过程与电晕放电相同。放电结果产生大量的正、负离子,形成空间电荷,建立反电场,使气隙中的总电场下降,放电熄灭。这样的放电持续时间很短。约为 $10^{-8}\sim 10^{-9}$ s 在直流电压作用时,放电熄灭后要到空间电荷通过表面泄漏,使反电场削弱到一定程度,才能开始第二次放电。因此在直流电压作用下,放电次数甚少。在交流电压作用时,情况就有所不同。由于电压的大小与方向是变动的,放电将反复出现。如图 4-12 所示。由图可见,放电集中在外施交变电压上升或下降最陡的区域。外施交变电压增大或频率提高,放电次数就增加。以上情况表明局部放电是脉冲性的。

工程介质,从材料本身来说,其本征击穿场强一般较高,但由于介质的不均匀性和各种因素的影响,实际击穿强度往往并不很高,有时甚至要降低一、二个数量级,其中重要原因之一就是局部放电。

局部放电将导致介质的击穿和老化,因为局部放电除电的过程以外,还伴随着热、辐射、化学和应力作用等过程。这些过程的综合作用,就使介质击穿或老化变质。破坏过程是相当复杂的,本节不详细分析。

这里介绍一个便于说明、比较简单的破坏机理。大部分陶瓷材料中存在着相当大的气孔,其直径可达几个微米。这些气孔在电场作用下,特别是在高频电场作用下,将发生强烈的游离,而且气孔的直径愈大,游离电压愈低。在高频电压下,由于

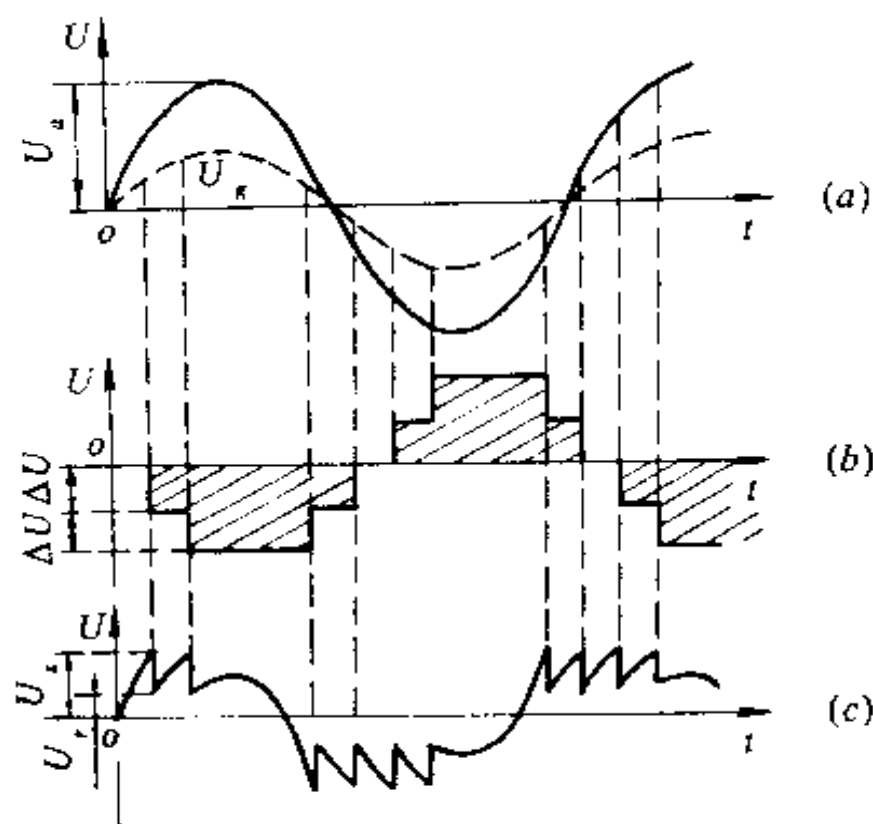


图 4-12 在交变电压作用下放电气隙中电压的变化
 U_a —外施交变电压, U_g —气隙上的分压; U_d —气隙放电电压, ΔU —空间电荷建立的反电压, U —反电场建立后气隙中的电压($=U_g - \Delta U$)

气孔中的强烈游离,产生大量的热量,使得气孔附近局部区域过热,在材料中产生相当高的内应力。当热应力超过一定限度时,材料因丧失机械强度发生破坏,以致失去抗电能力,造成“击穿”。这种形式的击穿,往往发生在质地疏松,介电常数十分高的材料中。

5. 其它击穿机制

(1) 树枝化击穿

树枝化是指在电场作用下,在固体电介质中形成的一种

树枝状气化痕迹。树枝是指介质中直径以数微米的充满气体的

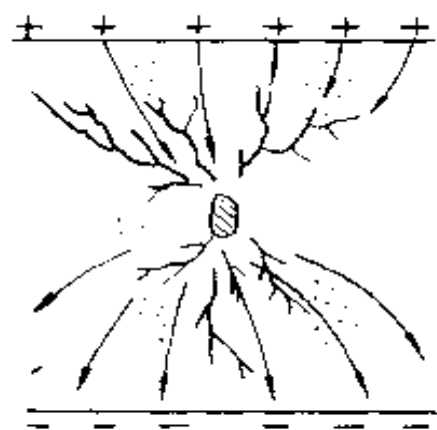


图 4-13 树枝化击穿

的微细管子组成的通道,如图

4-13 所示。树枝化主要发生在高分子电介质中。引起高聚物树枝化的原因很多,可以由于局部放电而发生,也可能由于电场局部集中或在脉冲电压作用下而产生,树枝化也能在潮气和水分存在下缓慢发生,此外树枝化还可能因为环境的化学

污染,材料中存在杂质和腐蚀性气体等而产生。高聚物树枝化后并没有被击穿,但树枝化是高聚物击穿的一个很主要的潜伏因素,经过一定过程以后,最终导致聚合物的击穿。

(2) 电-机械击穿

平板固体介质电容器加压后,两极板上即充上异性电荷,极间电场为 E 。两电极上异性电荷的相互作用,造成两电极间存在相互吸引。这个引力就使极间的介质受到挤压而发生变形。由于高聚物弹性模量小(比陶瓷材料等小两个数量级左右),容易变形,挤压的作用使聚合物的厚度减小。如温度有所增加,使材料杨氏模量下降,从而试样的厚度更显著地减小,这就使电场在电压不变情况下,进一步升高,最终导致击穿,常称为电-机械击穿。

(3) 沿面放电

沿固体电介质表面发生的气体击穿现象称为沿面放电。也称表面闪络。图 4-6 所示放电路径 A 即为沿面放电。沿面放电与固体介质的表面状况和表面的洁净程度密切相关。实验

表明,沿面放电电压明显低于纯气隙放电电压,介质表面受潮,被污染时,放电电压则更低。

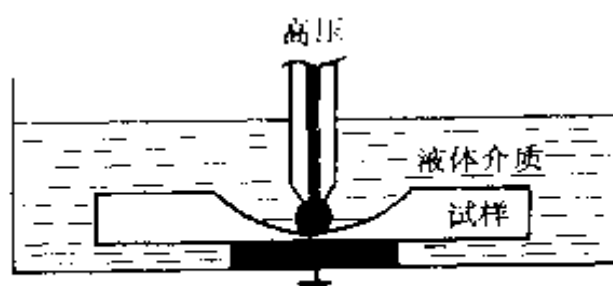


图 4-14 击穿试验装置示意图

在进行击穿实验时,要尽量防止沿面放电等边缘效应,因此常常采用高击穿强度的液体(如变压器油)或高击穿强度的气体(如 SF_6)作为媒质,同时还需要改进试样和电极系统的形状(见图 4-14)。

习 题

- 4-1. 固体电介质的体积电导和表面电导分别与什么因素有关?
- 4-2. 固体电介质上施加电场,其导电电流可分为几种? 分别由什么因素决定? 如何区分? 并说明电流与温度的关系。
- 4-3. 按电子性电导可将物质分为绝缘体、半导体、金属,试以能带论为基础加以说明。
- 4-4. 固体电介质中载流子有几种类型? 说明其对电导的影响及与温度的关系。
- 4-5. 对元素半导体和金属氧化物,杂质引起材料能级的变化有何不同?
- 4-6. 已知双层串联介质的表面积为 S ,介电常数、电导率及厚度分别为 $\epsilon_1, \gamma_1, d_1$ 和 $\epsilon_2, \gamma_2, d_2$ 。求在恒定电压 U 作用下产生的吸收电流与剩余电流(漏电流)的表示式。
- 4-7. 某晶体的电阻率与温度的一组数据如下表所示,求激活

能。

$\ln \rho$	12	11	10	8	
$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	1.50	1.25	0.99	0.74	

4-8. 求式(4-20)所示的势能 $\phi(x)$ 的极大值 ϕ_{\max} 以及对应的 x 值 (x_{\max}) 的表达式。若 $\varepsilon = 4.0$, $E = 10^4 \text{V/m}$, 10^6V/m , 10^8V/m , 求 x_{\max} 及 ϕ_{\max}

4-9. 用 Kröger-Vink 符号, 标记下列情况下所产生的缺陷化学方程:

- (1) 将 KI 掺入到 NaCl 中;
- (2) 将 CaCl_2 掺入到 NaCl 中;
- (3) 将 CaO 掺入到 MgO 中;
- (4) 将 FeO 掺入到 Fe_2O_3 中。

4-10. 何为固体电介质击穿、本征介电强度?

4-11. 与气体、液体相比, 固体电介质击穿有何特点?

4-12. 固体电介质击穿通常可分为几种? 都是什么?

4-13. 固体电介质击穿受什么因素制约?

4-14. 在实际测试击穿场强时, 因电极不能与介质材料的完全紧密接触, 往往在介质板与电极间存在一空气薄层而影响测试精度。已知 4 种介质的击穿场强与介电常数分别为 2KV/mm , 2.5KV/mm , 200KV/mm , 250KV/m ; 5000, 5, 500, 5, 介质板厚均为 0.2mm , 电极与介质板间空气层厚度为介质板厚度的 1%。对 4 种介质分别测量, 试求实验得到的 4 种介质的表观击穿场强。讨论因空气层

的存在引起的测试误差。

- 4-15. 一圆柱体电容器内充满两层均匀介质,内层是 $\epsilon_1 = 40$ 的油纸,其内、外半径分别为 2.0cm, 2.3cm,外层是 $\epsilon_2 = 7.0$ 的玻璃,其外半径为 2.5cm,已知油纸和玻璃的击穿场强分别为 12MV/m, 10MV/m. 问电容器能耐多高的电压?当外加电压逐渐升高时,哪层介质首先被击穿?若两层介质位置互换,结果又如何?
- 4-16. 什么是沿面放电?沿面放电有何特点?
- 4-17. 用一串联双层介质作击穿实验,其厚度分别为 d_1, d_2 ,相对介电常数分别为 ϵ_1, ϵ_2 ,电导率分别为 γ_1, γ_2 ,击穿强度分别为 E_{B1}, E_{B2} 。
- (1)写出其最大击穿电压对应的条件。
- (2)已知 $\epsilon_1 = 4, \epsilon_2 = 6; d_1 = 0.2\text{mm}, d_2 = 0.8\text{mm}; \gamma_1 = 4 \times 10^{-11}\text{S/m}, \gamma_2 = 8 \times 10^{-12}\text{S/m}; E_{B1} = 6\text{MV/m}, E_{B2} = 3\text{kV/m}$. 设双层介质局部放电起始电压为 $U = 3\text{kV}$,求其击穿电压,并加以讨论。
- 4-18. 正常电介质击穿场强 E_B 随 d 增加而减小,试分析之。
- 4-19. 固体电介质击穿强度随作用电压频率的增加而下降,其中部分原因是由于高频下介质损耗而产生的热效应。若测试时,将固体电介质置于一恒温箱中,情况有何变化?试分析之。
- 4-20. 将固体电介质分别置于两种液体介质中测量其击穿强度,假设液体的 $E_{B2} = 2E_{B1}$,热导率 $k_2 = 2k_1$,试分析对电击穿、热击穿两种情况两种液体的不同影响。

主要参考书目

- [1] [USSR]Tareev, B.; *Physics of Dielectric Materials*, Translated by Troitsky. A. , Moscow, Mir Publishers, 1975
- [2] [法]科埃略著:《电介质物理学》,吕景楼,李守义译,北京,科学出版社,1984
- [3] Anderson, J. C; *Dielectric* , London, Chapman and Hall Ltd, 1964
- [4] 方俊鑫 殷之文:《电介质物理学》,北京,科学出版社,1989
- [5] 黄昆:《固体物理学》,北京,人民教育出版社,1966
- [6] 姚熹:《无机电介质》,西安交通大学,1963
- [7] 刘耀南 邱昌容:《电气绝缘测试技术》,北京,机械工业出版社,1981
- [8] 陈季丹 刘子玉:《电介质物理学》,北京,机械工业出版社,1982
- [9] Azároff, L. V; *Electronic Processes in Materials*, New York, McGraw-Hill Book Company, 1963
- [10] 犬石嘉雄:《誘電体現象論》東京,電気学会,1983

第五章 晶体的压电性质

§ 5.1 晶体与压电性

1880 年居里兄弟首先在石英晶体中发现了压电效应。对于不存在对称中心的异极晶体,加在晶体上的外力除了使晶体发生形变以外,同时,还将改变晶体的极化状态,在晶体内部建立电场,这种由于机械力的作用而使介质发生极化的现象称为正压电效应。反之,如果把外电场加在这种晶体上,改变其极化状态,晶体的形状也将发生变化,这就是逆压电效应。二者统称为压电效应。

晶体是否具有压电效应,取决于晶体构造的对称性。在晶体的 32 种点群中,具有对称中心的 11 个点群不会有压电效应。在 21 种不存在对称中心的点群中,除了 432 点群因为对称性很高,压电效应退化以外,其余 20 个点群都有可能产生压电效应。这 20 个点群是:1,2, m ,222,2mm,4, $\bar{4}$,422,4mm, $\bar{4}2m$,3,32,3m,6, $\bar{6}$,622,6mm, $\bar{6}m2$,23, $\bar{4}3m$ 。此外,对于描写复杂材料对称性的 7 种居里群中,有 3 种可能产生压电效应。他们是 ∞m , $\infty 2$, ∞ 。

晶体构造上不存在对称中心是产生压电效应的必要条件,后面我们还将证明这一点。这里首先可用图 5-1 的示意图来解释,图 5-1(a)是压电晶体的示意图。当没有外力作用时晶

体中的正负电荷中心重合,晶体对外不呈现极化,单位体积中的电矩即极化强度等于零。但是,在外力作用下,晶体发生形变时,正负电荷中心相互分离,这时单位体积中的电矩就不再等于零,晶体便对外表现出极性。对于有对称中心的晶体,无论有无外力作用,晶体中的正负电荷中心总是重合在一起的,因此不会产生压电效应。

晶体的压电效应是由于应力 X 和应变 ϵ 等机械量与电场强度 E 和电位移 D (或极化强度 P) 等电气量之间的耦合效应造成的。并且晶体的这种机电耦合效应带有明显的方向性。因此在讨论晶体的压电效应之前,有必要首先讨论一下描述晶体的介电性质和弹性及其各向异性的方法

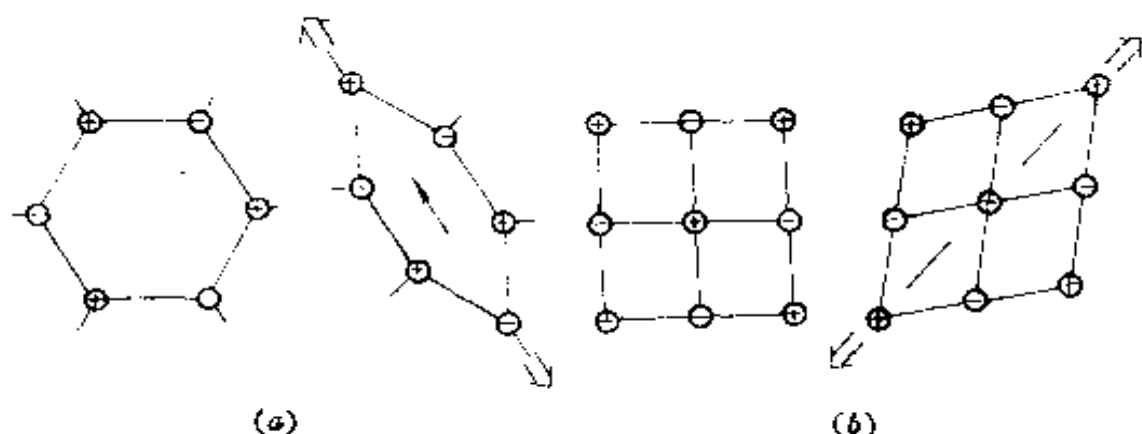


图 5-1 晶体压电效应的示意图
(a)无对称中心的异极晶体;(b)有对称中心的异极晶体

§ 5.2 晶体的各向异性

1. 晶体的对称性与对称操作

如果把晶体的结构抽象成为某种理想的、有限的几何图

形,然后研究这种几何图形的对称特点,那末这种对称性就称为晶体的宏观对称性;如果深入到晶体结构内部,研究以空间点阵方式无限分布的各种质点的分布规律,那么这种对称性就称为微观对称性。

晶体结构上的对称性可用对称元素及其组合来描述。凡是能使某一图形作有规律重复的操作或变换称为对称操作或对称变换。进行对称操作时所凭借的几何元素就称为对称素。

晶体只有为数不多的几种对称素,由这些对称素组合而产生的对称类型也是有限的,因为晶体构造的对称性要受到空间点阵这一特殊构造几何规律的制约,这是晶体的对称性与任意图形对称性的一个主要区别。

晶体的宏观对称素有对称中心(符号 i 表示),对称面(符号 m 表示),1,2,3,4,6 重旋转对称轴和像转对称轴(符号 1,2,3,4,6 和 $\bar{1},\bar{2},\bar{3},\bar{4},\bar{6}$ 表示)等四大类。其中独立的对称素只有 $i,m,1,2,3,4,6$ 和 $\bar{4}$ 等八种。可以证明,这些对称素的各种可能组合方式一共只有 32 种,称为 32 种对称型或 32 种点群(点群的意思是指各对称素组合而成的对称素群有一个公共的交点)。表 5-1 为 32 种点群的国际符号及其按晶系的分布情况,点群的国际符号直接给出了晶体的特征对称素,表中也同时列举了在晶体的结构分析中曾广泛采用过的熊夫利斯(Schoenflies)符号。

晶体的微观对称素除了包含全部宏观对称素外,还有滑移对称面和螺旋对称轴两大类。晶体中各种微观对称素的组合结果给出了 230 种对称型,称为 230 种空间群,空间群反映了晶体内部各类质点分布的对称规律。

晶体的物理性质与晶体的宏观对称型——点群有着很密

切的联系,而在进行晶体的结构分析时则需确定其所属的空间群。

2. 晶体的物理性质

晶体的物理性质是晶体本身所固有的一种属性,例如密度、热释电系数、介电常数、压电常数、弹性常数等,这些量把描述晶体状态的两个物理量联系了起来,它们可以是标量,也可以是矢量或张量。

表 5-1 32 种点群

晶系	点群符号		对称素	点群中心	特征对称素
	国际符号	熊夫利斯符号			
三斜晶系	1	C_1	G_1	空间中任意点 倒反中心	没有对称轴
	$\bar{1}$	C_i	G_1C		
单斜晶系	2	C_2	G_2	旋转轴上的任意点	一个 2 次轴
	m	C_s	P	反映面上的任意点	
	$2/m$	G_{2h}	G_2PC	倒反中心	
正交晶系	222	$D_2(V)$	$3G_2$	旋转轴的交点	三个彼此相垂直的 2 次轴
	$mm2$	C_{2v}	G_22P	旋转轴上的任意点	
	mmm	$D_{2h}(V_h)$	$3G_23PC$	倒反中心	
四方晶系	4	C_4	G_4	旋转轴上的任意点	一个 4 次轴
	$\bar{4}$	S_4	G_{4h}	像转轴上的任意点	
	$4/m$	C_{4h}	G_4PC	倒反中心	
	422	D_4	G_44G_2	旋转轴的交点	
四方晶系	$4mm$	C_{4v}	G_44P	旋转轴上的任意点	一个 4 次轴
	$\bar{4}2m$	$D_{2d}(V_d)$	$G_{4d}2G_22P$	像转轴上的任意点	

续表 5-1

晶系	点群符号		对称素	点群中心	特征 对称素
	国际符号	熊夫利斯 符号			
	$4/mmm$	D_{4h}	$G_4 4G_2 8PC$	倒反中心	
三方晶系	3	C_3	G_3	旋转轴上的任意点	一个 3 次轴
	$\bar{3}$	$C_{3i}(S_6)$	$G_3 C$	倒反中心	
	32	D_3	$G_3 3G_2$	旋转轴的交点	
	3m	C_{3v}	$G_3 3P$	旋转轴上的任意点	
	$\bar{3}m$	D_{3d}	$G_3 3G_2 3PC$	倒反中心	
六方晶系	6	C_6	G_6	旋转轴上的任意点	一个 6 次轴
	$\bar{6}$	C_{3h}	G_{18}	像转轴上的任意点	
	6/m	C_{6h}	$G_6 PC$	倒反中心	
	622	D_6	$G_6 6G_2$	旋转轴的交点	
六方晶系	6mm	C_{6v}	$G_6 6P$	旋转轴上的任意点	一个 6 次轴
	$\bar{6}m2$	D_{3h}	$G_{18} 3G_2 3P$	像转轴上的任意点	
	6/mmm	D_{6h}	$G_6 6G_2 7PC$	倒反中心	
立方晶系	23	T	$4G_3 3G_2$	旋转轴的交点	四个 3 次轴 三个 4 次轴 及六个 2 次轴
	m3	T_d	$4G_3 3G_2 3PC$	倒反中心	
	432	O	$3G_4 4G_3 6G_2$	旋转轴的交点	
	$\bar{4}3m$	T_d	$4G_3 3G_2 3G_4 6P$	旋转轴的交点	
	m3m	O_h	$3G_4 4G_3 6G_2 9PC$	倒反中心	

(1) 标量、矢量与张量

标量是一种没有方向性的物理量,只要给出其数值大小即可将其完全确定。例如表示物体状态的量有温度 T 、重量 W 、体积 V 、内能 U 、熵 S 等,表示物体性质的量有密度 ρ 、比热 c 等,这些量都是与测量时所取的方向无关的。标量又可以称为零阶张量。

矢量是一种既要规定其数值大小,又要规定其在参考坐标系中的指向的物理量。例如描述物体状态的物理量有电场强度 E 、极化强度 P 、电位移 D 等。表示物体性质的物理量如热释电系数 p 等。矢量除了可用其量值的大小和方向加以规定外,也可用其在直角坐标系中沿着 Ox_1 、 Ox_2 、 Ox_3 三个轴向上的分量加以规定,例如电场强度矢量 E 可用其三个分量 E_1 、 E_2 、 E_3 表示,并写成

$$E = [E_1, E_2, E_3]$$

矢量又可以称为一阶张量。

张量是物理量的更为一般的形式。张量的定义比较抽象,是用其在坐标变换时所具有的变换关系来定义的。这里我们可以首先从矢量的概念加以推广。假定电介质中的电场强度矢量为 E ,电位移矢量为 D ,在各向同性的媒质中 D 矢量与 E 矢量的方向相同,并可写成

$$D = \epsilon E \quad (5-1)$$

其中 ϵ 为介电常数。在直角坐标系 Ox_1 、 Ox_2 、 Ox_3 中,矢量 E 和 D 的分量分别为 $E = [E_1, E_2, E_3]$ 和 $D = [D_1, D_2, D_3]$,他们之间并有以下关系:

$$D_1 = \epsilon E_1, \quad D_2 = \epsilon E_2, \quad D_3 = \epsilon E_3 \quad (5-2)$$

D 和 E 的各分量之间也存在着线性关系。但是对于各向异性的晶体情况就不同了。 D 矢量和 E 矢量的方向不再相同,这

就是说, D 矢量的每一个分量不仅取决于与其轴向相同的电场强度分量, 同时也受到另外两个与其正交的电场强度分量的影响。一般来说, 这种关系可以写成

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \varepsilon_{11}E_1 + \varepsilon_{12}E_2 + \varepsilon_{13}E_3 \\ D_2 &= \varepsilon_{21}E_1 + \varepsilon_{22}E_2 + \varepsilon_{23}E_3 \\ D_3 &= \varepsilon_{31}E_1 + \varepsilon_{32}E_2 + \varepsilon_{33}E_3 \end{aligned} \right\} \quad (5-3)$$

其中的系数 ε_{11} 、 ε_{12} 、 ε_{13} 等具有介电常数的量纲, 它们把电位移的各个分量与电场强度各个分量联系了起来。显然, 需要用 9 个常数才能充分描述晶体在电场中的极化, 这 9 个数可以写成一个方阵

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (5-4)$$

方阵两边的括号用张量的记号, ε_{11} 、 ε_{12} 、 ε_{13} 等称为张量的组元。介电常数张量是一个二阶张量, 它把两个矢量联系了起来。晶体的电导率、热导率、磁化率等也是二阶张量, 他们都是描述晶体性质的张量。此外, 应力和应变也是二阶张量, 他们是描述晶体状态的张量。

式(5-3)可以采用简化的形式表示

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{1j}E_j \\ D_2 &= \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{2j}E_j \\ D_3 &= \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{3j}E_j \end{aligned} \right\} \quad (5-5)$$

或者可以采用更加简单的表示方法:

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} E_j \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5-6)$$

实际上,在张量运算中广泛采用爱因斯坦惯例,将上式中的求和记号略去而写成

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (5-7)$$

按照这一惯例,当一脚标在同一项中重复出现时,应理解为对该重复脚标项自动求和。因此这种重复脚标可以采用任意的字母表示。式(5-4)所示的介电常数张量也常用 (ϵ_{ij}) 来代表,或者像矢量一样采用无脚标的黑体字 ϵ 来表示。

晶体的有些性质需要用高阶张量来表示。例如晶体的压电常数 (d_{ijk}) 是三阶张量,有 27 个组元;晶体的弹性常数 (c_{ijkl}) 和 (s_{ijkl}) 是四阶张量,各有 81 个组元。

(2) 张量与坐标变换

在式(5-7)中 ϵ_{ij} 是电位移矢量 D 和电场强度矢量 E 在各坐标轴上的投影 D_i 和 E_j 之比。显然, D 矢量和 E 矢量在正交坐标系中沿着各轴的投影是与坐标系的选择有关的。当坐标系改变时, D 和 E 矢

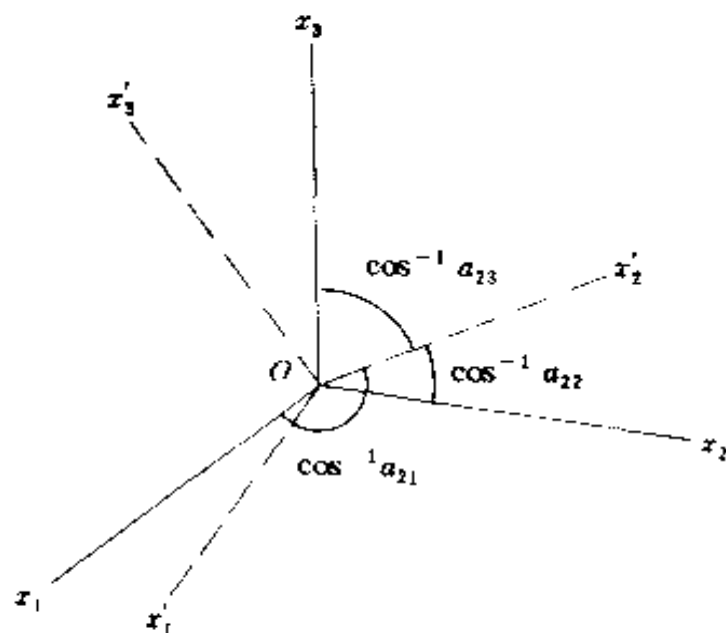


图 5-2 坐标轴的变换

量沿着新坐标轴的分量 D_i 和 E_j 的值将会改变,因而 ϵ_{ij} 的值

也将改变。在考察晶体的各向异性时,我们需要知道晶体的各种性质沿着空间不同方向的数值,同时也希望了解在进行对称操作时,晶体的性质是怎样发生变化的。这就要求我们找出在坐标系发生变换时,各矢量和张量的组元如何进行变换。

让我们首先考虑坐标轴的变换。设变换前的一组坐标轴为 x_1, x_2 和 x_3 , 变换后的坐标轴为 x'_1, x'_2 和 x'_3 。这两组坐标轴的原点相同, 对应坐标轴上的长度单位相同, 且在同一坐标系中各轴都是互相正交的, 如图 5-2 所示。

新旧坐标轴之间的角度关系可用一组方向角的余弦来表示。

	x_1	x_2	x_3	
x'_1	a_{11}	a_{12}	a_{13}	(5-8)
x'_2	a_{21}	a_{22}	a_{23}	
x'_3	a_{31}	a_{32}	a_{33}	

例如新坐标轴 x'_2 相对于旧坐标轴 x_1, x_2, x_3 的方向余弦为 a_{21}, a_{22}, a_{23} ; 旧坐标轴 x_1 相对于新坐标轴 x'_1, x'_2, x'_3 的方向余弦为 a_{31}, a_{11}, a_{21} , 其中 a 的第一个脚标代表新坐标轴, 第二个脚标则代表旧坐标轴。 a_{ij} 为轴 x'_i 与 x_j 之间的方向余弦(即其夹角的余弦), 我们常用矩阵 (a_{ij}) 来代表式(5-8)中由 a_{ij} 排列而成的方阵。

设在旧坐标系中有一个点 P , 其坐标为 (x_1, x_2, x_3) , 该点在新坐标系中的坐标则为 (x'_1, x'_2, x'_3) , 按照新、旧坐标系的几何关系, 应有以下变换关系:

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \end{aligned} \right\} \quad (5-9)$$

或 $x'_i = a_{ij}x_j$ (5-10)

同样也可以有

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= a_{11}x'_1 + a_{21}x'_2 + a_{31}x'_3 \\ x_2 &= a_{12}x'_1 + a_{22}x'_2 + a_{32}x'_3 \\ x_3 &= a_{13}x'_1 + a_{23}x'_2 + a_{33}x'_3 \end{aligned} \right\} \quad (5-11)$$

或 $x_i = a_{ji}x'_j$ (5-12)

矢量的变换与坐标的变换形式上很相似, 设矢量 P 在旧坐标系中沿着 x_1, x_2, x_3 轴的分量为 P_1, P_2, P_3 , 而在新坐标系中沿着 x'_1, x'_2, x'_3 的分量为 P'_1, P'_2, P'_3 , 则其变换关系为

$$P'_i = a_{ij}P_j \quad (5-13)$$

以及

$$P_i = a_{ji}P'_j \quad (5-14)$$

对于另一矢量 Q , 也可以写出类似的变换关系。

张量的变换与矢量的变换有很密切的关系, 此处以二阶张量为例进行讨论。设二阶张量 T 把两个矢量 P 和 Q 联系起来。

$$P_i = T_{ij}Q_j \quad (5-15)$$

张量 T 在旧坐标系 x_1, x_2, x_3 中的组元为 T_{ij} , 在新坐标系 x'_1, x'_2, x'_3 中的组元为 T'_{ij} , 根据式(5-15), 通过矢量 P 和 Q 的一系列变换即可得到 T'_{ij} 和 T_{ij} 之间的变换关系。注意到在各种变换关系中, 同一项中出现的重复脚标可以任意使用不同的字母, 由式(5-13)有

$$P'_i = a_{ik}P_k \quad (5-13a)$$

根据式(5-15),有

$$P_i = T_{ik} Q_k \quad (5-15a)$$

对 Q_k 实行相似的变换可得

$$Q_k = a_{ji} Q'_j \quad (5-16)$$

将以上各方程结合起来则有

$$P'_i = a_{ik} P_k = a_{ik} T_{kl} Q_l = a_{ik} T_{kl} a_{ji} Q'_j$$

或

$$P'_i = T'_{ij} Q'_j \quad (5-17)$$

这样,最后就得到了我们所需要的转换关系。

$$T'_{ij} = a_{ik} a_{jl} T_{kl} \quad (5-18)$$

式(5-18)是一个很重要的关系,称为二阶张量的变换定律。式中等式右边, k 和 l 是重复脚标,这意味着上式需要对 k 和 l 分别由 1 到 3 求和,为此可首先对 k 求和,然后再对 l 求和(或者先对 l 求和,再对 k 求和),其结果为

$$\begin{aligned} T'_{ij} = & a_{i1} a_{j1} T_{11} + a_{i1} a_{j2} T_{12} + a_{i1} a_{j3} T_{13} \\ & + a_{i2} a_{j1} T_{21} + a_{i2} a_{j2} T_{22} + a_{i2} a_{j3} T_{23} \\ & + a_{i3} a_{j1} T_{31} + a_{i3} a_{j2} T_{32} + a_{i3} a_{j3} T_{33} \end{aligned} \quad (5-18a)$$

这一方程共有 9 项,注意到对每一组 i 和 j 都有一个类似的方程,因此式(5-18)实际上代表了 9 个方程,每个方程各有 9 项。已知张量 T 在旧坐标系中的各组元 T_{kl} ,新、旧坐标系之间的方向余弦 (a_{ij}) ,则通过式(5-18)即可得到张量 T 在新坐标系中的各组元 T'_{ij} 。

同样方法可以求得由新坐标系变换回旧坐标系时的关系为

$$T_{ij} = a_{ik} a_{jl} T'_{kl} \quad (5-19)$$

对于高阶张量,采用同样方法可以得出其变换定律为

$$T'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}T_{lmn} \quad (5-20)$$

$$T_{ijk} = a_{ib}a_{ja}a_{kc}T'_{bac} \quad (5-21)$$

以及

$$T'_{ijkl} = a_{im}a_{jn}a_{ko}a_{lp}T_{mnop} \quad (5-22)$$

$$T_{ijkl} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}T'_{mnop} \quad (5-23)$$

把式(5-13)、(5-18)、(5-20)和(5-22)所表示的矢量、二阶张量、三阶张量和四阶张量的变换定律与式(5-10)坐标的变换规律相比较,我们可以发现,矢量的变换相当于坐标的变换,二阶张量的变换相当于坐标乘积的变换,三阶张量与四阶张量的变换相当于坐标的三重和四重积的变换。事实上,张量正是按照以上所述的变换定律来定义的。从物理学来看,张量代表了一种物理量,在坐标系 x_i 中的组元数取决于其阶数,对于一阶张量为 3 个,二阶张量为 9 个,三阶张量为 27 个,四阶张量为 81 个,可用通式 3^n 表示,其中 n 为阶数。在坐标转换时,各组元按照上述的变换定律进行变换。

由上可见,坐标变换是考察矢量和张量变换的基础。

(3) 二阶张量的几何表示

如前所述,晶体性质的各向异性需要用张量来描述。如果我们能够采用几何方式来描述张量,那么晶体性质沿着空间不同方向上的变化就会变得更加直观,这里我们只讨论二阶张量的几何表示。

首先,让我们考察一个二次方程

$$S_{ij}x_ix_j = 1 \quad (5-24)$$

将上式对 i 和 j 展开,则有

$$S_{11}x_1^2 + S_{12}x_1x_2 + S_{13}x_1x_3$$

$$\begin{aligned}
& + S_{21}x_1x_2 + S_{22}x_2^2 + S_{23}x_2x_3 \\
& + S_{31}x_3x_1 + S_{32}x_3x_2 + S_{33}x_3^2 = 1
\end{aligned}
\tag{5-24a}$$

如果设 $S_{ij}=S_{ji}$, 对上式加以归并, 则有

$$\begin{aligned}
& S_{11}x_1^2 + S_{22}x_2^2 + S_{33}x_3^2 \\
& + 2S_{23}x_2x_3 + 2S_{31}x_3x_1 + 2S_{12}x_1x_2 = 1
\end{aligned}
\tag{5-24b}$$

显然, 这是一个中心在原点的二次曲面方程, 一般来说, 可能是一个椭球面或双曲面。

如果把式(5-24)中的坐标轴 Ox_i 变换为新的坐标 Ox'_i , 则由式(5-12)的坐标变换关系

$$\begin{aligned}
x_i &= a_{ik}x'_k \\
x_j &= a_{lj}x'_l
\end{aligned}$$

可以得到

$$S_{ij}a_{ik}a_{lj}x'_kx'_l = 1$$

上式可以写成

$$S'_{kl}x'_kx'_l = 1$$

其中

$$S'_{kl} = a_{ik}a_{lj}S_{ij} \tag{5-25}$$

将此式与二阶张量的变换定律式(5-18)进行比较, 如果注意到在这些关系式中脚标重复项所采用的符号是可以任意选择时, 那么立即可以发现, 这两个关系式是完全相同的。由于在以上分析中, 我们曾经假定, 当 $S_{ij}=S_{ji}$ 时, 式(5-24)在几何意义上代表了一个二次曲面, 因此, 如果一个二阶张量的组元 $T_{ij}=T_{ji}$, 那么这个张量所代表的晶体性质可以用一个相应的二次曲面来描述, 这一曲面被称为该张量的几何表像。

$T_{ij}=T_{ji}$ 的张量称为对称张量。用方阵形式表示时 (T_{ij}) 张量的组元相对于自左到右对角线对称排列,表示晶体性质的大部分二阶张量如介电常数张量 (ϵ_{ij}) ,电导率张量 (γ_{ij}) 等都是对称张量。

二次曲面的一个重要特点是具有三根互相垂直的主轴,当把这三根主轴选择为坐标轴时,二次曲面方程可以简化为

$$S_1x_1^2 + S_2x_2^2 + S_3x_3^2 = 1 \quad (5-26)$$

因此,一个二阶对称张量

$$(S_{ij}) = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{31} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{pmatrix}$$

总是可以通过坐标变换,使其与主轴相重合,从而转换为

$$\begin{pmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{pmatrix}$$

S_1, S_2, S_3 被称为张量 (S_{ij}) 或其所代表的晶体性质的主元。有关主轴的存在,以及求取主轴和主元的数学方法此处从略,读者可参阅本章后所列有关参考书。

把式(5-26)与二次曲面的标准方程

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

进行比较,显然,二次曲面的半轴长度为 $1/\sqrt{S_1}$ 、 $1/\sqrt{S_2}$ 和 $1/\sqrt{S_3}$ (图 5-3(a)),如果 S_1, S_2, S_3 全部是正的,那么式(5-26)所代表的曲面为椭球,如图 5-3(a)所示;如果两个系数为正,一个为负则为单叶双曲面,如图 5-3(b)所示,这时在两个主截面(通过两个坐标轴,垂直于另一个坐标轴)上为双曲面,

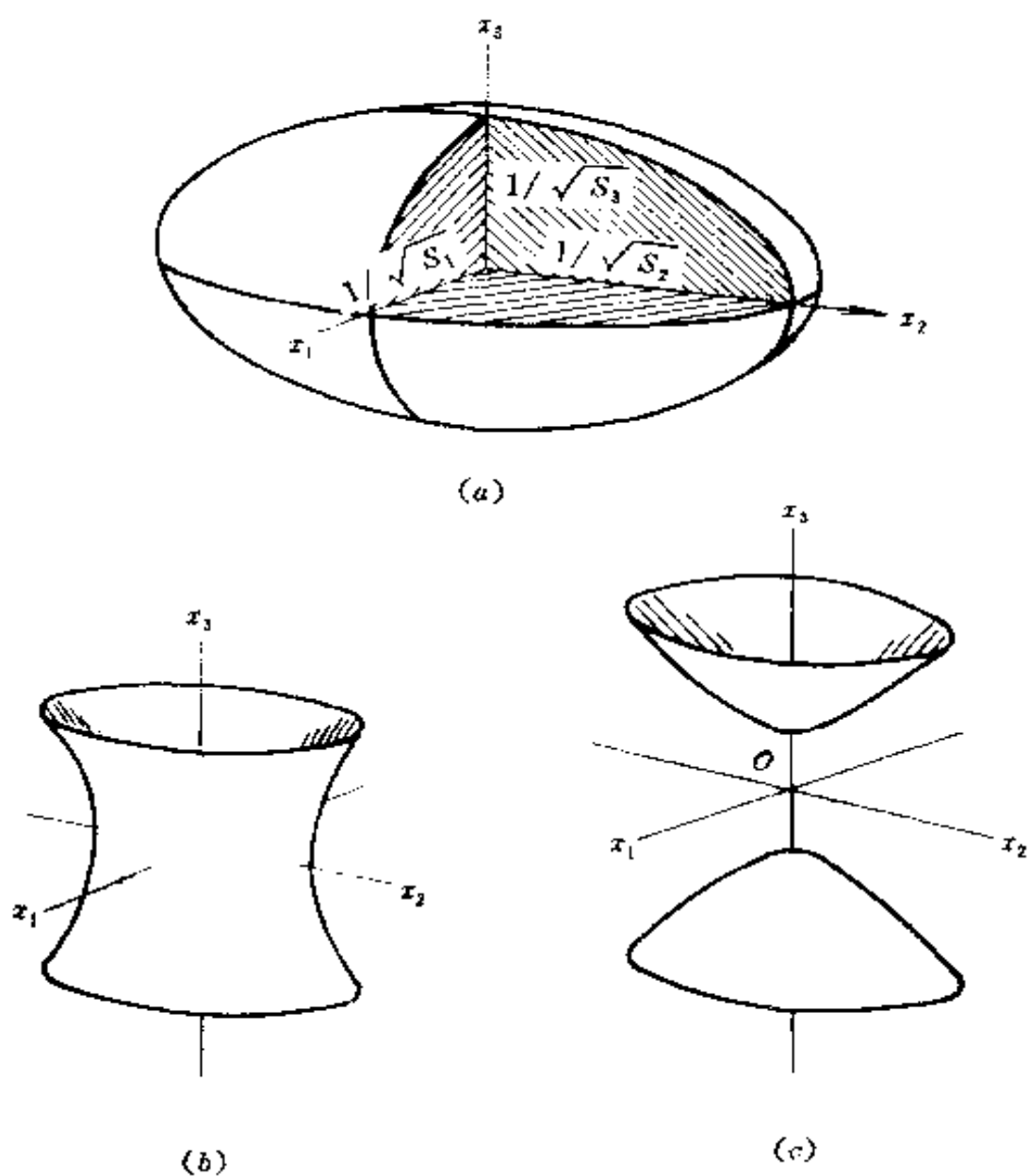


图 5-3 张量 $[s_{ij}]$ 的二次曲面几何表象

(a) 椭球; (b) 单叶双曲面; (c) 双叶双曲面

在另一个上为椭圆, 如果一个系数为正, 两个为负, 则为双叶双曲面, 如图 5-3(c), 在两个主截面上为双曲线, 另一个上为

虚椭圆；如果所有三个系数均为负，那么曲线为虚椭球。

(4) 诺埃曼(Neumann)法则

考察晶体的物理性质时，应该设法搞清楚晶体结构上的对称性对于晶体的物理性质有些什么影响。解决这一问题的关键是晶体物理学中一个最基本的假设——诺埃曼法则。诺埃曼法则可以表述如下：

晶体物理性质的对称素必须包含晶体点群的对称素。

首先应该说明什么是“晶体性质的对称性”。如果把晶体置于某一固定的坐标系中，沿着不同的方向测量晶体的某一物理性质，当沿着那些与某一对称操作联系在一起的所有方向所测得的晶体性质全部相同时，我们就说该晶体的物理性质具有与该对称操作相对应的对称素，晶体某一性质的对称性便是所有这种对称素的总和。

至于晶体点群的对称素，则是晶体结构所具有的宏观对称素群。如前所述，所有晶体一共只有 32 种点群，如表 5-1 所示。

应该指出，诺埃曼法则并不是说晶体性质的对称性就等于晶体点群所包含的对称性。实际上，晶体性质所呈现的对称性可以而且常常高于晶体结构所包含的对称性。例如立方晶系的晶体是光学各向同性的，显然，各向同性所呈现出的对称性包含了所有立方晶系点群所具有的对称素，并且还包含了立方晶系所不具有的对称素，如 ∞ 旋转对称轴。

晶体性质所呈现出的对称性表现为描述该性质的张量中独立的非零张量组元大为减少。利用诺埃曼法则根据晶体结构具有的对称素，进行坐标变换对称操作，将能得出晶体性质张量中那些组元为非零的独立分量。

§ 5.3 晶体的机电耦合效应

晶体的机电耦合效应主要有一阶的压电效应和二阶的电致伸缩效应,他们是由于应力 X 和应变 x 等机械量与电场强度 E 和电位移 D (或极化强度 P)等电气量之间的耦合作用造成的。因此在分析晶体的机电耦合效应之前有必要简要地回顾一下晶体的电极化和弹性。

1. 晶体的极化性质

如前所述,由于晶体是各向异性的,电场强度矢量 E 和电位移矢量 D 并不同向。因此就需要用一个二阶介电系数张量来描述 D 和 E 之间的线性关系。

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j \quad (5-7)$$

或者

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (5-7a)$$

介电常数张量是一个对称张量,因此其 9 个分量中只有 6 个是独立的。介电常数张量(ϵ_{ij})的对称性可以从热力学讨论中得出。晶体在电场作用下的能量密度增量 dW 为

$$dW = E_i dD_i \quad (5-27)$$

由式(5-7)可得

$$dW = \epsilon_{ij} E_i dE_j \quad (5-27a)$$

注意到电场是保守场, dW 在数学上是一个全微分,因此

$$\frac{\partial W}{\partial E_j} = \epsilon_{ij} E_i \quad (5-28a)$$

以及

$$\frac{\partial W}{\partial E_i} = \epsilon_{ji} E_j \quad (5-28b)$$

对式(5-28a)和式(5-28b)求二阶交叉偏微分

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_i \partial E_j} = \epsilon_{ij} \quad (5-29a)$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial E_j \partial E_i} = \epsilon_{ji} \quad (5-29b)$$

注意到所取二阶偏微分的顺序可以互换,因此

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} \quad (5-30)$$

介电常数张量(ϵ_{ij})的独立分量数还要受到晶体结构对称性的制约。利用诺埃曼法则可以得出各晶系介电常数张量的非零独立分量数。

(1) 三斜晶系

三斜晶系共有两个点群 1 和 $\bar{1}$, 其特征对称素为 1 次旋转对称轴。有些三斜晶体还可能有对称中心。三斜晶系是对称性最低的晶体, 其介电系数张量取最一般的形式, 共有 6 个独立分量

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{31} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

其几何表象是一个三轴不等的椭球, 且与结晶轴没有直接关系。

(2) 单斜晶系

单斜晶系共有三个点群: 2 、 m 、和 $2/m$ 。其特征对称素为沿着 x_2 轴的 2 次旋转对称轴。现在就来考察这一对称性对于介

电常数张量有些什么影响。

对坐标系 x_1, x_2, x_3 沿着 x_2 轴进行 2 次旋转对称操作, 根据坐标变换规则式(5-10)应有

$$x'_i = a_{ij}x_j \quad (5-10)$$

在实行对称操作时, x_1 轴和 x_3 轴均旋转了 180° , 而 x_2 轴保持不变, 因此 $a_{11}=a_{33}=-1, a_{22}=1$, 其余新旧坐标轴 x'_i 和 $x_j (i \neq j)$ 之间均为正交, 因此其它方向余弦 $a_{ij}=0 (i \neq j)$ 。因此

$$\begin{cases} x'_1 = a_{11}x_1 = -x_1 \\ x'_2 = a_{22}x_2 = x_2 \\ x'_3 = a_{33}x_3 = -x_3 \end{cases} \quad (5-31)$$

坐标轴的这种对称变换可以更加简单的描述为

$$x_1 \rightarrow -x_1, x_2 \rightarrow x_2, x_3 \rightarrow -x_3 \quad (5-31a)$$

此处箭头表示为“转换成”。对坐标轴的上述变换也可以理解为把坐标为 (x_1, x_2, x_3) 的点变换为 $(-x_1, x_2, -x_3)$ 的点。我们曾经指出, 二阶张量的变换相当于坐标乘积的变换, 即

$$e'_{ij} = a_{ia}a_{jb}e_{ab}$$

相当于

$$x'_i x'_j = a_{ia}a_{jb}x_ax_b$$

因此, 作为例子, e_{12} 的变换相当于 x_1x_2 乘积的变换, 由于

$$x_1x_2 \rightarrow -x_1x_2$$

因此

$$e_{12} \rightarrow -e_{12}$$

由于我们所进行的是对称变换, 根据诺埃曼法则, 变换前后晶体的物理性质应该保持不变, 即

$$e_{12} = -e_{12}$$

因此唯一可能的结果必然是 $e_{12}=0$ 。同样我们也可以证明 e_{23}

$=0$ 。这样,单斜晶系的介电系数张量就变成

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{31} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{31} & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

一共有 4 个独立的非零分量,其几何表象为一个三轴不等的椭球。椭球的 y 轴平行于二次旋转对称轴 x_2 。

事实上,上述分析过程可以大为简化:对于除 3 次和 6 次旋转对称轴以外的所有对称操作,有关张量元的转换关系可以通过直接观察该张量的脚标转换关系而得到。例如在上例中,要观察沿着 x_2 轴的旋转对称操作对各张量元所产生的作用,可将式(5-31a)所表示的坐标轴转换关系写成

$$1 \rightarrow -1 \quad 2 \rightarrow 2 \quad 3 \rightarrow -3 \quad (5-31b)$$

然后用式(5-31b)所示的关系,依次观察各张量元脚标的转换关系,把多重脚标作为多重乘积来处理,再利用诺埃曼法则把转换前后的张量元联系起来——如果脚标的乘积维持不变,则该张量元可以存在;如果其乘积改变符号,则该张量元必须为零;脚标乘积的其它关系也反映了相应的张量元之间的相互关系。这一方法简便易行,被称为脚标直接观察法,可以适用于各阶张量。

(3) 正交晶系

正交晶系包括有三个点群:222、 $mm2$ 、 mmm 。其特征对称素为三根互相垂直的 2 次旋转对称轴。分别以 x_1 、 x_2 和 x_3 轴为 2 次轴的 2 次旋转对称操作,其相应的坐标轴变换关系为

$$\left. \begin{array}{lll} 1 \rightarrow 1, & 2 \rightarrow -2, & 3 \rightarrow -3; \\ 1 \rightarrow -1, & 2 \rightarrow 2, & 3 \rightarrow -3; \\ 1 \rightarrow -1, & 2 \rightarrow -2, & 3 \rightarrow 3 \end{array} \right\} \quad (5-32)$$

而只有那些在各次对称操作中均能存活的张量元才不等于零。利用脚标直接观察法,显然 $\epsilon_{ii} \neq 0$ 。而 $\epsilon_{ij} = 0 (i \neq j)$, 因此正交系的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

共有 3 个独立非零分量,其几何表象为三轴不等的椭球。其 x, y, z 轴分别平行于 x_1, x_2, x_3 2 次旋转对称轴。

(4) 四方、六方、三方晶系

四方晶系包括 $4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$ 等 7 个点群,其特征对称素为平行于 x_3 轴的 4 次旋转对称轴;六方晶系包括 $6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$ 等 7 个点群,其特征对称素为平行于 x_3 轴的 6 次旋转对称轴;三方晶系包括 $3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$ 等 5 个点群,其特征对称素为平行于 x_3 轴的 3 次旋转对称轴。这三个晶系的介电常数张量具有相同的形式。

对于四方晶系,沿着 x_3 轴进行 4 次旋转对称操作所产生的轴变换关系为

$$1 \rightarrow 2, \quad 2 \rightarrow -1, \quad 3 \rightarrow 3 \quad (5-33)$$

利用脚标直接观察法,读者不难证明 $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$ 为非零分量,而 $\epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{31} = 0$, 因此介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

其非零独立分量只有 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} 两个,相应的几何表象为 z 轴平行于 x_3 轴的旋转椭球体。

对于六方晶系和三方晶系,由于对称操作涉及到旋转

60°和 120°角,因此不能采用脚标直接观察法,而要写出相应的旋转操作矩阵,利用矩阵运算的方法求得它们的非零分量。运算结果表明,六方、三方晶系的介电常数张量与四方晶系的形式是相同的。

(5)立方晶系

立方晶系有 23 、 $m\bar{3}$ 、 432 、 $\bar{4}3m$ 、 $m\bar{3}m$ 等 5 个点群,其特征对称素为沿着 $[111]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 和 $[1\bar{1}1]$ 方向的四个 3 次旋转对称轴。沿着这些对称轴进行对称操作所产生的轴变换关系为

$$\left. \begin{array}{lll} 1 \rightarrow 2, & 2 \rightarrow 3, & 3 \rightarrow 1, \\ 1 \rightarrow -3, & 2 \rightarrow -1, & 3 \rightarrow 2, \\ 1 \rightarrow 2, & 2 \rightarrow -3, & 3 \rightarrow -1, \\ 1 \rightarrow -2, & 2 \rightarrow -3, & 3 \rightarrow 1, \end{array} \right\} \quad (5-34)$$

采用脚标直接观察法,不难看出, $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33}$ 为非零分量, $\epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{31} = 0$, 因此介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{pmatrix}$$

一共只有一个非零独立分量,其几何表象为圆球,电介质的极化为各向同性的。

考察压电晶体的介电常数时还必须注意到晶体所处的机械边界条件,在恒定应力下的介电常数为自由介电常数 ϵ^x ,上标 x 表示恒应力条件。在零应力测得的介电常数为 ϵ^s 。在恒定应变下的介电常数为夹持介电常数 ϵ^x ,上标 x 表示恒应变条件。以后我们将看到自由介电常数大于夹持介电常数,即 $\epsilon^x > \epsilon^s$ 。

2. 晶体的弹性

讨论晶体的弹性以前,有必要先讨论一下晶体的应力和应变。

(1) 应力张量

应力是描述物体受力状态的一个物理量,其值以单位面积上受力的大小来衡量。应力的单位为 N/m^2 。一般来说,力的方向与受力面的法线方向不一定相同,因此应力是一个二阶张量,共有 9 个分量,应力张量 X_{ij} 的第

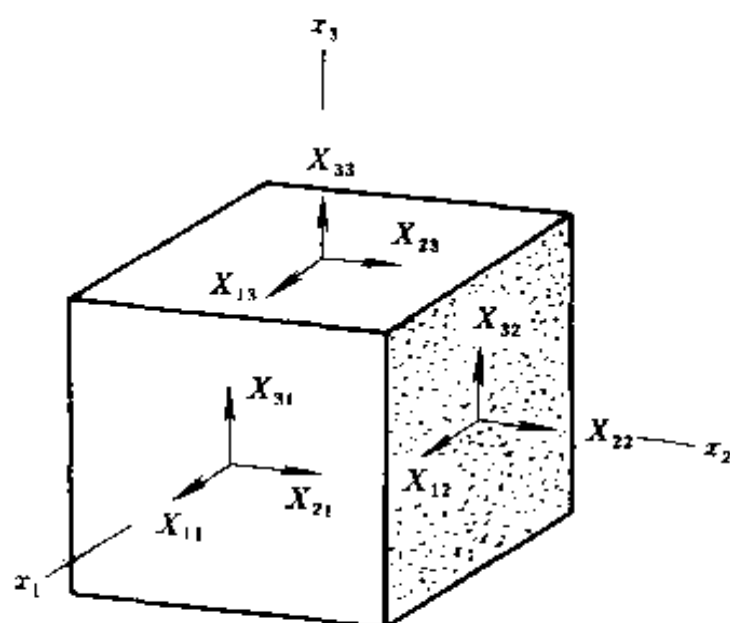


图 5-4 均匀受力物体中单位立方体上的力与受力面

一个脚标 i 表示力所指的轴向,第二个脚标 j 表示受力面的法线方向,如图 5-4 所示。由于物体是处在静力平衡下,因此 $X_{ij} = X_{ji}$,即应力张量是一个二阶对称张量,一共只有 6 个独立分量。这 6 个独立分量可以分为两类: X_{11}, X_{22}, X_{33} 为法向应力; $X_{23} = X_{32}, X_{31} = X_{13}, X_{12} = X_{21}$ 为切向应力。

应力张量的一般形式为

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{31} \\ X_{12} & X_{22} & X_{23} \\ X_{13} & X_{23} & X_{33} \end{pmatrix} \quad (5-35)$$

应该指出,应力张量的上述一般形式总是可以通过坐标

系变换,把坐标轴变换到应力张量的主轴方向,使得受力的单位立方体上所有的切向应力为零而只有法向应力

$$\begin{pmatrix} X'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & X'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & X'_{33} \end{pmatrix}$$

X'_{11} 、 X'_{22} 和 X'_{33} 称为主轴应力。三轴法向应力是应力的一般形式,习惯上把张应力取作正而把压应力取作负。因此,物体在静水压下的受力形式可以写成

$$\begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix}$$

如果沿着一轴的法应力为零,则为双轴应力,其张量形式为

$$\begin{pmatrix} X_{11} & 0 & 0 \\ 0 & X_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

单轴应力的形式为

$$\begin{pmatrix} X_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

此外, $X_{11} = -X_{22}$ 而其余分量均为零的情况是一种很有趣的受力状态,只要把坐标系绕着 x_3 轴旋转 45° 便可看出,这种受力情况相当于一个单纯剪切状态

$$\begin{pmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & -X & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & X & 0 \\ X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

读者可自行证明。

应力张量 X_{ij} 的两个脚标常被缩减为一个脚标, 写成 X_λ 的形式 ($\lambda=1, 2, 3, \dots, 6$), 并用一个行矩阵或列矩阵来表示, 脚标缩减的规则是

法向应力 $X_{11} \rightarrow X_1, X_{22} \rightarrow X_2, X_{33} \rightarrow X_3$;

切向应力 $X_{23} = X_{32} \rightarrow X_4, X_{31} = X_{13} \rightarrow X_5,$

$X_{12} = X_{21} \rightarrow X_6$

应力张量的脚标缩减关系还可以直接从矩阵的排列上清楚地看到

$$\begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} \\ X_{12} & X_{22} & X_{23} \\ X_{13} & X_{23} & X_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} X_1 & X_6 & X_5 \\ X_6 & X_2 & X_4 \\ X_5 & X_4 & X_3 \end{bmatrix} \quad (5-36)$$

(2) 应变张量

应变是描述物体在应力作用下变形情况的物理量, 通常以单位长度所产生的线度变化来衡量。因此, 应变是无量纲的。由于弹性位移的方向与受力面的法线方向不一定相同, 因此应变也是一个二阶张量, 共有 9 个分量。应变张量 x_{ij} 的第一个脚标 i 表示材料内某一点在应力作用下的弹性位移轴向, 第二个脚标 j 则表示该点所在的受力面的法线方向。

物体在外力的作用下, 除了发生弹性应变以外, 还将发生整体的位移与旋转, 显然, 应变只应包括物体的形

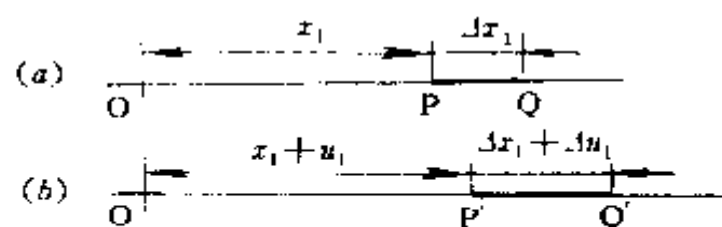


图 5-5 拉伸杆的变形
(a) 变形前, (b) 变形后

变部分。为了说明这一问题,让我们首先考察最简单的一维情况。图 5-5(a)为一端 O 点固定的受力杆,杆件受到沿着 x_1 方向上的力拉伸时,与 O 点相距 x_1 的 P 点和 $x_1 + \Delta x_1$ 的 Q 点移动到 $x_1 + u_1$ 的 P' 点和 $(x_1 + \Delta x_1) + (u_1 + \Delta u_1)$ 的 Q' 点,如图 5-5(b)所示。

考察应变时,我们并不关心某一点例如 P 点所发生的实际位移,而只是关心各点之间如 P 点和 Q 点之间的相对位移。因此, PQ 的相对位移率就是

$$\frac{\text{长度的增量}}{\text{原始长度}} = \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1}$$

这样,就可以定义 P 点处的微分位移 e_{11} 为

$$e_{11} = \lim_{\Delta x_1 \rightarrow 0} \frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{du_1}{dx_1} \quad (5-37)$$

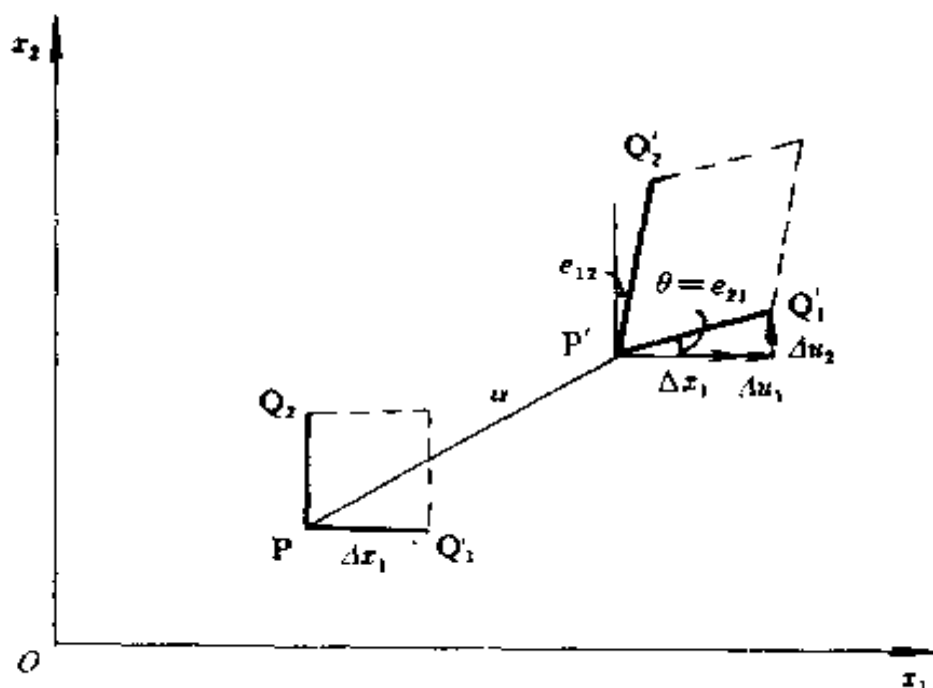


图 5-6 受力平板上二维形变的示意图

图 5-6 为二维形变的情况。设坐标为 (x_1, x_2) 的 P 点在形变后移到 $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$ 的 P' 点, u 为 P 点的位移矢量。在 P 点附近, 距离 P 点 Δx_i 的 Q 点形变后移到了 Q' 点, 或者形变前的 $PQ = [\Delta x_i]$, 在形变后成为 $P'Q' = [\Delta x_i] + [\Delta u_i]$ 。 $[\Delta u_i]$ 是 P 点和 Q 点的位移差, 因而远小于 $[\Delta x_i]$ 。由于 $[u_i]$ 的分量是位置的函数, 因此 Δu_i 可以写成

$$\Delta u_1 = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2$$

$$\Delta u_2 = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2$$

或者一般地写成

$$\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j \quad (5-38)$$

为了考察 P 点处的位移情况, 现在定义 4 个微分位移量为

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}$$

$$e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1}, \quad e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2}$$

或者一般地表示为

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2) \quad (5-39)$$

这样, 式 (5-38) 便可写成

$$\Delta u_i = e_{ij} \Delta x_j \quad (5-38a)$$

由于 $[\Delta u_i]$ 和 $[\Delta x_i]$ 均为矢量, 因此 $[e_{ij}]$ 是一个二阶张量, 可称为位移率张量。 e_{ij} 是一个远小于 1 的无量纲的量。 e_{ij} 与 P 点的应变有着密切的关系, 但并不就等于该点的应变, 为此让我们

来考察其物理与几何含义。

由式(5-38a), $e_{11} = \partial u_1 / \partial x_1 = \Delta u_1 / \Delta x_1$, 代表了 PQ_1 沿着 Ox_1 方向上单位长度的伸长, 即 P 点在 x_1 方向上的法向相对位移率。

$e_{21} = \partial u_2 / \partial x_1 = \Delta u_2 / \Delta x_1$, 代表了 PQ_1 绕着垂直于 Ox_1 和 Ox_2 的 x_3 轴, 由 Ox_1 轴以逆时针方向, 向 Ox_2 轴旋转过的角度 θ , 即 PQ_1 和 $P'Q'_1$ 之间的夹角, 这是因为 Δu_2 远小于 Δx_1 , 因此

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \simeq \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1} = e_{21} = \theta$$

同样, e_{22} 等于 PQ_2 沿着 Ox_2 方向上单位长度的伸长, 即 P 点在 x_2 方向上的法向相对位移率。 e_{12} 等于 PQ_2 绕着垂直于 Ox_1 和 Ox_2 的 x_3 轴, 由 Ox_2 轴以顺时针方向向 Ox_1 轴转过的角度, 即 PQ_2 与 $P'Q'_2$ 之间的夹角。

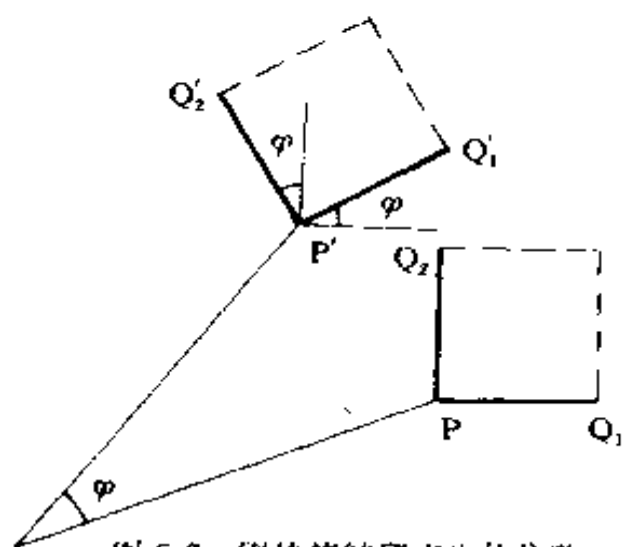


图 5-7 刚体旋转所产生的位移

如图 5-7 所示。由于 PQ_1 和 PQ_2 都同时转过了一个角度 φ , 因此根据 e_{ij} 的几何意义有

$$[e_{ij}] = \begin{pmatrix} 0 & -\varphi \\ \varphi & 0 \end{pmatrix}$$

现在的问题是 (e_{ij}) 张量能否正确地衡量 P 点处的应变呢? 如果回答是肯定的, 那么当形变不存在时, (e_{ij}) 的 4 个分量都应该是零。事实上, 情况并非如此, 让我们来考察一个刚体 PQ_1Q_2 在其所在平面内以逆时针方向转过一个小角度 φ 时的情况,

显然,物体并未发生变形,但 e_{12} 和 e_{21} 却并不为零。为了克服这一困难,有必要从描述物体内部相对位移的张量 (e_{ij}) 中扣除与刚体旋转相对应的那一部分。

任何一个二阶张量均可分解为一个对称的和一个反对称的张量之和。对于 (e_{ij}) 可以写成

$$e_{ij} = x_{ij} + y_{ij}$$

其中

$$x_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (5-40a)$$

$$y_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (5-40b)$$

x_{ij} 为对称张量,因为

$$x_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ji} + e_{ij}) = x_{ji}$$

而 y_{ij} 为反对称张量,因为

$$y_{ij} = -\frac{1}{2}(e_{ji} - e_{ij}) = -y_{ji}$$

从图 5-7 的例子中可见, (e_{ij}) 的反对称部分 (y_{ij}) 代表了刚体的转动,因此我们就把 (e_{ij}) 的对称部分 (x_{ij}) 定义为 P 点处的应变。

以上对于二维形变的讨论,完全可以推广到三维形变的情况。如前所述,应变张量应该是对称的,因此在三维情况下应变张量 x_{ij} 的 9 个分量中只有 6 个是独立的

$$\begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{12} & x_{22} & x_{23} \\ x_{13} & x_{23} & x_{33} \end{pmatrix} \quad (5-41)$$

其中 x_{11} 、 x_{22} 、 x_{33} 为法向应变,表示在受力面的法线方向上单位

长度所发生的长度变化, $\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32}, \varepsilon_{31} = \varepsilon_{13}, \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$ 为切向应变, 表示在受力面的切线方向上切变角的正切值, 当切变角很小时, 也是切变角的弧度值。和应力的情况一样, 通常把张应变取作正, 压应变取作负, 切变角的正负则视轴向而定。

由于应变是一个对称张量, 因此可以适当选择坐标系使其与应变的主轴方向一致, 这时所有切向应变均为零:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_{33} \end{pmatrix}$$

应变张量 ε_{ij} 的两个脚标也同样可以缩减为一个, 写成 ε_μ 的形式 ($\mu=1, 2, 3, \dots, 6$)。 ε_μ 同样也可用一个行矩阵或列矩阵来表示。但是应变张量的脚标缩减规则与应力张量有所不同。

法向应变 $\varepsilon_{11} \rightarrow \varepsilon_1, \varepsilon_{22} \rightarrow \varepsilon_2, \varepsilon_{33} \rightarrow \varepsilon_3$

切向应变 $\varepsilon_{23} + \varepsilon_{32} = \varepsilon_4, \varepsilon_{31} + \varepsilon_{13} = \varepsilon_5$

$\varepsilon_{12} + \varepsilon_{21} = \varepsilon_6$

将应变张量的脚标缩减规则用矩阵方式排列可表示为

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{pmatrix}$$

(5-42)

切向应变进行脚标缩减时引入的系数 $1/2$, 是为了使表示材料弹性的虎克定律具有较简单的形式, 从物理意义来看 ε_4 、 ε_5 、 ε_6 为相互平衡的一对切应力所造成的切变角之和。

(3) 晶体的弹性

物体受力时其形状将发生变化,在一定的限度范围内应力与应变成正比,这就是虎克定律。要把虎克定律推广到晶体,需要考虑到晶体的各向异性,一般来说,应力和应变都是二阶张量。如果把应力 X_{ij} 加到晶体上,那么应变 x_{ij} 的每一个分量将与应力的所有分量有关并成正比。例如

$$\begin{aligned}x_{11} = & s_{1111}X_{11} + c_{1112}X_{12} + s_{1113}X_{13} \\ & + s_{1121}X_{21} + s_{1122}X_{22} + s_{1123}X_{23} \\ & + s_{1131}X_{31} + s_{1132}X_{32} + s_{1133}X_{33}\end{aligned}$$

同样,还可以写出应变 x_{ij} 的其他 8 个分量的表示式。其中 s_{ijkl} 为常数,这 9 个方程可以写成

$$\begin{aligned}x_{ij} = & s_{ijkl}X_{kl} \\ & (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (5-43)\end{aligned}$$

这就是广义虎克定律。 s_{ijkl} 称为弹性柔顺常数,单位为 m^2/N 。

由式(5-43)可见,如果在晶体上加上法向应力 x_{11} ,那么除了 x_{11} 不等于零,晶体沿着应力方向伸长外,还可能产生剪切应变,使得晶体的直角边产生畸变。又如弯曲一个晶体试样同时会使其发生扭转,扭转一个晶体柱会使其发生弯曲。

广义虎克定律还可写成

$$\begin{aligned}X_{ij} = & c_{ijkl}x_{kl} \\ & (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (5-44)\end{aligned}$$

其中 c_{ijkl} 为弹性劲度常数,单位为 N/m^2 。

s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 把应力和应变两个二阶张量联系在一起,因而是四阶张量。他们各有 81 个分量。由于应力和应变都是对称张量, i 和 j , k 和 l 可以互换位置,这就使得独立的 s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 降为 36 个。此外,弹性柔顺常数和弹性劲度常数也是对称的, ij

和 kl 作为一个整体可以互换位置, 这样 s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 的独立分量数进一步降为 21 个。关于 s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 的对称性, 读者可以根据晶体在应力作用下的弹性能, 采用与式 (5-27) — (5-30) 中分析极化能相似的方法自行证明。

s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 的前两个脚标和后两个脚标的对称性使得有可能采用脚标缩减的方法用矩阵形式来表示。与式 (5-26) 和式 (5-42) 应力和应变的脚标缩减规则相同, s_{ijkl} 和 c_{ijkl} 的前后两个脚标均可缩减为 1 到 6。

张量表示: $11; 22; 33; 23, 32; 31, 13; 12, 21$

矩阵表示: $1; 2; 3; 4; 5; 6$

这样, 式 (5-43) 和式 (5-44) 用张量形式表示的虎克定律便可用矩阵形式表示为

$$x_\lambda = s_{\lambda\mu} X_\mu \quad (\lambda, \mu = 1, 2, 3, \dots, 6) \quad (5-45)$$

或

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} \quad (5-45a)$$

以及

$$X_\lambda = c_{\lambda\mu} x_\mu \quad (\lambda, \mu = 1, 2, 3, \dots, 6) \quad (5-46)$$

或

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix}$$

(5-46a)

脚标缩减后,弹性柔顺常数和弹性劲度常数可以用一个 6×6 的矩阵来表示,并可使广义虎克定律的运算比较简单。应该指出,尽管 $s_{\lambda\mu}$ 和 $c_{\lambda\mu}$ 只有两个脚标,他们并不是二阶张量的组元,在坐标转换时,他们不能按照二阶张量的转换定律来处理。因此如果要观察晶体的对称性对于 $s_{\lambda\mu}$ 和 $c_{\lambda\mu}$ 的影响,必须把他们变换回张量形式来处理。

把 s_{ijkl} 转换为 $s_{\lambda\mu}$ 时,有时需要引入系数 2 或 4。

当 λ 和 μ 均为 1、2 或 3 时, $s_{ij\mu} = s_{\lambda\mu}$;

当 λ 或 μ 为 4、5 或 6 时, $2s_{ij\mu} = s_{\lambda\mu}$;

当 λ 和 μ 均为 4、5 或 6 时, $4s_{ij\mu} = s_{\lambda\mu}$ 。

把系数 2 和 4 引入上述转换关系的定义中是为了防止用矩阵形式表示虎克定律时出现系数 2 和 4,因此可以把虎克定律写成式(5-45)那样的简单形式。弹性柔顺常数的脚标缩减关系可以从式(5-43)和式(5-45)中选取某些典型项的展开式。如 x_{11} 和 x_{22} , 并加以比较后直接得出。

c_{ijkl} 和 $c_{\lambda\mu}$ 之间的转换关系不需要引入系数 2 和 4,只需按脚标直接进行转换即可。

如前所述,弹性常数 $s_{\lambda\mu}$ 和 $c_{\lambda\mu}$ 也是对称的,即

$$s_{\lambda\mu} = s_{\mu\lambda} \quad c_{\lambda\mu} = c_{\mu\lambda}$$

因此在 36 个分量中只有 21 个是独立的,这 21 个分量还要受到晶体对称性的制约。对称性越强,非零独立分量数越少。对于三斜晶系,21 个分量都是独立的。其他晶系的弹性常数非零分量可以根据弹性常数的张量形式用脚标直接观察法或其他解析方法得出。对于各向同性的材料,只有 12 个非零分量,其中只有 2 个独立分量 s_{11} 和 s_{12} ,其他分量均可用 s_{11} 和 s_{12} 表示,即 $s_{11}=s_{22}=s_{33}$, $s_{12}=s_{13}=s_{23}$, $s_{44}=s_{55}=s_{66}=2(s_{11}-s_{12})$ 。

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix}$$

这就使得各向同性物体的应力-应变关系变得十分简单

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= s_{11}X_1 + s_{12}X_2 + s_{12}X_3; & x_1 &= \frac{1}{E}[X_1 - \nu(X_2 + X_3)] \\ x_2 &= s_{12}X_1 + s_{11}X_2 + s_{12}X_3; & x_2 &= \frac{1}{E}[X_2 - \nu(X_3 + X_1)] \\ x_3 &= s_{12}X_1 + s_{12}X_2 + s_{11}X_3; & x_3 &= \frac{1}{E}[X_3 - \nu(X_1 + X_2)] \\ x_4 &= 2(s_{11} - s_{12})X_4; & x_4 &= \frac{1}{G}X_4 \\ x_5 &= 2(s_{11} - s_{12})X_5; & x_5 &= \frac{1}{G}X_5 \\ x_6 &= 2(s_{11} - s_{12})X_6; & x_6 &= \frac{1}{G}X_6 \end{aligned} \right\}$$

(5-47)

上式中也同时列举了工程上广泛采用的另一种应变-应力关系作为对照。其中 E 称为杨氏模量, G 称为剪切模量, ν 称为泊

松常数,由式(5-47)可以得到这两组弹性参数之间的关系为

$$E = \frac{1}{s_{11}} \quad (5-48)$$

$$G = \frac{1}{2(s_{11} - s_{12})} \quad (5-49)$$

$$\nu = -\frac{s_{12}}{s_{11}} \quad (5-50)$$

其中独立的参数也只有 2 个, E 和 ν 。剪切模量 G 可以表示为

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (5-51)$$

考察压电体的弹性常数时也需要注意到测定其弹性常数时的电学边界条件,在恒定电场下(通常为短路条件下)测得的弹性常数为 s_{ij}^E 和 c_{ij}^E ,称为短路弹性常数,用上标 E 表示恒定电场条件;在恒定电位移条件下(通常为试样开路)测得的弹性常数 s_{ij}^D 和 c_{ij}^D 称为开路弹性常数,用上标 D 表示恒电位移条件。对于压电体, $s^D < s^E$, $c^D > c^E$,即在短路条件下的压电体要比开路条件下更柔顺。

3. 机-电相互作用

对于一个可极化、可形变的固体,除了电场强度 E 与电位移 D (或极化强度 P)以及应力 X 和应变 x 各自本身之间的直接效应以外,同时还存在着机与电之间的相互耦合效应。这就是一次的线性耦合效应——压电效应和二次的非线性耦合效应——电致伸缩效应。对于没有对称中心的晶体,线性的压电效应起着主要作用,对于具有对称中心的晶体,一次线性效应不存在,这时就要考虑材料的电致伸缩效应了。

(1) 压电效应

把应力加到某些晶体上将在晶体中诱发电矩使其电位移

改变,其值正比于所加的应力,这就是正压电效应。

一般来说,应力是一个二阶张量,共有 9 个分量 X_{jk} ,而电位移则为矢量或一阶张量,共有 3 个分量 D_i ,电位移 D_i 与应力 X_{jk} 的所有分量都是线性相关的,因此,它们之间的关系可以表述为

$$D_i = d_{ijk} X_{jk} \quad (5-52)$$

其中 d_{ijk} 为常数,称为压电模数或压电常数,其单位为 C/N。式 (5-52) 代表了三个方程式,其右端各有 9 项组成。读者不难自行将其展开。

压电常数 d_{ijk} 把二阶张量 X_{jk} 和一阶张量 D_i 联系起来,因而是一个三阶张量,共有 27 个组元,但是由于切应力 X_{jk} 与 X_{kj} 总是成对地出现, $X_{jk} = X_{kj}$, 应力是二阶对称张量,因此我们可以规定

$$d_{ijk} = d_{ikj} \quad (5-53)$$

这样一来, d_{ijk} 便只有 18 个独立分量了,这 18 个压电常数可以分为两类:当 $j=k$ 时,9 个 d_{ijj} 代表了在 j 方向上的单位轴向应力在 i 方向诱发的电位移;当 $j \neq k$ 时,9 个 d_{ijk} 则表示绕着 i 轴的单位剪切应力在 i 方向上诱发的电位移。

压电常数 d_{ijk} 是描述晶体物理性质的一种张量,因此将受到晶体对称性的制约。晶体的对称性越高, d_{ijk} 的非零独立分量数越少。对于含有对称中心的晶体,所有 d_{ijk} 均为零,因而没有压电效应。采用脚标直接观察法可以很简单地证明这一结论。对称中心所涉及的对称操作为

$$x_1 \rightarrow -x_1, \quad x_2 \rightarrow -x_2, \quad x_3 \rightarrow -x_3$$

或者用更简单的方式表示为

$$1 \rightarrow -1, \quad 2 \rightarrow -2, \quad 3 \rightarrow -3$$

因此 d_{ijk} 在作中心对称操作时的变换关系为

$$d_{ijk} \rightarrow -d_{ijk}$$

根据诺埃曼法则, 显然 $d_{ijk} = 0$ 。

晶体各点群的压电常数非零分量及其间的相互关系, 除了三方和六方晶系外, 均可用脚标直接观察法根据各点群的特征对称操作直接得出。对于三方和六方晶系则需要根据相应的坐标转换关系按照张量变换定律求出。

由于应力 X_{jk} 的脚标可以缩减为 X_λ , 压电常数 d_{ijk} 的脚标也可以相应地缩减为 $d_{i\lambda}$, 脚标缩减前 d_{ijk} 是用 3 行 9 列的矩阵表示, 脚标缩减后 $d_{i\lambda}$ 只需要用一个 3 行 6 列的矩阵表示, 因此使运算大为简化, 这时与式 (5-52) 相对应的矩阵形式为

$$D_i = d_{i\lambda} X_\lambda \quad (5-54)$$

或者

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} \quad (5-54a)$$

d_{ijk} 的脚标缩减为 $d_{i\lambda}$ 的规则完全与应力 X_{jk} 缩减为 X_λ 相同, 但是 d_{ijk} 与 $d_{i\lambda}$ 的转换关系则要注意以下情况:

当 $\lambda = 1, 2$ 或 3 时, $d_{ijk} = d_{i\lambda}$;

当 $\lambda = 4, 5$ 或 6 时, $2d_{ijk} = d_{i\lambda}$ 。

上述转换关系可以从比较式 (5-52) 和式 (5-54) 的展开式中的相应项的系数得出, 事实上, 作出上述转换规定正是为了

使以矩阵形式表示的机电耦合关系变得更加简洁。

晶体的线性机电耦合效应还可另一种方式来描述。如果把电场 E_i 加到晶体上,晶体将发生形变,其应变 x_{jk} 与电场 E_i 成正比,这就是逆压电效应,这一关系可以表述为

$$x_{jk} = d_{jki} E_i \quad (5-55)$$

采用热力学方法可以证明逆压电常数 d_{jki} 与压电常数 d_{ijk} 相等,因此有

$$x_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (5-55a)$$

逆压电效应也同样可用矩阵形式表示

$$x_i = d_{ia} E_a \quad (5-56)$$

但是这里 d_{ia} 代表了一个 6 行 3 列的矩阵

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (5-56a)$$

逆压电效应中的 d 矩阵是式(5-54a)正压电效应中 d 矩阵的转置阵。常用 d_i 表示。

应该指出, d_{ia} 虽然只有两个脚标,但并不是二阶张量,如果要考察晶体结构的对称性对 d 矩阵的影响,需要把 d_{ia} 换回到张量符号 d_{ijk} 来分析。尽管如此,在实际工作中几乎毫无例外地使用 d_{ia} 矩阵来描述晶体的压电效应。石英晶体(32 点群)的压电常数矩阵为

$$\begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

对称性为 ∞m 。极化轴沿着 x_3 轴的压电陶瓷(对称性为 ∞m)的压电常数矩阵为

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

其中只有 3 个独立分量, $d_{31}=d_{32}$ 、 d_{33} 和 $d_{15}=d_{24}$ 。

作为总结,表 5-2 中列举了正、逆压电效应的张量和矩阵定义式以资比较。

表 5-2 正、逆压电效应的定义式

	张 量 符 号 ($i, j, k=1, 2, 3$)	矩 阵 符 号 ($i=1, 2, 3; \lambda=1, 2, 3, \dots, 6$)
压电效应	$D_i = d_{i\lambda} X_\lambda$	$D_i = d_{i\lambda} X_\lambda$
逆压电效应	$x_{\lambda} = d_{i\lambda} E_i$	$x_{\lambda} = d_{i\lambda} E_i$

(2) 电致伸缩效应

电致伸缩效应是一种高阶机电耦合效应,因此要比线性的压电效应微弱。各种类型的固体电介质都有电致伸缩效应。二阶电致伸缩效应可以表述为

$$x_{ij} = M_{ijkl} E_j E_l \quad (5-57)$$

其中 E_j 和 E_l 为加在晶体上的电场, x_{ij} 为电场产生的应变, M_{ijkl} 为电致伸缩常数,其单位为 M^2/V^2 。 M_{ijkl} 把电场强度矢量的二次乘积与二阶应变张量联系起来,因此是一个四阶张量,共有 81 个分量,但是其独立分量数和弹性常数的情况相同,

也只有 21 个,其脚标也可仿照弹性常数的情况缩减为 M_{ijk} 。

实际工作上,把晶体的应变与晶体的极化强度联系在一起更为方便,这时电致伸缩效应可以表述为

$$x_{ij} = Q_{ijk} P_k P_l \quad (5-58)$$

Q_{ijk} 也是电致伸缩常数,其单位为 m^4/C^2 , Q_{ijk} 的脚标通常也缩

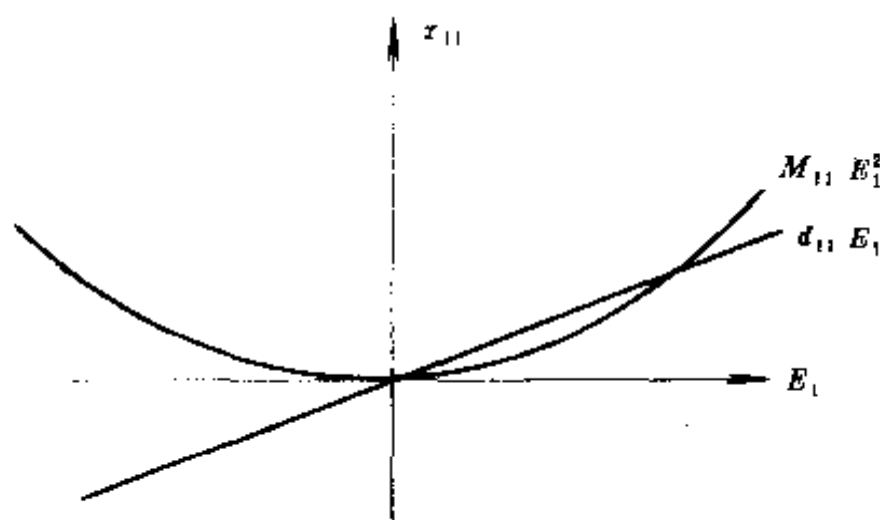


图 5-8 压电效应与电致伸缩效应

减为 Q_{ijk} 。

电致伸缩常数 M_{ijk} 和 Q_{ijk} 可以用 6×6 矩阵来表示。晶体结构的对称性对 (M_{ijk}) 和 (Q_{ijk}) 的影响完全与弹性常数 (s_{ijk}) 和 (c_{ijk}) 的情况相同。对于立方晶系和各向同性的陶瓷电介质,电致伸缩常数的非零独立分量数只有 $Q_{11}(=Q_{22}=Q_{33})$ 、 $Q_{12}(=Q_{23}=Q_{31})$ 、 $Q_{44}(=Q_{55}=Q_{66})$ 3 个。

压电效应和电致伸缩效应都是机电耦合效应,但它对外加电场的响应特性却很不相同。由图 5-8 可见,压电效应是线性耦合效应,当外加电场反向时,材料产生的法向应变也同时反向。电致伸缩所产生的应变则与所加电场的方向无关,并呈

抛物线平方关系。

4. 压电方程

压电方程是综合描述晶体的极化、弹性以及机电之间压电耦合作用的方程组。取决于在电场 E 和电位移 D 及应力 X 和应变 x 这两组量中各选取哪一个量作为自变量。可以有四种不同的方式列出晶体的压电方程。这四种方式对应于四组不同的边界条件。

①取应力 X_μ ($\mu=1, 2, 3, \dots, 6$) 和电场 E_j ($j=1, 2, 3$) 作为自变量, 则压电方程可表示为

$$D_i = \epsilon_{ij}^X E_j + d_{i\mu} X_\mu \quad (5-59a)$$

$$x_\lambda = d_{j\lambda} E_j + s_{\lambda\mu}^X X_\mu \quad (5-59b)$$

式(5-59a)中右边第一项为电场所产生的直接极化效应, ϵ_{ij}^X 是恒应力下的介电常数即自由介电常数; 第二项为应力产生的压电耦合效应, $d_{i\mu}$ 称为压电应变常数, 其单位为 C/N 或 m/V, 这里的压电应变常数实际上就是式(5-54)中所分析的压电常数。式(5-59b)中的右边的第一项代表了电场所产生的逆压电效应; 第二项则为应力所产生的弹性应变, $s_{\lambda\mu}^X$ 为恒电场条件下的弹性柔顺常数, 即短路弹性柔顺常数。式(5-59a)和式(5-59b)分别代表了 3 个和 6 个方程组, 读者可根据爱因斯坦惯例自行将其展开。

②取应变 x_μ ($\mu=1, 2, 3, \dots, 6$) 和电场 E_j ($j=1, 2, 3$) 作为自变量, 则压电方程可写成

$$D_i = \epsilon_{ij}^x E_j + e_{i\mu} x_\mu \quad (5-60)$$

$$X_\lambda = -e_{j\lambda} E_j + c_{\lambda\mu}^x x_\mu \quad (5-60b)$$

式(5-60a)中右边第一项为电场的直接效应, ϵ_{ij}^x 为恒应变下的介电常数, 即夹持介电常数; 第二项为压电耦合效应, $e_{i\mu}$ 称为

压电应力常数,单位为 C/m^2 或 $\text{N}/\text{V} \cdot \text{m}$ 。式(5-60b)中右边第一项为逆压电效应,负号表示加上电场后,晶体发生同等程度应变所需的应力要比不加电场时要小,为了避免把负号引入压电常数,便在压电方程中引入负号,右边第二项为弹性直接效应, $c_{\mu\mu}^E$ 为恒电场下的弹性劲度常数,即短路弹性劲度常数。

③取应力 X_μ ($\mu=1,2,3,\dots,6$)和电位移 D_j ($j=1,2,3$)作为自变量,则

$$E_i = \beta_{ij}^X D_j - g_{i\mu} X_\mu \quad (5-61a)$$

$$x_\lambda = g_{i\lambda} D_j + s_{\lambda\mu}^E X_\mu \quad (5-61b)$$

式(5-61b)中第一项为直接极化效应, β_{ij}^X 为恒应力下的介电隔离常数,或自由介电隔离常数,其单位为 m/F ;第二项为压电耦合效应, $g_{i\mu}$ 称为压电电压常数,单位为 m^2/C 或 $\text{V} \cdot \text{m}/\text{N}$,式前的负号表示加上应力后,建立相同程度的电位移(极化)所需施加的电场要比不加应力时为小。式(5-61b)第一项为逆压电效应;第二项为直接弹性效应, $s_{\lambda\mu}$ 为恒电位移下的弹性柔顺常数或开路弹性柔顺常数。

④取应变 x_μ ($\mu=1,2,3,\dots,6$)和电位移 D_j ($j=1,2,3$)作为自变量,则

$$E_i = \beta_{ij}^D D_j - h_{i\mu} x_\mu \quad (5-62a)$$

$$X_\lambda = -h_{j\lambda} D_j + C_{\lambda\mu}^D x_\mu \quad (5-62b)$$

式(5-62a)中第一项为直接极化效应, β_{ij}^D 为恒应变下的介电隔离常数或夹持介电隔离常数;第二项为压电相互作用, $h_{i\mu}$ 为压电劲度常数,单位为 N/C 或 V/m ,负号表示允许晶体发生形变时,建立一定电位移(极化)所需施加的电场要比晶体不发生形变时为低。式(5-62b)中第一项为逆压电效应,负号表示允许晶体发生极化时,产生相同的应变所需施加的应力可以

比晶体不发生极化时低;第二项为直接弹性效应, c_{ij}^0 为恒电位移下的弹性劲度常数或开路弹性劲度常数。

以上四组压电方程还可以写成更简单的矩阵形式

$$D = \epsilon^X E + dX \quad (5-59a)$$

$$x = d_t E + s^E X \quad (5-59b)$$

$$D = \epsilon^E E + ex \quad (5-60c)$$

$$X = -e_t E + c^E x \quad (5-60d)$$

$$E = \beta^X D - gX \quad (5-61a)$$

$$x = g_t D + s^D X \quad (5-61b)$$

$$E = \beta^D D - hx \quad (5-62c)$$

$$X = -h_t D - c^D x \quad (5-62d)$$

其中 E 和 D 以及 X 和 x 分别为 3 行和 6 行的列矩阵; ϵ 和 β 为 3 行 3 列的矩阵; c 和 s 为 6 行 6 列的矩阵; d 、 e 、 g 、 h 为 3 行 6 列的矩阵; d_t 、 e_t 、 g_t 、 h_t 为相应的 6 行 3 列的转置矩阵。

以上有关压电方程的讨论是在晶体的极化、弹性和机电耦合各自均为线性相关,而相互却是独立的基础上直接列出的。事实上,上述方程完全可以从晶体的热力学理论严格地推导出来。

以上四类压电方程从不同角度描述了在不同边界条件下的压电效应。各组方程中,方程 a 和 c 描述的是正压电效应,方程 b 和 d 描述的是逆压电效应。显然,这四类压电方程不是独立的,他们之间的相互关系反映在各种系数之间的关系上,现在就让我们来讨论一下这些系数及其相互关系。

(1) 压电常数

压电方程中的 d 、 e 、 g 、 h 均为压电常数,其物理意义及边界条件可由对压电方程组左端的应变变量求全微分得到,即

$$d_{i\mu} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial X_\mu} \right)_E = \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial E_i} \right)_X \quad (5-63)$$

$$e_{i\mu} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial x_\mu} \right)_E = - \left(\frac{\partial X_\mu}{\partial E_i} \right)_X \quad (5-64)$$

$$g_{i\mu} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial X_\mu} \right)_D = \left(\frac{\partial x_\mu}{\partial D_i} \right)_X \quad (5-65)$$

$$h_{i\mu} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial x_\mu} \right)_D = - \left(\frac{\partial X_\mu}{\partial D_i} \right)_X \quad (5-66)$$

在上述关系中,第一个偏微分代表了正压电效应,第二个偏微分则为逆压电效应。

各压电常数之间的相互关系可以从式(5-59)一(5-62)中选取适当的方程组求解得出

$$\left. \begin{aligned} d_{i\mu} &= e_{i\lambda} s_{\lambda\mu}^E = e_{ij}^* g_{j\mu} \\ e_{i\mu} &= d_{i\lambda} c_{\lambda\mu}^E = e_{ij}^* h_{j\mu} \\ g_{i\mu} &= h_{i\lambda} s_{\lambda\mu}^D = \beta_{ij}^* d_{j\mu} \\ h_{i\mu} &= g_{i\lambda} c_{\lambda\mu}^D = \beta_{ij}^* e_{j\mu} \end{aligned} \right\} \quad (5-67)$$

(2) 介电常数与介电隔离常数

自由和夹持介电常数与介电隔离常数也可以从有关方程中求解得

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_{ij}^X - \epsilon_{ij}^* &= e_{i\mu} d_{j\mu} \\ \beta_{ij}^X - \beta_{ij}^* &= - h_{i\mu} g_{j\mu} \end{aligned} \right\} \quad (5-68)$$

由式(5-68)可见压电体的自由介电常数比夹持介电常数高,介电隔离常数的情况则正好相反。至于 ϵ 和 β 之间的相互关系则可根据 ϵ 矩阵与 β 矩阵互为逆矩阵的关系得到

$$\epsilon_{i\lambda} \beta_{\lambda\mu} = \delta_{i\mu} \quad (5-69)$$

其中等式右边 δ_{ij} 为:当 $i=j$ 时取值 1,反之取值零。这一关系适用于不同的边界条件。

(3) 弹性柔顺常数与弹性劲度常数

开路 and 短路弹性柔顺常数与劲度常数的关系可从有关方程中得出

$$\left. \begin{aligned} s_{i\lambda}^E - s_{i\lambda}^D &= g_{i\lambda} d_{i\lambda} \\ c_{i\lambda}^E - c_{i\lambda}^D &= -h_{i\lambda} e_{i\lambda} \end{aligned} \right\} \quad (5-70)$$

由式(5-70)可见, 短路弹性柔顺常数要比开路弹性柔顺常数高, 弹性劲度常数的情况则相反。由于 s 矩阵和 c 矩阵互为逆矩阵, 因此可得

$$s_{i\lambda} c_{j\mu} = \delta_{i\mu} \quad (5-71)$$

5. 机电耦合系数

机电耦合系数 k 是衡量压电体机-电能量转换能力的一个重要参数, 在实用方面有很重要的意义。

如果把外力加到压电体上, 外力将使其变形, 并通过正压电效应把输入的部分机械能转换为电能。显然, 外力所作的机械功只有一部分能够转换为电能, 其余部分则使压电体变形, 以弹性能的形式贮存在压电体中; 反之, 如果对压电体加上电场, 外电场将使其极化并通过逆压电效应把输入的一部分电能转换为机械能, 外电场所作的总电功也只有一部分能够转换为机械能, 其余部分则使压电体极化, 以电能的形式贮存在压电体中。

机电耦合系数便被定义为

$$k^2 = \frac{\text{机电转换获得的能量}}{\text{输入的总能量}} \quad (5-72)$$

为了把机电耦合系数 k 与压电体的弹性、介电和压电参数联系起来, 让我们设想一个简单的能量转换循环。

假设我们在垂直于压电体 z 轴的方向上加上电极, 并在

短路的条件下沿着 z 轴的方向加上应力 X_3 , 如果压电体在 x 轴和 y 轴方向上能够自由变形, 那么 X_3 便是唯一的非零应力分量, 这时在单位体积内应力 X_3 所作的功 W_0 为

$$W_0 = \frac{1}{2} X_3 x_3 = \frac{1}{2} s_{33}^E X_3^2 \quad (5-73)$$

其中 s_{33}^E 为短路弹性柔顺常数, 相当于图 5-9(a) 中从原点起始的应力-应变关系 OA 的斜率, W_0 相当于直线 OA 与纵轴所围成的三角形 OAC 的面积。随后使电极开路, 并在开路条件下撤除应力 X_3 , 这时应力-应变关系并不从原路返回。这是因为在开路条件下的弹性柔顺常数 s_{33}^D 较小, 当应力 X_3 沿 AB 降到零时, x_3 并不等于零。B 点处的应变是由于在开路条件下撤除应力时, 在电极上所积累的电荷在压电体内建立的电场通过逆压电效应造成的。应力撤除时所释放的弹性能 W_e 为

$$W_e = \frac{1}{2} s_{33}^D X_3^2 \quad (5-74)$$

相当于直线 AB 与纵轴所围成的三角形 ABC 的面积。最后, 把压电体的电极接到一个电学负载上使其放电对负载作电功, 应变便由 B 点沿纵轴返回到原点 O, 显然, 这时所作的电功为 $W_0 - W_e$, 相当于三角形 OAB 的面积。

根据式(5-72)机电耦合系数的定义

$$k_{33}^2 = \frac{W_0 - W_e}{W_0} = \frac{s_{33}^E - s_{33}^D}{s_{33}^E} \quad (5-75)$$

逆压电效应的情况与正压电效应相似, 当把电能转换成机械能时, 可以设想在机械自由的条件下沿着 z 轴方向加上电场 E_3 , 然后在机械夹持状态下撤除电场, 最后再对机械负载做功返回原点。参照图 5-9(b), 采用相似的方法可以把机电耦合系数表示为

$$k_{33}^2 = \frac{e_{33}^X - e_{33}^E}{\epsilon_{33}^X} \quad (5-76)$$

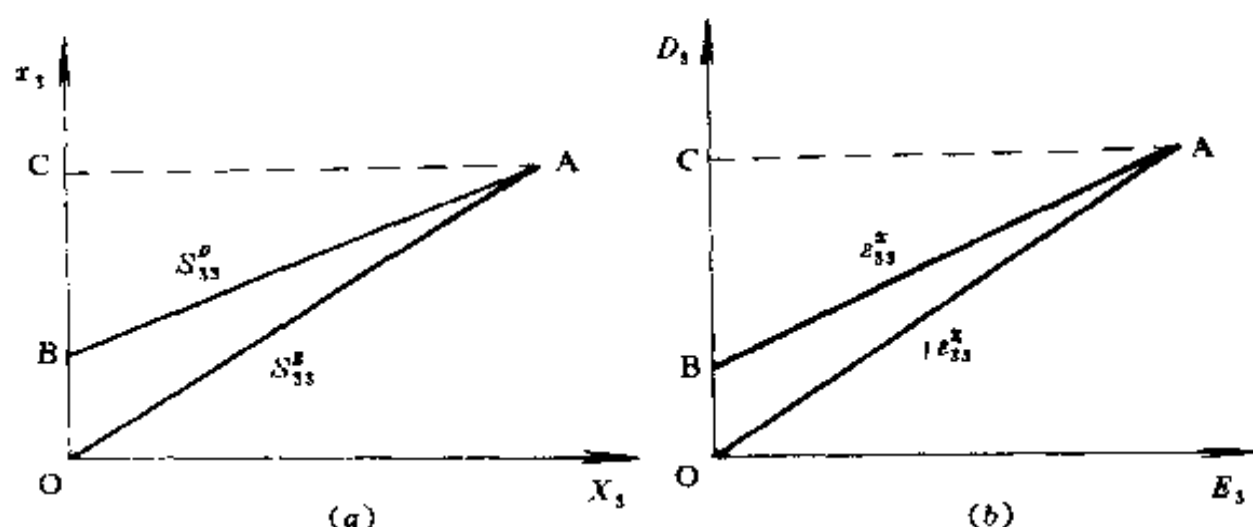


图 5-9 与机电耦合系数 k_{33} 有关的能量转换循环

(a) 正压电效应; (b) 逆压电效应

要得到机电耦合系数与压电常数的关系, 需要利用压电方程, 注意到在上述情况下应力和电场的非零分量只有 X_3 和 E_3 , 因此, 由第一类压电方程式(5-59)有

$$D_3 = \epsilon_{33}^X E_3 + d_{33} X_3 \quad (5-77a)$$

$$x_3 = d_{33} E_3 + s_{33}^E X_3 \quad (5-77b)$$

让我们考察 $x_3 = 0$ 的情况, 由式(5-77b)可得

$$X_3 = -\frac{d_{33}}{s_{33}^E} E_3$$

将其代入式(5-77a)便有

$$D_3 = (\epsilon_{33} - \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E}) E_3 \quad (5-78)$$

另一方向, 在 $X_3 = 0$ 的情况下, 由第二类压电方程式(5-60a)有

$$D_3 = \epsilon_{33}^I E_3 \quad (5-79)$$

比较(5-78)和(5-79)有

$$\epsilon_{33}^I = \epsilon_{33}^I - \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E} \quad (5-80)$$

因此,由式(5-76)可得

$$k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33}^I s_{33}^E} \quad (5-81)$$

注意到施加电场或应力的方向与其产生的应变或极化的方向不一定相同,自然这时的机电耦合作用也不一定相同,采用类似的方法可以求得

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{\epsilon_{33}^I s_{11}^E} \quad (5-82)$$

$$k_{13}^2 = \frac{d_{13}^2}{\epsilon_{11}^I s_{33}^E} \quad (5-83)$$

在一般情况下可以写成通式

$$k_{\lambda\lambda}^2 = \frac{d_{\lambda\lambda}^2}{\epsilon_{\lambda\lambda}^I s_{\lambda\lambda}^E} \quad (5-84)$$

上述关系可以根据耦合系数更为一般的定义直接得出。根据耦合系数的一般定义,机电耦合系数 k 是弹性与极化之间的相互作用能 U_e 与弹性能 U_s 和极化能 U_p 的几何平均值之比,即

$$k = \frac{U_e}{\sqrt{U_s U_p}} \quad (5-85)$$

显然,单位体积的弹性能、极化能和机电相互作用能为

$$U_s = \frac{1}{2} s_{\lambda\mu}^E X_\lambda X_\mu \quad (5-86)$$

$$U_p = \frac{1}{2} \epsilon_{ij}^I E_i E_j \quad (5-87)$$

$$U_e = \frac{1}{2} d_{\lambda\lambda} E_i X_i \quad (5-88)$$

将式(5-86)、(5-87)、(5-88)代入式(5-85)中并令 $i=j, \lambda=\mu$ 便得到式(5-84)所示的通式。

机电耦合系数是一个小于 1 的无量纲的数。应该指出,不应把 k^2 看成是能量转换的效率。这是因为在压电体中未被转换的那一部分能量是以电能或弹性能的形式可逆地存贮在压电体内。 k^2 只是表示能量转换的有效程度。因此,一个 $k^2=0.5$ 的压电振子,在谐振时能量转换效率可以高达 90% 以上。当然如果在失谐情况下工作,或者匹配不好时,能量转换效率便大大降低。

§ 5.4 压电振子

把交变电场加到压电体上便可通过逆压电效应在压电体内激起各种模式的弹性波。当外电场的频率与弹性波在压电体内传播时的固有振动频率一致时,压电体便进入了机械谐振状态,成为压电振子。压电体的许多重要应用都和压电振子有着很密切的关系。

1. 振动模式

压电体中能产生被外电场激活的振动模式,首先必须要有适当的机电耦合途径,把电场能转换成与该种振动模式相对应的弹性能。如果沿着压电体的某一方向施加电场,可以根据与该方向相关的非零压电常数来判断何种振动方式将有可能被激活。例如,对于极化过的压电陶瓷,一共只有 5 个非零压电常数: $d_{31}=d_{32}, d_{33}, d_{15}=d_{24}$, 因此,如果沿着极化轴 x_3 施加

电场,将通过 d_{33} 的耦合在 x_3 方向上激发起纵向振动,并通过 d_{31} 和 d_{32} 在垂直于极化方向的 x_1 和 x_2 方向上激发起相应的横向振动;而沿着 x_1 轴或 x_2 轴施加电场时,则将通过 d_{15} 和 d_{24} 激发起绕着 x_2 轴或 x_1 轴的剪切振动。当然,某种类型的振动实际上能否被激活还和压电体的形状、尺寸、阻尼情况等因素有关。压电体的形状和尺寸应该有利于所需振动模式的机电能量转换。

一般来说,压电常数的 18 个分量所能激活的振动可以分

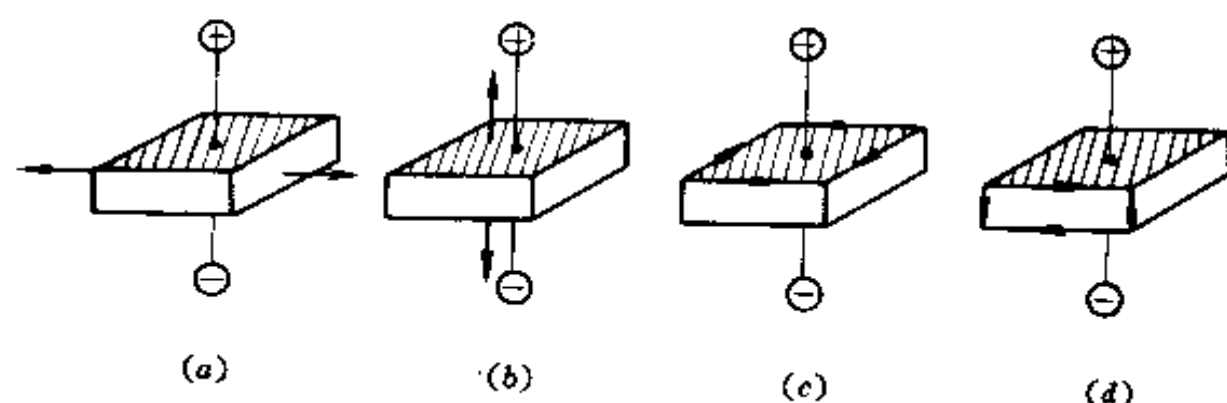


图 5-10 四种压电振动模式

(a) LE 模; (b) TE 模; (c) FS 模; (d) TS 模;

成四大类。如图 5-10 所示。他们是

(a) 垂直于电场方向的伸缩振动,可用 LE 模 (Length Expansion) 表示;

(b) 平行于电场方向的伸缩振动,可用 TE 模 (Thickness Expansion) 表示;

(c) 垂直于电场平面内的剪切振动,可用 FS 模 (Face Shear) 表示;

(d) 平行于电场平面内的剪切振动,可用 TS 模 (Thickness Shear) 表示。

按照压电体内部粒子振动的速度方向和弹性波传播方向之间的相互关系,这些由压电效应激活的振动可以分成纵波与横波两大类。前者粒子振动的方向与弹性波的传播方向平行,而后者则互相垂直。按照所加电场与弹性波传播方向之间的关系,压电振动又可以分成纵向效应与横向效应两大类。当弹性波的传播方向平行于电场方向时,为纵向效应,而相互垂直时为横向效应。表 5-3 列举了上述四种压电振动的类别及其相应的耦合关系。

表 5-3 弹性波与压电效应

	纵 波	横 波
纵向效应	TE (d_{11} 、 d_{22} 、 d_{33})	TS (d_{15} 、 d_{16} 、 d_{24}) (d_{26} 、 d_{34} 、 d_{35})
横向效应	LE (d_{12} 、 d_{13} 、 d_{21}) (d_{23} 、 d_{31} 、 d_{32})	FS (d_{14} 、 d_{25} 、 d_{36}) 以及 TS

实际压电器件中各种形状复杂的压电振子便是以上述四种基本振动模式为基础的。具体分析各种形状的压电振子已经超出了本书的范围,读者可参阅有关专著。

2. 压电振子的等效电路

把交变电压加到压电振子上,由于逆压电效应耦合将在振子中产生应变,激发起振子的机械振动,振子的机械振动又

通过正压电效应产生电流,反馈回电路。当外加的驱动电压频率与振子的固有机谐振频率一致时,振子的机械振动振幅变得非常大,驱动电流与反馈电流同相相加,流过振子的电流最大,振子所呈现的阻抗最小。当驱动电压的频率超过谐振点时,反馈电流逐渐滞后于驱动电流,并在某一频率处反相相消,使流过振子的电流最小,振子所呈现的阻抗最大。图 5-11 为压电振子的阻抗导纳的频率特性示意图。

压电振子在其谐振频率附近的阻抗、导纳频率特性可以近似地用一个等效电路来描述,图 5-12 便是常用的一种等效电路图。其中 C_0 表示振子在高频下的夹持等效电容。由 L_1 、 C_1 和 R_1 构成的串联谐振支路用电场能与磁场能之间的相互转换模拟了压电振子中通过正、逆压电效应所作的电场能与弹性能之间的相互转换,其中 L_1 称为动生电感, C_1 称为动生电容, R_1 称为机械阻尼电阻。等效电路的电路参数 C_0 、 C_1 、 L_1 、 R_1 等可以通过测量振子的阻抗频率特性求得。事实上通过测量振子的阻抗频率特性可以测定压电体的许多介电、弹性和压电参数,进一步讨论其间的关系已经超出本书范围,读者可参阅有关专著和标准。等效电路的电路参数也可以直接与压电体的物理常数和振子的几何尺寸联系起来,具体的计算方法此处从略。

应该指出,图 5-12 所示的等效电路只能适用于振子谐振频率附近的频段。如果要在更宽的频段内模拟振子的阻抗频率特性则需采用更复杂的等效电路。此外,上述电路也只能给出单一的振动模式在基频附近的特性,对于振子的泛音振动也不适用。

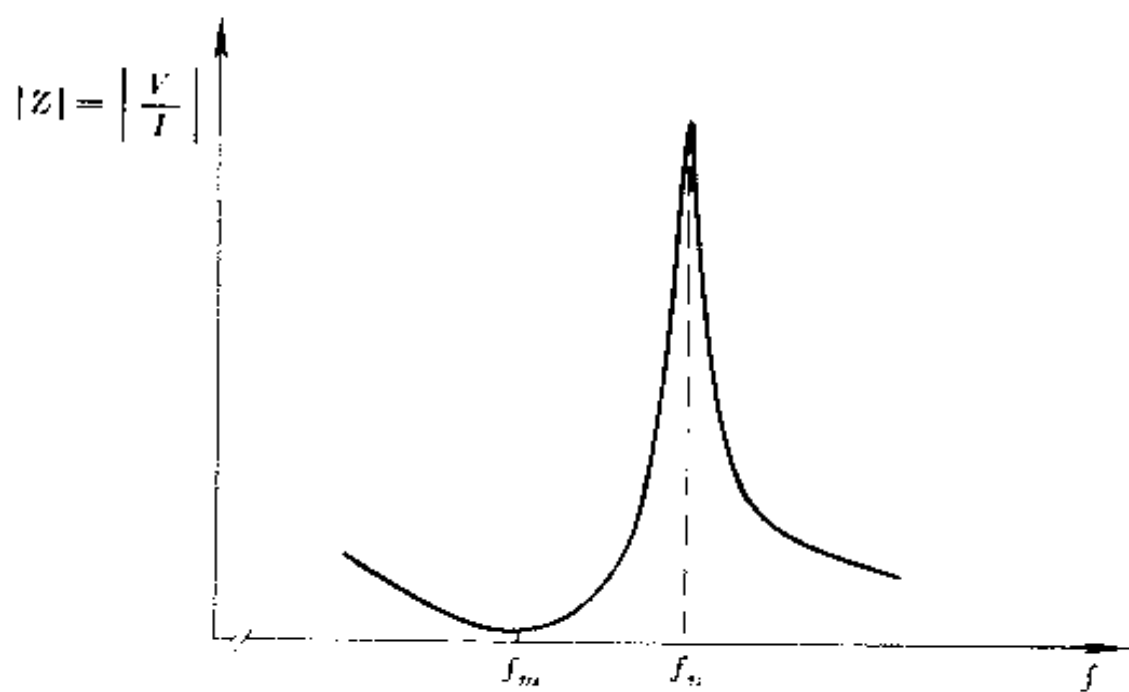
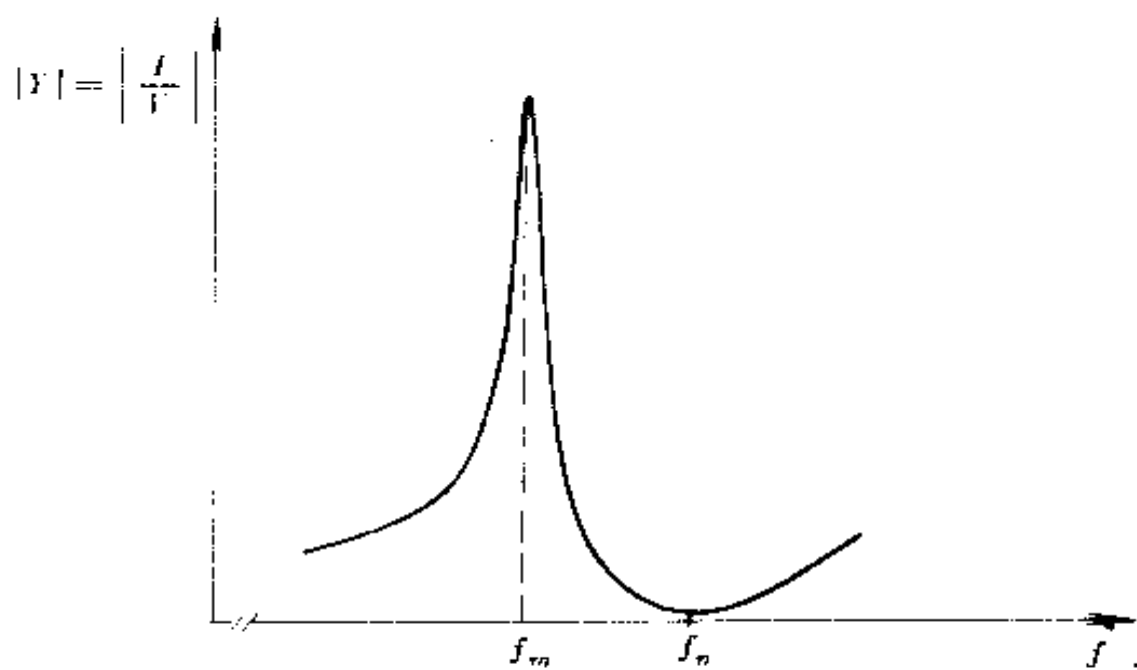


图 5-11 压电振子的阻抗与导纳频率特性的示意图

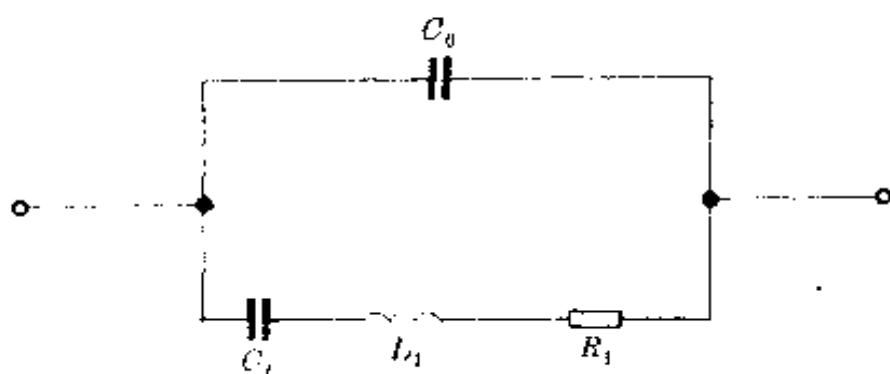


图 5-12 压电振子的等效电路

3. 电学与机械品质因数

压电体本身也是一种电介质,因此在交变电压的作用下也将通过电导和极化弛豫耗散掉一部分能量。电学品质因数 Q_e 就是压电体的损耗角正切 $\operatorname{tg} \delta_e$ 的倒数。

$$Q_e = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta_e} \quad (5-89)$$

压电振子的机械品质因数 Q_m 是衡量振子在谐振时机械内耗大小的一个重要参数。机械品质因素 Q_m 定义为谐振时振子贮存的最大弹性能 U_m 与每周内损耗的机械能 U_r 之比的 2π 倍。

$$Q_m = 2\pi \frac{U_m}{U_r} \quad (5-90)$$

可以证明, Q_m 与压电振子等效电路参数之间的关系为

$$Q_m = \frac{2\pi f_s L_1}{R_1} = \frac{1}{2\pi f_s C_1 R_1} \quad (5-91)$$

其中 f_s 为振子的串联谐振频率,显然 Q_m 与振子的振动模式有关。通常如无特殊说明,压电材料的 Q_m 是指圆片试样的平面径向振动模的机械品质因数。

习 题

5-1. 晶体的什么物理性质分别需要用零阶、一阶、二阶、三阶、四阶张量表示。

5-2. 什么是诺埃曼法则？应用诺埃曼法则有何意义？

5-3. 试证明沿 x_3 轴极化的压电陶瓷的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

5-4. 试证明下面两个应力张量所表示的情况是等价的：

$$\begin{pmatrix} x_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -x_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & x_{11} & 0 \\ x_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

5-5. 应变张量是怎样定义的？

5-6. 试证明弹性柔顺系数张量 s_{ijkl} 为对称张量。

5-7. 试说明对压电体 $s^D < s^E, c^D > c^E$ 。

5-8. 试证明属于点群 432 的晶体的压电系数张量为 0。

5-9. 试证明沿 x_3 轴极化的压电陶瓷的压电系数张量为

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

5-10. 给出沿 x_3 轴极化的压电陶瓷的四阶张量所表示性质的矩阵形式。

5-11. 什么是压电方程？根据边界条件通常有几组方程？并给出这些方程。

5-12. 已知某介质的介电常数张量为

$$\begin{pmatrix} 100 & 0 & 0 \\ 0 & 100 & 0 \\ 0 & 0 & 50 \end{pmatrix}$$

求其相应的相对介电隔离系数张量。

- 5-13. 试用机电耦合系数的一般定义式(5-85)以及式(5-86)、式(5-87)、式(5-88), 证明

$$k_{12}^2 = \frac{d_{12}^2}{\epsilon_{11}^T s_{11}^E}$$

- 5-14. 若分别在沿 x_3 轴极化的压电陶瓷上加电场 E_1, E_3 , 则在自由边界条件下引起压电陶瓷什么样的应变。

- 5-15. BaTiO₃ 陶瓷沿 x_3 轴极化后, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1900$, $s_{33}^E = 8.93 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{N}$, $d_{33} = 191 \times 10^{-12} \text{C}/\text{N}$ (室温下) 求其 k_{33} 。

- 5-16. 几种晶体的介电常数张量为

$$\begin{array}{ll} (a) \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} & (b) \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \\ (c) \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} & (d) \begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 3 & 1 \\ 1 & 1 & 3 \end{pmatrix} \end{array}$$

指出其可能所属的晶系, 并指出其张量主轴。

主要参考书目

- [1] Nye, J. E. : *Physical Properties of crystals*, London, Oxford University Press, 1979
- [2] [日]小川智哉:《应用晶体物理学》, 崔承甲译, 北京, 科学出版社, 1985

- [3] Cady, W. D. ; *Piezoelectricity*, New York, Mcgraw-Hill, 1946
- [4] Mason, W. P. ; *Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics* ,New York, Nostrand and Co. ,1950
- [5] Jaffe, B. ,Cook, W. R. ,Jaffe, H. ; *Piezoelectric Ceramics*, London, Academic Press, 1971
- [6] Randeraat, J. ,Settingington, R. E. *Piezoelectric Ceramics*, London, Mullard House, 1968
- [7] [日]田中哲郎,岡崎清,一ノ瀬昇:《压電,セテミック材料》,东京,学献社,1973
- [8] 孙慷 张福学:《压电学》,北京,国防工业出版社,1984

第六章 晶体的自发极化与铁电性质

§ 6.1 自发极化与热释电效应

1. 自发极化

许多电介质只有在电场作用下才会发生极化(极化强度 $P \neq 0$)。电场去除后,极化强度迅速衰减到零。在液体和无定形固体中,即使分子本身的偶极矩很大,极性很强,但由于分子排列的混乱性,外电场为零时,介质对外表现出的宏观极化强度仍然等于零。然而在晶体中,情况就不同了。如果晶胞本身的正、负电荷中心不相重合,即晶胞具有极性,那么,由于晶体构造的周期性和重复性,晶胞的固有电矩便会沿着同一方向排列整齐,使晶体处在高度的极化状态下,由于这种极化状态是在外场为零时自发地建立起来的,因此称为自发极化。

自发极化在自然界中并不是一种罕见的现象。事实上在 21 种不存在对称中心的点群中,有 10 种含有单一对称轴的点群可能会产生自发极化。这 10 个点群是: $1, m, mm2, 2, 3, 3m, 4, 4mm, 6, 6mm$ 。属于这十个点群的极性晶体,结构上的单一对称轴成为极轴,晶体便具有自发极化。

具有自发极化的单晶体是一个永久带电体,应该在晶体内部及外部建立电场,电场强度取决于晶体的自发极化强度

P_s 。但是用实验方法却很难发现晶体的带电状态。这是因为自发极化所建立的电场吸引了晶体内部和外部空间的异号自由电荷,在试样的表面形成一个表面电荷层。结果自发极化建立的表面束缚电荷被外来的表面自由电荷所屏蔽,束缚电荷建立的电场被抵消。但是当温度发生变化时,由于离子键的键长和键角发生变化,自发极化强度 P_s 也将发生变化。这时被自发极化束缚在表面的自由电荷层就要发生相应的调整,例如释放出来,恢复自由,使得晶体呈现带电状态或在闭合电路中产生电流。这一现象就是热释电效应。具有自发极化的晶体则称为热释电晶体。显然,应力也会改变离子间的距离和键角,使自发极化强度发生变化,因此,热释电晶体总是具有压电效应的。

2. 热释电效应

当晶体的温度 T 均匀变化时,晶体的自发极化强度矢量 P_i 也随着发生变化。晶体的热释电效应可用以下关系给出:

$$dP_i = p_i dT \quad (i = 1, 2, 3) \quad (6-1)$$

其中 p_i 称为热释电常数,其单位为 $C/m^2 \cdot K$, p 把自发极化强度矢量 P 与标量 T 联系起来。因此 p 也是一个矢量,具有三个分量。习惯上,热释电常数的符号由晶体压电轴的符号决定。根据压电晶体的 IRE 标准规定,晶体在张应力作用下产生正电荷的一端为压电轴的正端。如果晶体在加热时压电轴正端产生正电荷,则规定该晶体沿着这一轴向的热释电常数为正。大多数晶体的自发极化随着温度的增加下降,因而热释电常数为负值。

进一步分析热释电效应可以像压电效应一样列出晶体的热释电方程。晶体的热释电效应实际上是一种热-电耦合效

应。与压电效应相似,我们可以选择电扬强度 E 和电位移 D (或极化强度 P) 来描述晶体的极化状态,同时选择温度 T 和熵 S 来描述其热学状态。在电学和热学两组量中各取一个量为自变量,即 E 和 T ; D 和 T ; E 和 S ; D 和 S 。我们可以像压电方程一样列出四类热释电方程组。实际上,几乎毫无例外地总是把电场 E 和温度 T 取作自变量。因此没有必要把四类热释电方程全部列出来。热释电方程可以根据晶体的热力学关系严格地建立起来。然而也可以按照热-电线性耦合关系从物理概念出发直接写出来。

$$D_i = \epsilon_{ij}^T E_j + p_i \Delta T \quad (6-2a)$$

$$\Delta S = p_i E_i + (C^E/T) \Delta T \quad (6-2b)$$

其中(6-2a)等式右边的第一项为电场所产生的直接极化效应, ϵ_{ij}^T 为等温条件下的介电常数;第二项为热与电之间的线性耦合效应,温度改变所产生的电位移改变,即热释电效应, p_i 为热释电常数。注意到电场强度恒定时,电位移的改变就等于极化强度的改变,因此这里的热释电常数 p_i 与式(6-1)中是一致的。式(6-2b)中右边第一项为逆热释电效应,或称电卡效应,即在恒温条件下电场所引起的熵变。恒温条件下发生熵变意味着介质与周围环境之间有热量交换,其值 $\Delta Q = \Delta S/T$ 。这也就是电卡效应这一名称的来源。根据晶体热力学中的麦克斯韦关系可以证明,逆热释电常数或电卡常数就等于热释电常数 p_i 。式(6-2b)右边的第二项是温度变化所产生的直接热效应。其中 C^E 为恒电场下的热容。因此 $C^E \Delta T$ 为晶体温度增加 ΔT 所需要的热量。

式(6-2)的热释电方程也可以写成更简单的矩阵式

$$D = \epsilon^T E + p \Delta T \quad (6-3a)$$

$$\Delta S = \eta_r E + (C^E/T) \Delta T \quad (6-3b)$$

3. 热释电效应与弹性边界条件

考察晶体的热释电效应时,还应该注意到晶体加热时的弹性边界条件。如果晶体是在机械夹持状态下加热的,即晶体的体积和外形被强制地保持不变,这时所观察到的热释电效应为第一类热释电效应,相应的热释电常数为第一类热释电常数。如果晶体在机械自由状态下加热,那么晶体将因受热膨胀而产生应变。注意到热释电体总是压电体,这种应变将通过压电效应产生电位移而叠加在第一类效应上,这种由于热膨胀通过压电效应耦合而产生的附加热释电效应称为第二类热释电效应,相应的热释常数为第二类热释电常数。自由晶体受热时的热释电效应是第一类效应和第二类效应之和。现在来分析自由晶体受热时,热释电效应的过程。

假设电场强度保持不变,那么电位移 D 可以看成是应变 x 和温度 T 的函数。而应变则又是应力 X 和温度 T 的函数,即

$$D = f_1(x, T); x = f_2(X, T)$$

注意到 D 和 x 都是势函数。因此他们的全微分可以写成

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_T dx + \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x dT \quad (6-4)$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_T dX + \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X dT \quad (6-5)$$

为简明起见,以上关系中省去了脚标。把式(6-5)代入式(6-4)中,并注意到对于自由晶体有 $dX=0$,因此

$$dD = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_x dT + \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X dT \quad (6-6)$$

上述关系是在恒电场和恒应力的条件下得出时,因此上式又可写成

$$\left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x,E} = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{s,E} + \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{T,E} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{x,E} \quad (6-7)$$

上式表明恒应力和恒电场下的热释电常数,即自由晶体的热释电常数 $p = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{x,E}$ 是由二部分组成的:第一部分 $p' = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_{s,E}$ 为恒应变和恒电场下的热释电常数,即第一类热释电常数;第二部分 $p'' = \left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{T,E} \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{x,E}$,其中 $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_{x,E}$ 为晶体的热膨胀系数 α , $\left(\frac{\partial D}{\partial x}\right)_{T,E}$ 则为晶体的压电系数 e 。 e 和 α 的乘积就是热膨胀通过压电效应的耦合对热释电效应的贡献,即第二类热释电常数。恒应力下的热释电常数是很容易测定的,但要把一类效应和二类效应分开则不太容易。这是因为直接测量恒应变下的一类热释电常数比较困难;而二类效应又常常远大于第一类效应,稍一不慎,误差便可能掩盖掉正确的结果。

以上讨论的是试样均匀受热的情况。在非均匀加热时,晶体内部会出现温度和应力梯度。应力梯度通过压电效应的耦合也将引入附加的热释电效应,称为第三类热释电效应。三类效应可以出现在非热释电的压电晶体中,这是在研究热释电效应时应该特别注意的。

§ 6.2 铁电体与电畴

1. 热释电体与铁电体

如前所述,热释电体是具有自发极化的晶体,其自发极化只能出现在晶体的某几个特定晶向上。热释电体的自发极化强度 P_s 很高,晶体已经处在高度的极化状态下。在普通的线

性电介质中,即使加上接近介质击穿的外电场也很难达到这种高度的极化状态。因此外电场很难使热释电体的自发极化沿着空间的任意方向定向。但是有少数热释电体的自发极化强度矢量却能在外电场的作用下沿着某几个特定的晶向重行定向。这种自发极化能被外场重行定向的热释电体就是铁电体。因此铁电体是热释电体的一个亚族。应该指出,铁电体与非铁电的热释电体并无本质上的区别,只是后者被外场击穿以前,其自发极化还没有被重行定向而已。

自发极化能被外电场重行定向是铁电体最重要的判据,也是铁电体具有许多独特性质的主要原因。

正由于铁电体是热释电体的一个亚族,不言而喻,铁电体从本质上来看总是具有压电性和热释电性。

2. 电畴结构

在热释电体中,晶体内部所有晶胞的自发电矩都全部指向同一方向。这时极化束缚电荷将在晶体内部和外部建立起退极化电场。在退极化电场的作用下,晶体内部和外部媒质中的自由电荷被吸引到晶体的表面,建立起自由电荷屏蔽层,从而使晶体内部和外部的电场均为零。在铁电体中,情况有所不同。既然铁电体的自发极化是能被电场重行定向的,那么,晶体内部在退极化电场的作用下,就会分裂出一系列自发极化方向不同的小区域,使其各自所建立的退极化电场互相补偿,直到整个晶体对内、对外均不呈现电场为止。这些由自发极化方向相同的晶胞所组成的小区域便称为电畴,分隔相邻电畴的界面称为畴壁。

在铁电体中电畴是不能在空间任意取向的,只能沿着晶体的某几个特定晶向取向。每一种铁电晶体中,铁电畴所能允

许的晶向取决于该种铁电体原型结构的对称性,即在铁电体的原型结构中,与铁电体极化轴等效的轴向。例如钛酸钡在室温下为四方结构, $4mm$ 点群。其自发轴为 c 轴 $[001]$ 或 $[00\bar{1}]$ 方向。钛酸钡的四方铁电相是由高温下的立方非铁电相原型 $m\bar{3}m$ 点群退化而成。在 $m\bar{3}m$ 点群中与 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 等效的晶向尚有 $[010]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 和 $[100]$ 、 $[\bar{1}00]$ 等,这些晶向在立方非铁电相退化为四方铁电相时,也是自发极化可能出现的轴向,因而也是四方钛酸钡铁电相中电畴的可能取向。这样,在室温下钛酸钡晶体中的电畴只有两大类:相邻电畴的自发极化方向

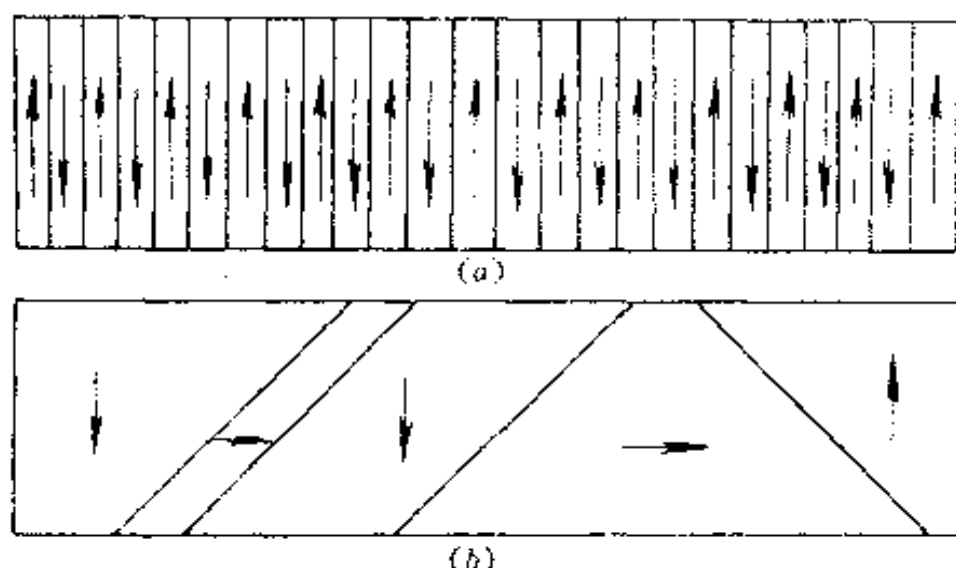


图 6-1 钛酸钡晶体中的电畴示意图

(a) 反平行的 180° 电畴; (b) 相互垂直的 90° 电畴

反平行的 180° 电畴和相互垂直的 90° 电畴,如图 6-1 所示。反平行电畴之间的界面称为 180° 畴壁,而互相垂直的电畴之间的界面则为 90° 畴壁。在低温下,钛酸钡的正交铁电相中,相邻电畴自发极化强度之间的夹角,除了反平行的以外,还有 60° 和 120° ;在钛酸钡的三方铁电相中,则有 71° 和 109° 。

铁电晶体的畴结构还要受到晶体自发应变的制约。如前

所述,电致伸缩是所有介质中都普遍存在的效应。在铁电体中,随着自发极化的建立,晶体将沿着自发极化的方向伸长,并在垂直于自发极化的方向收缩。这种应变同样也是在外电场和外应力都不存在时出现的,因此被称为自发应变。显然,在铁电晶体中,分隔相邻电畴的电畴壁不能任意取向。畴壁的取向必须保证相邻电畴在畴壁平面内各方向上所产生的自发应变能够相容,否则晶体在畴壁区域内就会出现非常强的局部内应力。例如,对于钛酸钡的四方铁电相晶体沿着自发极化轴 c 轴方向伸长,而在垂直于自发极化轴的 a 轴方向上收缩。在室温下,轴比 c/a 约为 1.01。对于反平行的电畴,由于自发应变正比于极化强度的平方,因此在 180° 畴壁两侧相邻电畴的自发应变相等,畴壁上不致产生应变失配, 180° 电畴的出现也不会破坏晶格的连续性。对于相互正交的电畴,情况就比较复杂了。

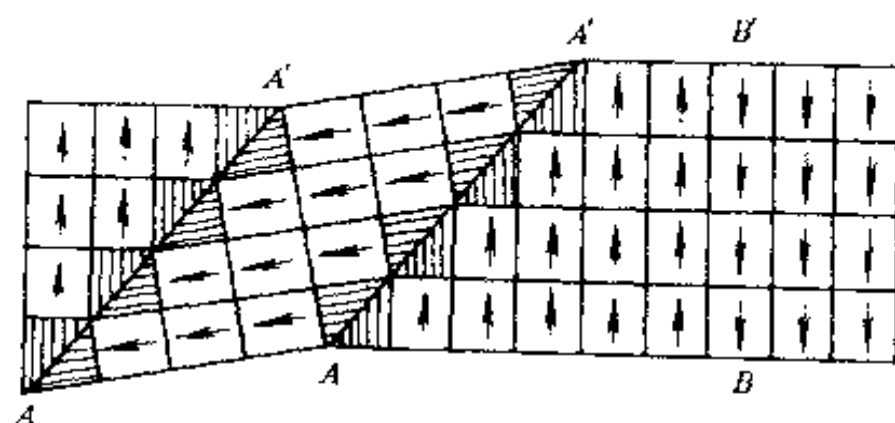


图 6-2 四方钛酸钡的 90° 畴壁

图 6-2 为四方铁电钛酸钡中 90° 电畴与 90° 畴壁的示意图。互相正交的两个相邻电畴只能在与各自的自发极化方向成 45°

角的平面上使相邻电畴产生的自发应变达到匹配。因此, 90° 畴壁总是沿着与自发极化方向成 45° 角的方向延伸。实际上, 90° 畴壁是一个(101)孪晶界面。应该指出, 由于 c 轴比 a 轴略长, 因此在 90° 畴壁两侧的自发极化方向不是严格正交的。实验测得的结果约为 $88^\circ 30'$ 。

电畴壁的内部情况比较复杂。实验与理论分析表明, 电畴壁很薄, 只有几个晶胞厚度。钛酸钡晶体中的 180° 畴壁大约只有 $5-20 \text{ \AA}$, 相当于 $1-5$ 个晶胞厚度。 90° 畴壁上的晶胞要发生反常的应变, 其厚度稍大, 约为 $50-100 \text{ \AA}$, 相当于 $10-20$ 个晶胞厚度。有关畴壁能的估计比较复杂, 不同研究者所得结果不太一致, 其数值也不很可靠。一般认为对畴壁能的主要贡献是来自相邻电畴的静电相互作用和弹性应变能。

铁电体中的畴结构是很复杂的, 各种类型的电畴常常同

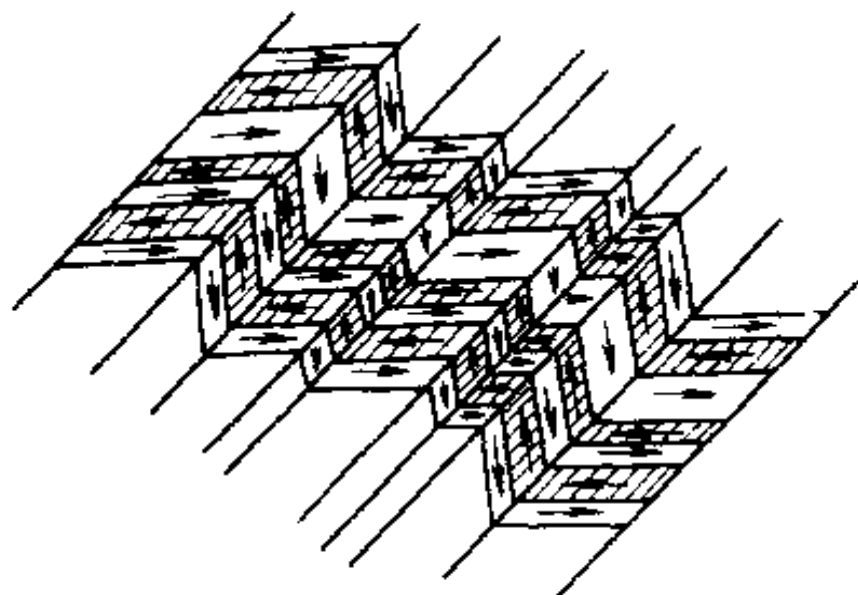


图 6-3 复杂的电畴结构

时并存。图 6-3 就是钛酸钡晶体中 180° 电畴和 90° 电畴同时并存的情况。在复杂的畴结构中, 相邻电畴的自发极化矢量往往

是首尾相连的,以便保持畴壁界面上自发极化强度矢量的连续性,即相邻两个电畴自发极化强度垂直于畴壁的分量应该相等。否则,由于极化的不连续,在畴壁上便有自由电荷积聚。但在特殊的条件下也会出现首-首相接和尾-尾相接的对接电畴。实际晶体中的畴结构取决于一系列复杂的因素,例如晶体的对称性、晶体中的杂质和缺陷、晶体的电导率、晶体的弹性和自发极化的数值等,此外畴结构还要受到晶体制备过程中的热处理、机械加工以及样品几何形状等因素的影响。

铁电体的自发极化在外电场作用下反转时,晶体的电畴结构也要发生相应的改变。电畴结构在外场作用下发生改变的过程称为电畴运动。

极化反转过程中电畴的运动可以用实验的方法动态地观察到。如果把电场沿着钛酸钡晶体的自发极化轴加到图 6-1(a)所示的试样上,实验表明,与电场方向一致的电畴并不通过其畴壁的侧向移动以牺牲反向畴为代价进行扩张,而是在反向畴内部沿着试样的边缘靠近电极处生长出许多极化方向与电场方向一致的尖劈状新畴。新畴成核后便在电场作用下向前推进,穿透整个试样,如图 6-4 所示。电场增强时,新畴不断出现,不断向前发展波及整个反向畴,最终便把这种反向电畴变成与外场方向一致,并与相邻的同向畴结合为一个体积更大的同向畴。以上过程可以这样来理解:在钛酸钡晶体结构中,垂直于自发极化方向上的偶极耦合作用相当弱而沿着自发极化方向的偶极耦合作用却十分强烈。从能量的角度来看,偶极的反向排列几乎与同向排列一样地有利。此外,由于 180° 畴壁只有 1—2 个晶胞厚度,因此 180° 畴壁的侧向移动所需的活化能大体上相当于总的畴壁能,其值约为 7—10

$\times 10^{-3} \text{J/m}^2$, 这一数值要比室温下的 kT 值大得多, 因此畴壁的热激活侧向移动看来是很难发生的, 即使加上很强的、接近于击穿的电场强度也不会有多大的作用, 因为这时畴壁侧向移动一个点阵距离使同向电畴体积增大 ΔV 所取得的能量 $EP\Delta V$ 仍然只是畴壁活化能的很小一部分。显然, 新畴的成核所需的活化能要低得多。界面附近的电荷将对新畴的成核产生重要的影响。

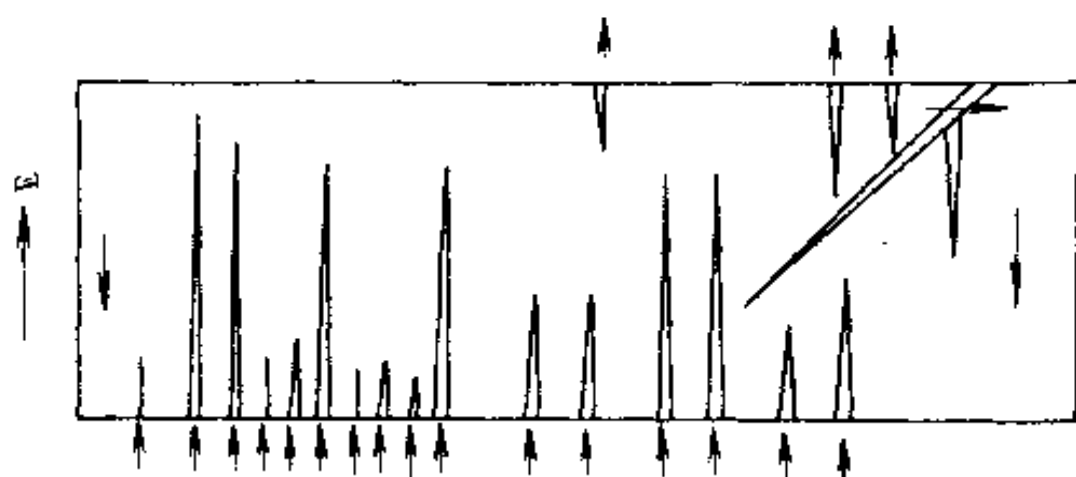


图 6-4 钛酸钡晶体反向畴中尖劈状新畴的成核和扩展

钛酸钡晶体的新畴成核速率与外加电场有关, 即

$$\frac{\partial n}{\partial t} \propto e^{-\alpha/E} \quad (6-8)$$

其中 α 称为活化场强, α 随着自发极化强度的增加而增加, 并与温度和试样的厚度有关。钛酸钡晶体在室温下的活化场强约为 10^6V/m 数量级。

新畴向前生长的速度 v 可以近似地表示为

$$v = \mu(E - E_0) \quad (6-9)$$

其中 μ 为迁移率, E_0 为临界场强。室温下, 钛酸钡晶体的 μ 值

约为 $2.5 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, E_0 约为 $4 \times 10^5 \text{V/m}$ 。因此钛酸钡中新畴的生长速度要比晶体中的声速小得多。

180° 畴结构发生改变时并不影响晶体的外形,因此外力对于 180° 畴过程并没有直接影响。

如果沿着垂直于单畴钛酸钡晶体的自发极化方向加上电场,则在晶体的边缘处同样也将出现若干极化方向与外电场一致的尖劈状新畴。不过这时新畴并不是沿着电场方向发展,

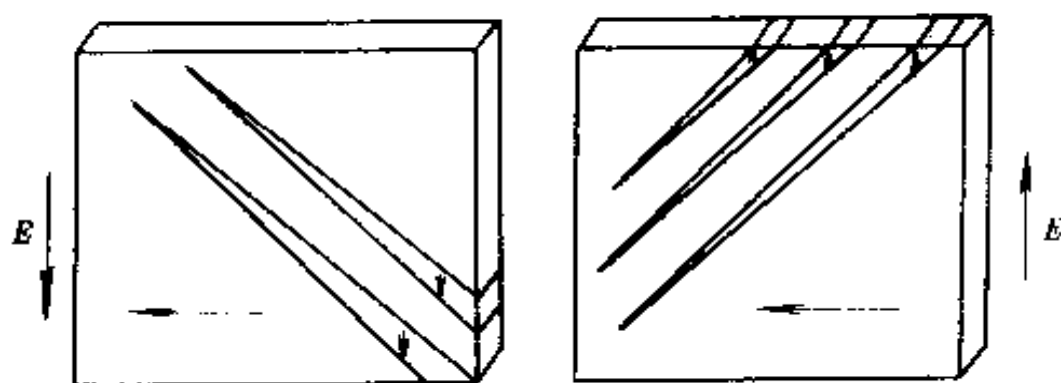


图 6-5 钛酸钡晶体正交畴中尖劈状新畴的成核与发展

而是与电场成 45° 角延伸。如图 6-5 所示。在 90° 畴中,成核的临界电场强度差不多与 180° 畴相近,约为 $2 \times 10^5 \text{V/m}$ 左右。但是与 180° 畴中的情况下同,在 90° 畴中成核速度随着成核数的增加而下降,即已出现的畴核越多,新核出现便越困难。这可能是由于 90° 畴壁出现后,在畴壁附近的晶格将发生畸变,以保证畴壁两侧的自发应变得以相容。因此 90° 畴壁的密度不能太大。此外也可能是由于适当的成核位置被耗尽了。 90° 尖劈状新畴往往只从一个电极(通常是从阴极)向前生长。实验表明 90° 畴的生长速度较快,接近于声速。 90° 尖劈状新畴出现将在晶体内部产生一定的内应力,因此除非这些尖劈状新畴穿透整个晶体,并使其自发应变与相邻的电畴匹配,否则

在电场去除后未能穿透整个试样的尖劈状新畴将被逐出晶体。也正是由于相同的原因, 90° 畴能够在适当的应力作用下成核和生长, 但单靠应力还不能把钛酸钡晶体的极化强度重行定向。

钛酸钡晶体中的 90° 畴壁可以发生侧向移动, 这是因为 90° 畴壁较厚, 横向跨步所需的活化能只是总畴壁能的一小部分, 而且 90° 畴壁侧向移动所需的临界电场小于尖劈状新畴核所需的临界电场。如前所述, 90° 畴壁相当于一个孪晶界面, 因此 90° 畴壁移动时, 晶体的外形也发生改变。

在实际晶体中, 180° 畴和 90° 畴往往同时并存, 因而以上讨论的这两种畴过程还将发生相互作用, 形成复杂的畴结构。

铁电体的畴过程还可以用加上电场后电畴反转过程所产生的电流脉冲波形来研究。如果把前沿很陡的矩形电压脉冲加到晶体上。脉冲的宽度比极化反转所需的时间长, 脉冲的振幅足够大, 以保证试样的极化强度能被外场反向, 这时流过试样的瞬时电流便正比于 dP/dt , 其波形如图 6-6 所示, 其中曲线 A 是所加电场与极化反平行, 极化被外场反转时的情况; 曲线 B 相当于电场与极化同向, 极化不发生反转时的情况。这时的电流脉冲以及曲线 A 上相应位置上的电流脉冲是试样电容的充电电流产生的。

极化反转时的电流波形可用峰值电流或开关电流 i_s 和脉冲持续时间或开关时间 t_s 来衡量。钛酸钡晶体的 i_s 和 $1/t_s$ 与所加电压的关系见图 6-7 所示。在低场强下, 开关时间的倒数与电场成指数关系

$$\frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_\infty} e^{-a/E} \quad (6-10)$$

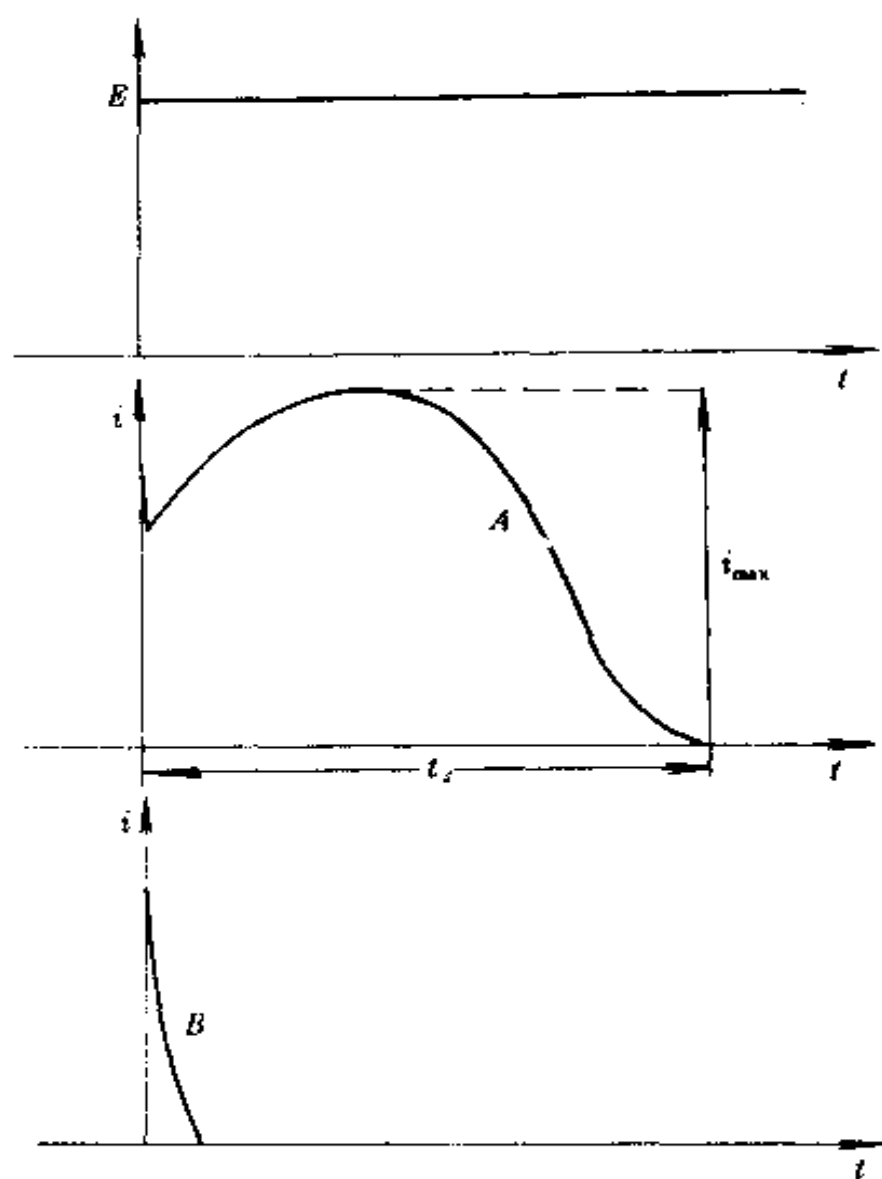


图 6-6 钛酸铌晶体在矩形脉冲电压作用下的电流波形。

A 为极化反转时的波形, B 为无极化反转时的波形

其中 α 为活化电场。在高场强下, 开关时间的倒数与电场成线性关系

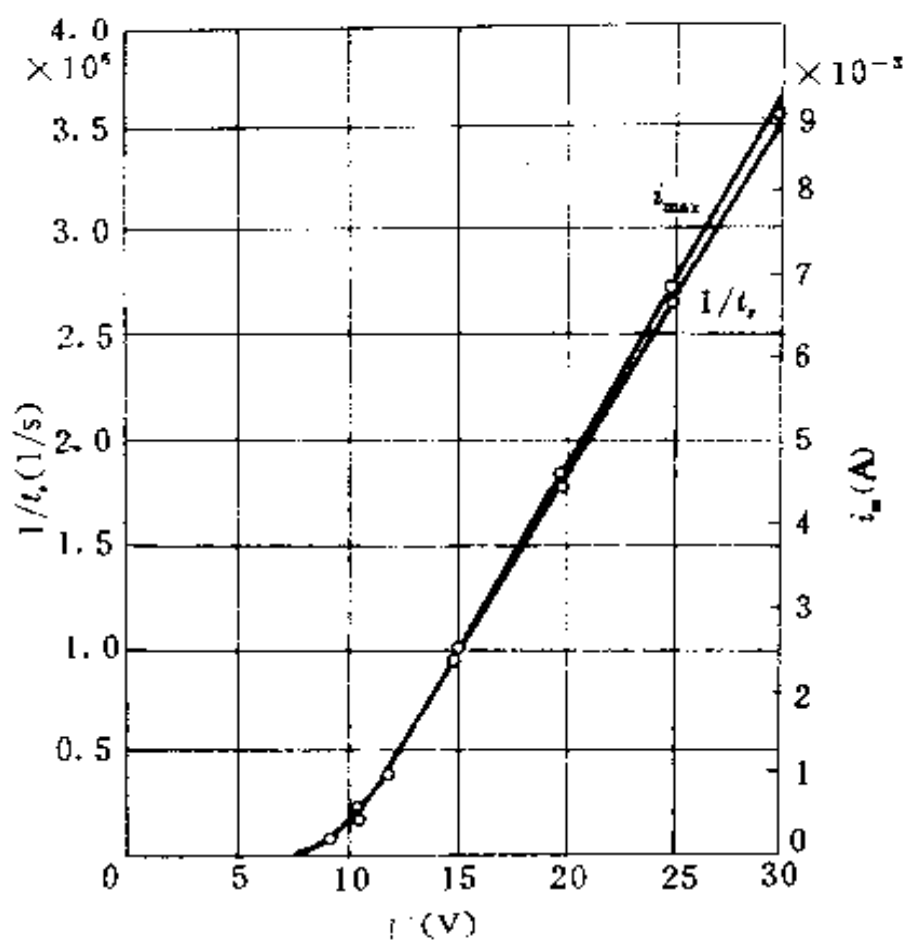


图 6-7 钛酸钡单晶的开关时间 t_s 和开关电流 i_s 与所加电压 V 的关系

$$\frac{1}{t_s} = \frac{\mu}{d}(E - E_0) \quad (6-11)$$

其中 d 为试样的厚度。这一结果表明,铁电体的极化反转存在着两种过程:即畴的成核以及畴的生长。如果成核所需的时间为 t_n ,新畴生长并贯穿整个试样厚度所需的时间为 t_g ,则总的开关时间 t_s 可以近似写成

$$t_s \simeq t_n + t_g \quad (6-12)$$

在低场强下,成核速率很低,开关时间主要取决于成核时

间, $t_n \gg t_p$ 。根据式(6-8)便可得到式(6-10)所示的关系。

在高场强下,成核速率很高,这时开时间主要取决于新畴生长所需的时间, $t_n \ll t_p$ 。由式(6-9)便可得到式(6-11)所示的关系。

实际上式(6-8)和式(6-9)正是通过极化反转时的开关电流得出的。其他铁电晶体中的极化过程与钛酸钡晶体相似,也存在着成核和生长两个阶段。

§ 6.3 电滞回线

铁电体的自发极化在外电场作用下的重行定向并不是连续发生的,而是在外电场超过某一临界场强时发生的。这就使得极化强度 P 滞后于外加电场 E 。当电场发生周期性变化时, P 和 E 之间便形成电滞回线关系。从实用的观点来看,电滞回线是铁电性的一个最重要的标志。

1. 铁电体的电滞回线

图 6-8 是一个铁电体的典型电滞回线。假定铁电体在外电场为零时,晶体中的各电畴互相补偿,晶体对外的宏观极化强度为零,晶体的状态处在图上的 O 点。如果沿着晶体某一可能产生自发极化的方向加上电场,当电场超过电畴反转的临界电场时(图上的 A 点),与外场方向不一致的反平行畴与正交畴中便有许多新畴产生。随着新畴的不断生长和 90° 畴壁的侧向移动,与电场方向不一致的畴逐渐消失,沿着电场方向的电畴逐渐扩大,直到晶体中所有电畴均转向外电场方向,整个晶体变成一个单一的极化畴。这一过程相当于图中由 O 点经 A 点达到 B 点。这时所有电畴均沿着外场取向,达到了

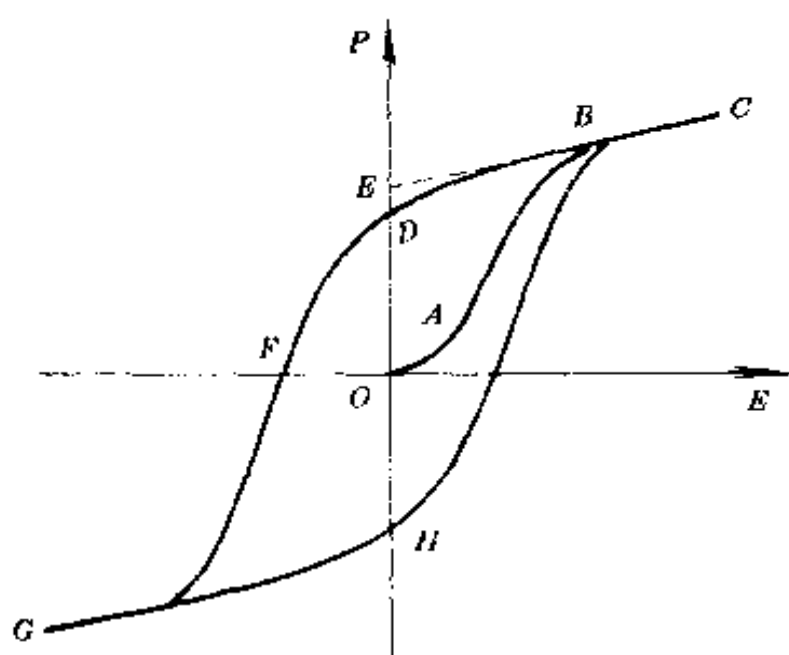


图 6-8 铁电体的电滞回线

饱和状态。电场继续增加时,极化强度已不可能由于畴的转向而大幅度地增加,只能像普通电介质一样,通过电子和离子的线性位移极化沿着直线 BC 稍稍增加。当电场强度达到 C 点的 E_m 时,相应的极化强度 $P_m = P_s + \alpha E_m$ 。其中 α 就是晶体的电子、离子位移极化率。到达 C 点后,如果减少外电场,极化强度延着 CB 缓缓下降。当外电场下降到零时,极化强度并不沿着原路返回零点,而是大体保持着在强电场下的状态,并有少数最不稳定的区域分裂出反向电畴。晶体极化强度沿着 CB 下降到 D 点,这时的剩余极化强度为 $P_r(OD)$ 。剩余极化强度 P_r 比自发极化强度 P_s 小。这是因为分裂出来的少量反向畴使得整个晶体对外呈现的宏观平均极化强度降低了。事实上这时在每个电畴内部,局部的极化强度仍然是 P_s 。这样,为了从电滞回线上获得 P_r 的数值,需要把电滞回线的饱和支 CB 外

推到电场为零时在极化轴上的截距 E 点 (OE)。要把晶体的剩余极化消除,需要加上反向电场,随着反向电场的增加,晶体中越来越多的畴转向新的电场方向。当沿电场与逆电场方向的电畴体积相等时,晶体的宏观极化强度为零。把剩余极化全部去除所需的反向电场强度称为矫顽电场强度 E_c (OF)。电场继续在反方向上增加时,极化强度经 F 点到达 G 点使所有电畴都在反方向上定向。

当反向电场重新下降并改变其方向时,则和前面的过程相似,经由 GH 返回到 C 点,完成整个电滞回线 $CDGHC$ 。电场每变化一周,上述循环发生一次。描述电滞回线最重要的参数为自发极化强度 P_s 和矫顽电场强度 E_c 。钛酸钡晶体在室温下的自发极化强度 $P_s = 0.26 \text{ C/m}^2$, 矫顽电场强度 $E_c = 1.5 \times 10^5 \text{ V/m}$ 。不过应该注意,矫顽场强与温度和频率有关,通常温度增加,矫顽场强下降,频率增加,矫顽场强增大。

2. 铁电体的极化处理

电滞回线的形状对铁电体的实际应用很有影响。铁电体常常被用来制造压电器件和热释电器件。虽然铁电晶体从本质上来看总是具有压电效应和热释电效应。但是,由高温熔体或水溶液中生长出来的铁电晶体往往是多畴的,因此未经处理的铁电晶体对外并不表现出压电效应和热释电效应,使用前必须在适当的温度下,加上很强的电场使其单畴化。工业上把晶体的单畴化处理称为极化处理。意即赋予晶体以极性。许多重要的铁电体是多晶陶瓷。在陶瓷中各晶粒的相对取向是完全混乱的,这就使得电畴的取向也是完全混乱的。未经极化处理的铁电陶瓷当然不呈现压电效应和热释电效应。进行极化处理时,由于电畴只能沿着某几个特定的晶向取向,因此不

可能使所有晶粒中的自发极化都沿着外场方向排齐,只能使各晶粒的自发极化强度转向最接近于外电场的自发极化轴向。这样,多晶陶瓷在极化处理时所能达到的饱和极化强度就要比自发极化强度低,其值为

$$\begin{aligned}
 P_{\text{sat}} &= \frac{\int_0^{\theta_0} P_s \cos\theta d\Omega}{\int_0^{\theta_0} d\Omega} = \frac{\int_0^{\theta_0} P_s 2\pi r \sin\theta \cos\theta r d\theta}{\int_0^{\theta_0} 2\pi r \sin\theta r d\theta} \\
 &= \frac{\int_0^{\theta_0} P_s \sin\theta \cos\theta d\theta}{\int_0^{\theta_0} \sin\theta d\theta} \quad (6-13)
 \end{aligned}$$

其中 $d\Omega = 2\pi r \sin\theta r d\theta$ 为空间立体角增量, θ_0 为电场强度与最邻近的自发极化方向之间的最大夹角。对于室温下的铁电四方钛酸钡晶体,自发极化可能出现在 $[001]$ 、 $[010]$ 或 $[100]$ 晶向上,因此 $\theta_0 = 45^\circ$ 。只要晶粒的这三个正负轴向中有一个与外电场之间的夹角小于 45° ,则在强电场的作用下,整个晶粒的自发极化便转向这一轴向。根据式(6-13),将 $\theta_0 = 45^\circ$ 代入公式,可以得到钛酸钡陶瓷在极化处理后所能达到的饱和极化强度 $P_{\text{sat}} = 0.85P_s$ 。事实上,由于晶体中的缺陷和晶粒间界以及晶粒间相互的机械约束,晶粒中的电畴不可能达到完全的转向,此外,在极化电场去除后也会有一部分反向电畴出现,这就使得铁电陶瓷经过极化处理所能达到的剩余极化值 P_r 要比 P_{sat} 小得多。

应该指出,经极化处理后,铁电体所取得的剩余极化 P_r 是不稳定的,将随时间而衰减,从而造成其介电、压电、热释电性质也发生变化。在工程上,这种现象被称为铁电体的老化。如果用高温进行处理,铁电体的剩余极化迅速衰减到零。我们

便把这种处理称为去极化处理。

3. 极化的非线性

铁电体的电滞回线表明极化强度 P 和电场强度 E 之间的关系为非线性的,注意到 $D = \epsilon_0 E + P$,电位移 D 与电场强度 E 之间同样也是非线性的,因此铁电体的介电常数不是常数,而与外加的电场强度有关。实际上,这时介电常数的概念变得非常复杂。通常提到的介电常数是指用小的交变讯号测得的介电常数。对于经去极化处理的试样,这就相当于图 6-8 中曲线 OA 在原点附近的斜率。对于经过极化处理的样品,小讯号介电常数相当于图 6-8 中电滞回线在 D 点附近的斜率。小讯号介电常数 ϵ 实际上就是铁电体的微分介电常数

$$\epsilon = \frac{dD}{dE} = \epsilon_0 + \frac{dP}{dE} \approx \frac{dP}{dE} \quad (6-14)$$

当电场强度不等于零时,铁电体的微分介电常数就是电滞回线在该电场强度时的斜率。在电滞回线的一周中,微分介电常数随着电场强度发生很大变化。

如果把一个小讯号交变电压叠加在强直流偏置电压上测量铁电体的介电常数,所得的结果是铁电体的可逆介电常数。可逆介电常数小于或等于在同一电场下的微分介电常数。这是因为电滞现象表明材料对电场的响应中存在不可逆的过程。微分介电常数是电滞回线在各个点上的斜率,其中既包含了可逆过程,也包含了不可逆过程。而叠加在直流偏置电压下的小交变讯号只能影响材料中的可逆过程。铁电体中出现的不可逆电畴过程主要发生在电滞回线的上升支和下降支部分,因此在相应电场下的微分介电常数便大于可逆介电常数。在电滞回线的饱和支部分没有不可逆过程,因此二者相等。

在强的正弦交变电压下测量铁电体的介电常数情况就更复杂了。由于铁电体中的畴过程,流过试样的电流是非正弦的,这时所得的结果与测量所依据的原理密切相关。如果测量结果是基于电流的有效值,则可称为有效介电常数,如果测量结果是基于电流的基波分量,则可称为等效介电常数。

§ 6.4 铁电体的结构相变

1. 铁电体与相变

铁电体的自发极化是由于晶胞的电矩通过偶极-偶极相互作用而产生的有序排列。有序化参数为极化强度 P 。当温度升高时,晶体中离子的热运动增强,当达到某个临界温度时,电矩的有序排列被热运动摧毁,自发极化便消失了。晶体由低温的铁电相转变为高温的非铁电相(顺电相),这一临界转变温度称为居里温度(T_c)。晶体由铁电相转变为非铁电相是由于晶体的结构发生改变造成的,因此是一种结构相变。

绝大部分铁电体,除了少数几种以外,在熔化或分解以前都将发生铁电-顺电转变。这一现象并不是偶然的,而是有着深刻的结构方面的原因。铁电体的自发极化能被外电场重行定向,这表明分隔极化取向不同的这两种状态之间的势垒相当低。从晶体结构来看,只有当极化反转涉及的结构变化非常微小时,这种结构变化才能在外场作用下实现。非铁电的热释电体就是由于极化反转要涉及到比较大的结构调整,因而才难于在外电场的作用下实现。既然铁电体的极化反转所涉及的结构变化很微小,那么,完全可以设想铁电-顺电转变所涉及的结构变化也不会很大。非极性的顺电状态的稳定性只不

过稍低于铁电状态,因此只要温度稍为升高一些,便能实现这种转变。

从热力学的观点来看,在平衡条件下,系统的稳定状态是自由能最小的状态。对于机械自由的晶体,在绝对温度 T 时的电吉布斯自由能 G 为

$$G = U - TS - P \cdot E \quad (6-15)$$

其中 U 为内能, S 为熵。当晶体中的电矩沿着外场定向时,极化能 $P \cdot E$ 增大使 G 减少,使系统趋于稳定。但是根据统计力学,熵 S 定义为

$$S = k \ln w \quad (6-16)$$

其中 k 为波尔兹曼常数, w 为热力学几率,即在宏观状态能量不变的条件下,微观状态的排列方式数。晶体中的电矩沿着外场定向使得 w 减小,因而熵 S 也减小,其结果是使得 G 上升,系统趋于不稳定。因此电矩定向究竟是使系统趋于稳定还是不稳定就要看自由能 G 中 TS 项和 $P \cdot E$ 项究竟那一项占优势。在低温下, TS 这一项不太起作用,自由能随着自发极化的产生而下降,铁电状态是稳定态。当达到某个温度以上, TS 这一项占优势,热运动使定向的电矩从电场的束缚下解放出来。自发极化消失,自由能反而下降。这时非极性的顺电状态反而是稳定状态,这一转变的临界温度便是居里温度。

按照相变的热力学特征,铁电相变可分为一级相变和二级相变两大类,此外,对于多种离子复合取代的铁电固溶体还会发生扩散相变。一级相变铁电体在相变点上,序参数 P (参见 §6.5 节) 发生不连续的变化,自发极化强度从 P_s 突变到零。在相变点上,铁电相与非铁电相两相共存。此外,相变伴随着潜热和热滞现象。钛酸钡(BT)等钙钛矿结构的铁电体为

一级相变。二级相变铁电体在相变点上,序参数 P 是连续的,自发极化强度 P_s 连续地下降到零,相变没有潜热和热滞。磷酸二氢钾(KDP)等水溶性铁电体发生二级相变。扩散相变铁电体的铁电-顺电转变不是发生在某一固定温度下,而是发生在一定的温度区域内,称为居里区。这种材料的自发极化强度在这一温度区域内缓慢而连续地下降到零。铌镁酸铅(PMN)等复合取代钙钛矿固溶体为扩散相变固溶体。图 6-9 为这三种相变的序参数 P 与温度的关系。

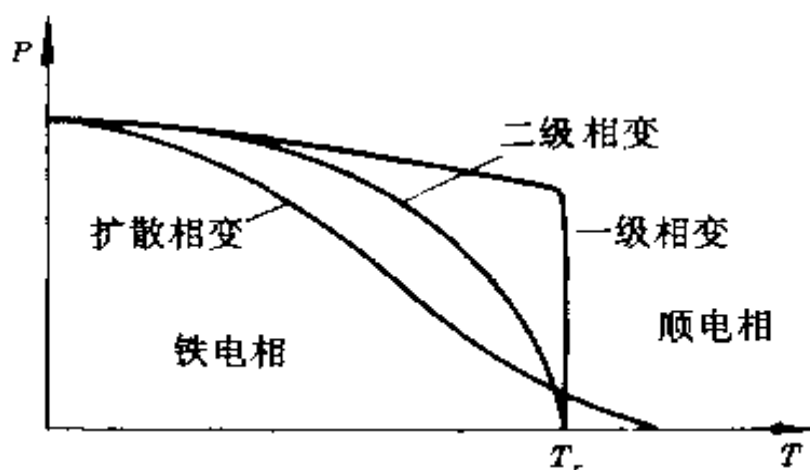


图 6-9 铁电体的自发极化强度与温度的关系

在有些铁电体中,在低于铁电-顺电相变温度下,还有可能发生从一种铁电相转变为另一种铁电相的铁电-铁电相变。例如钛酸钡除在 $T_c = 120^\circ\text{C}$ 处由立方顺电相转变为四方铁电相,随后又在 $0 \pm 5^\circ\text{C}$ 处由四方铁电相转变为正交铁电相,再在 $-90 \pm 9^\circ\text{C}$ 处又由正交铁电相转变为三方铁电相。这种自发极化状态发生变化的温度称为转变温度。

晶体在发生铁电-顺电相变或其它极化状态发生变化的

结构相变时,晶体的一系列物理性质发生反常变化。晶体的介电性质、弹性、压电性、热学性质和光学性质等大多在相变点上发生强烈的改变。晶体在相变点附近发生的各种反常变化通称为临界现象。晶体的临界现象中包含了晶体的结构和晶体内部物理过程的许多重要信息,因此是物理学家非常感兴趣的课题。

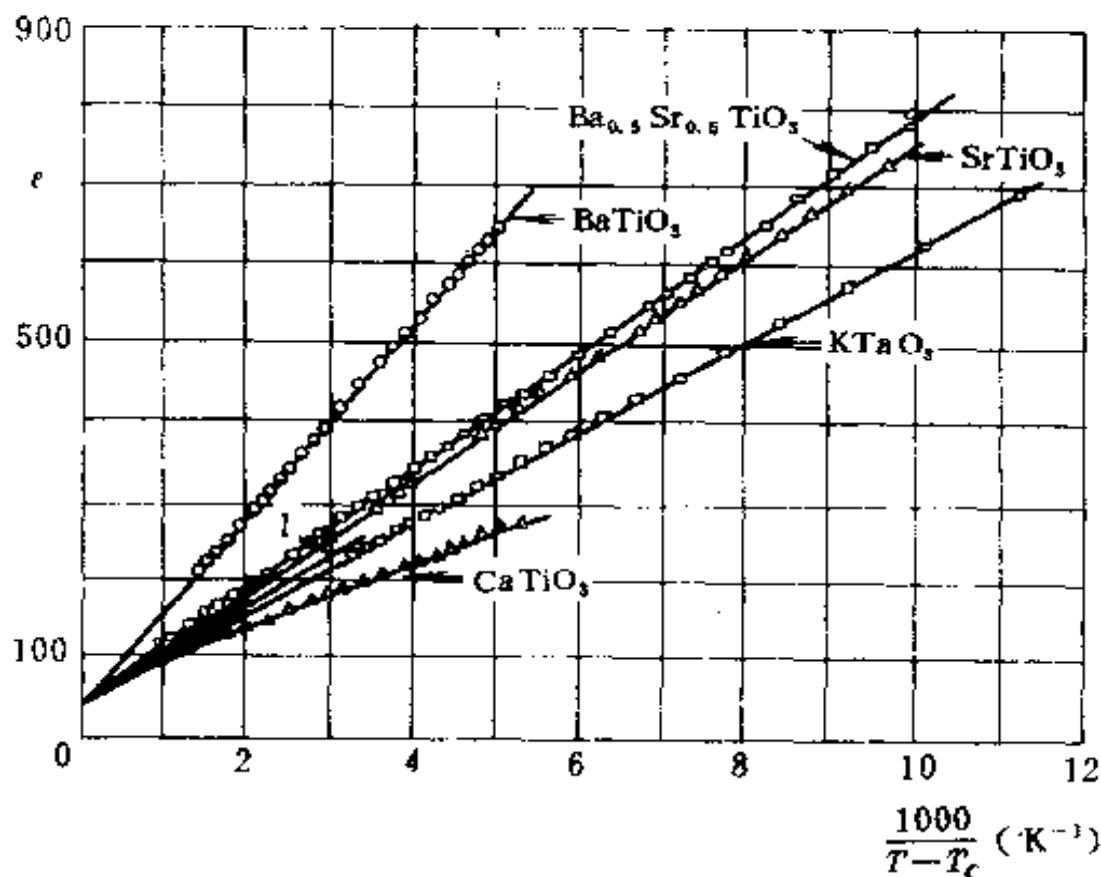


图 6-10 钙钛矿结构铁电体的居里-外斯定律

铁电体的临界现象中最引人注意的是材料介电性能的变化。铁电体的介电常数在居里点 T_c 处出现峰值。在高于居里

点的顺电相区域内,介电常数随温度的变化遵循居里-外斯(Curie-Weiss)定律

$$\epsilon = \frac{c}{T - T_0} \quad (6-17)$$

其中 c 称为居里常数, T_0 称为居里-外斯温度或称特征温度。对于一级相变铁电体 $T_0 < T_c$, 对于二级相变铁电体 $T_0 = T_c$ 。这里所用的术语和公式形式都和铁磁材料相似,但居里常数要比铁磁材料高得多。这意味着铁电体有很高的本征介电常数。在铁电体的其他转变点处。介电性能也会出现类似的反常变化。但其反常程度要比居里点处低。图 6-10 为一些钙钛矿结构铁电体在居里点以上介电常数的温度关系。

2. 铁电相变与晶体的结构变化

晶体在发生铁电-顺电相变时,其结构也要发生改变,按照铁电相变时的结构变化特点,铁电体可以分为无序-有序型相变铁电体和位移型相变铁电体。目前,已知的铁电晶体已超过一百多种。显然这里不可能一一讨论其相变时的结构变化。我们将以典型晶体作为例子来讨论这两类相变的结构变化特点,以及它与晶体的自发极化与铁电性之间的关系。

(1) 无序-有序型相变铁电体

许多水溶性的铁电体都发生无序-有序型相变。这类铁电体的种类很多,有最早发现的铁电体酒石酸钾钠或称罗息盐(RS)、磷酸二氢钾(KDP)、硫酸三甘胺酸(TGS)等。这类晶体的结构比较复杂,相变时的结构变化及其与自发极化之间的关系也较复杂。KDP 是这类晶体中结构比较简单,研究得较透彻的材料。因此我们就以 KDP 为例来讨论自发极化产生时的结构相变。

KDP 为磷酸二氢钾 KH_2PO_4 的简称。KDP 有许多同型化合物,如 KD_2PO_4 、 KH_2AsO_4 、 RbH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 等,他们在低温下都是铁电体。

KDP 的居里温度为 123K,室温下为顺电态,属四方晶系 $42m$ 点群。在居里点以下,KDP 转变为正交晶系 $mm2$ 点群,其极化轴沿着原四方晶系的 c 轴。

KDP 的介电常数和自发极化强度与温度的关系见

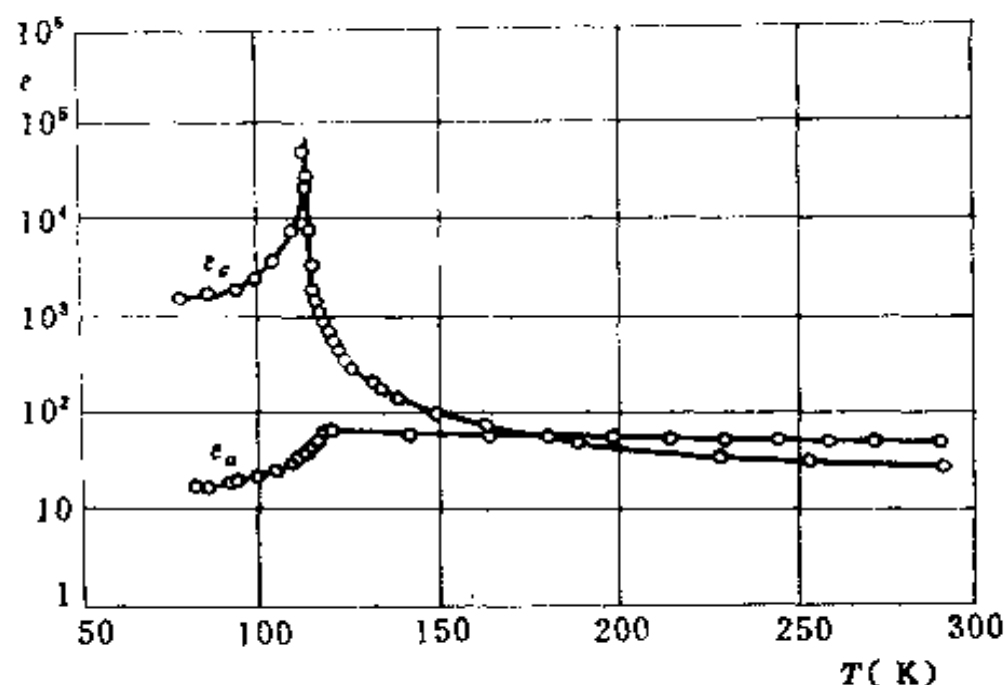


图 6-11 KDP 的介电常数与温度的关系

图 6-11 和图 6-12 所示。室温下,沿着 c 轴和 a 轴的介电常数都是 50 左右。 ϵ_c 随着温度的下降按双曲线增加,在居里点 T_c 处达到 10^5 数量级;低于 T_c , ϵ_c 下降很快;在 T_c 以上 50℃ 范围内 ϵ_c 遵守居里-外斯定律

$$\epsilon_0 = \frac{3250}{T - 123} \quad (6-18)$$

并且转变温度 T_c 就等于特征温度 T_0 , 均为 123K。

KDP 的自发极化强度 P_s 在转变点上是连续变化的, 为二级相变。但 P_s 在转变点附近变化很快, 当 $T=100\text{K}$ 时,

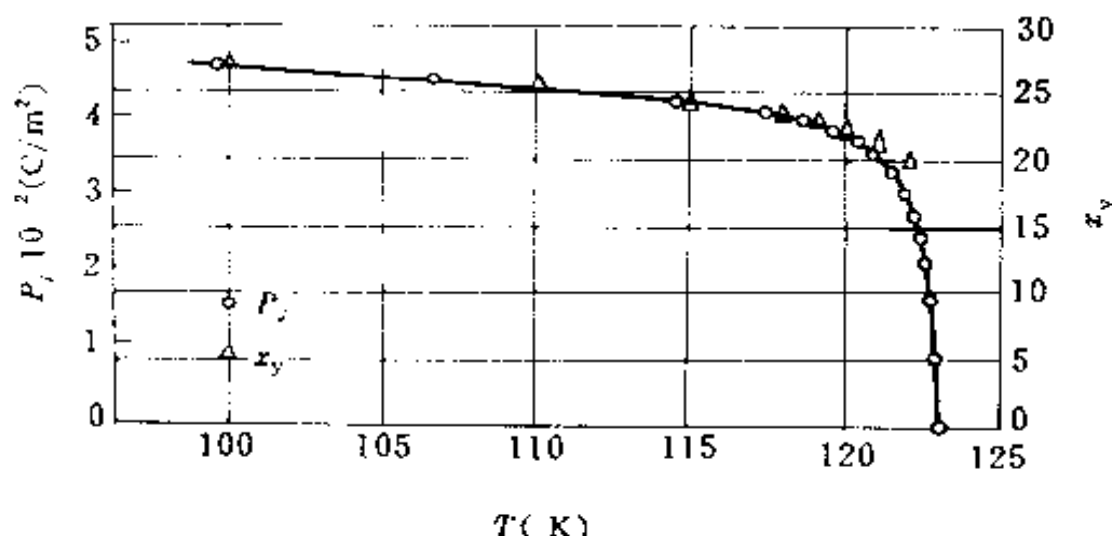


图 6-12 KDP 的自发极化 P_s 与温度的关系

$P_s = 4.7 \times 10^{-2} \text{C/m}^2$ 。

KDP 在室温下的结构如图 6-13 所示, 其结构可以看成由两套磷酸根 PO_4 四面体组成的体心四方点阵和两套钾离子阵心四方点阵套构在一起形成的。两套 PO_4 点阵的套构关系为沿着 c 轴错开 $c/4$, 沿着 a 轴错开 $a/2$ 。两套钾离子点阵的套构关系和 PO_4 点阵相同。而磷酸根点阵与钾离子点阵则沿着 c 轴方向错开 $c/2$ 。按照这种方式结合, PO_4 四面体呈层状排列, 每一层内 PO_4 排成正方形, 层间距离为 $c/4$ 。 PO_4 中四个 O^{2-} 在四面体的顶角上, P^{5+} 在四面体的中心。沿着 c 轴观察时, 两个氧在上, 两个氧在下。这样, 每个 PO_4 四面体又与上层和下层的各两个 PO_4 四面体通过顶角上的氧离子借氢键联结起

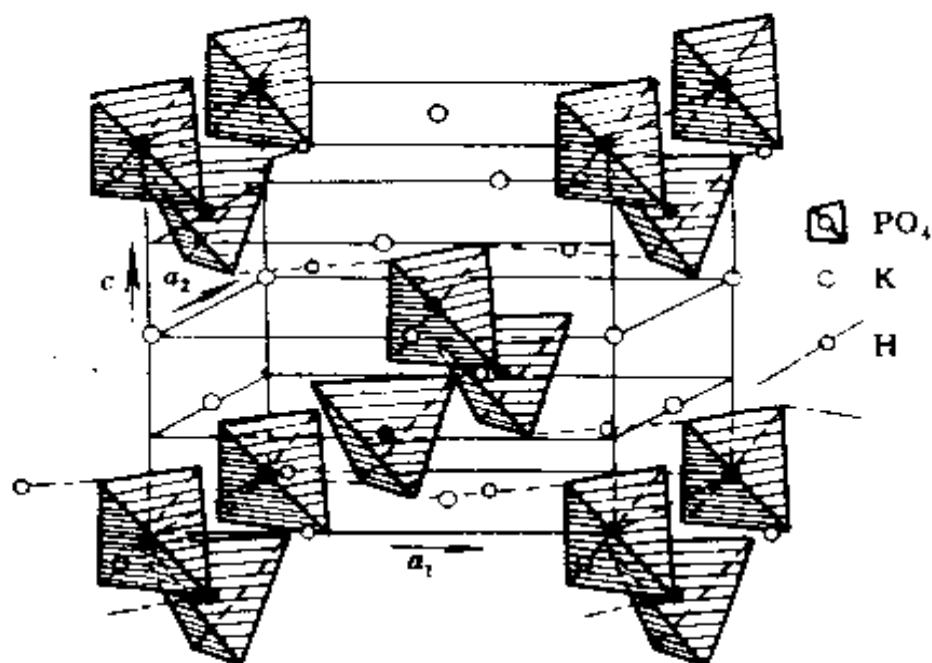


图 6-13 KH_2PO_4 晶体结构

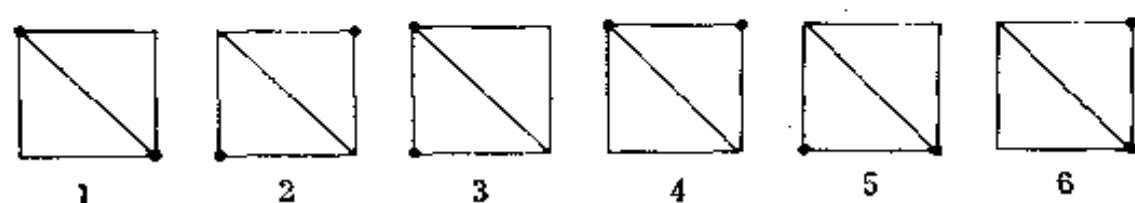
来。所以每个磷酸根又在其它四个磷酸根所形成的四面体的中心。联结两个氧的氢键几乎垂直于 c 轴, 每个磷酸根的四个顶角上存在四个氢键, 中心磷酸根上部的两个氧与上层相邻两个磷酸根下部的两个氧由氢键相连。中心磷酸根下部的两个氧则与下层相邻两个磷酸根上部的两个氧以氢键相联接。因此平均来说每个磷酸根 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 拥有两个质子 H^+ , 形成 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, 而出现 $(\text{HPO}_4)^{2-}$ 和 (H_3PO_4) 所需的能量要大得多, 因此可以认为出现这两种构型的几率很小, 无需考虑。

斯莱特(Slater)认为, KDP 的铁电性是由于质子的有序化造成的。他假定氢键中的质子在两个氧离子的连线之间具有两个平衡位置。因此一个磷酸根 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 吸引两个质子 H^+ , 形成 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 一共可能有六种方式, 其中两种方式是两个质子

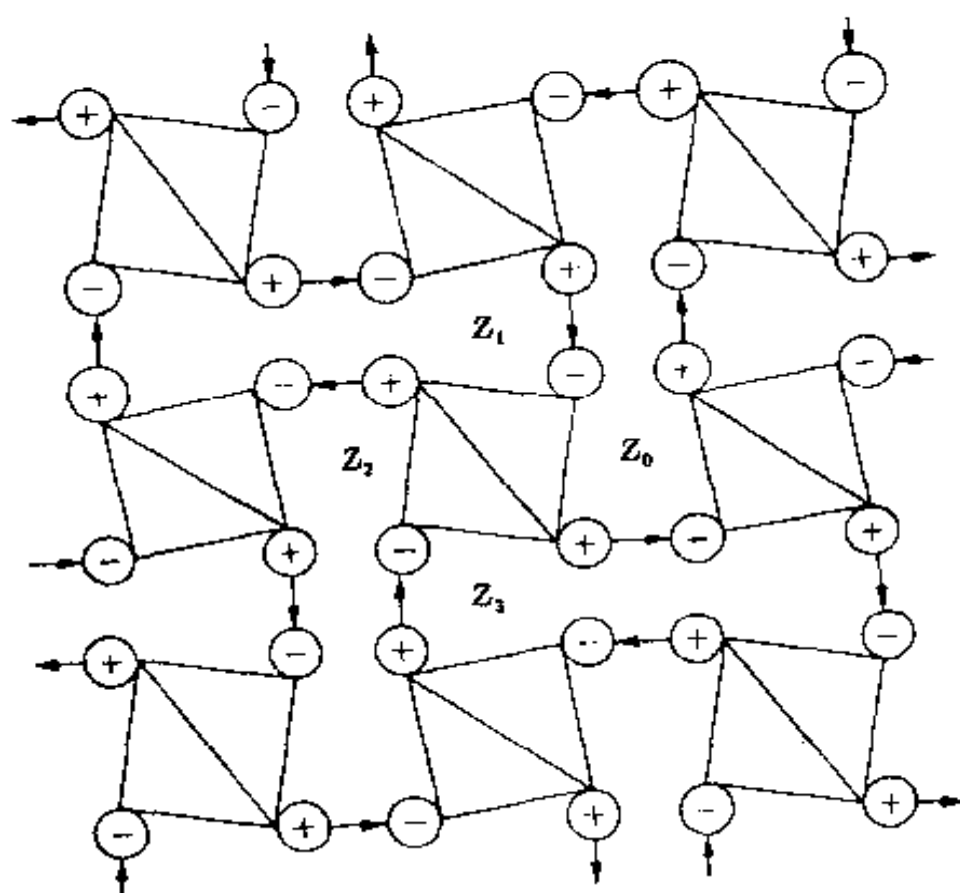
同时靠近 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的上部或下部(图 6-14(a)中的 1 和 2),这时四面体中心的 P^{5+} 便沿 c 轴下移或上移,使 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 产生平行于 c 轴的偶极矩。另外四种方式是一个质子靠近 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的上部,另一个质子则在 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 的下部,这时产生的偶极矩垂直于 c 轴,如图 6-14(a)中的 3 至 6 所示。

质子的这六种排布方式在能量上是不等价的。斯莱特假设,当二个质子同时靠近上部或下部的两个氧时,这两种结构的能量相同,可将其归一化为零能量,其余一上一下四种排布方式能量较高,且均等于 u 。在高温顺电相中,质子在氧连线上两个平衡位置之间运动。某一瞬间,氢与一个氧以氢键相连,另一瞬间则与另一个氧以氢键相连,对时间平均来说,氢分布在两个氧的连线的中间。就某一瞬间而言,质子的分布是无序的。在低温铁电相中,氢键中的质子总是偏向于两个氧中的一个,氢与一个氧以氢键相连,与另一个氧以静电相连。就整体而言,质子的分布取能量最低的方式,即按图 6-14(a)的方式形成有序的排列,因而使 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 中的 P^{5+} 离子同时沿着 c 轴方向位移,形成自发极化。发生相变时,晶体中的质子从无序结构转变为有序结构。应该指出,由于氢键垂直于 c 轴,氢键本身对自发极化强度并无贡献,质子的有序化只是起了协调作用,使形变的 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 中产生的偶极矩自发地排齐。

斯莱特对于 KDP 中的顺电-铁电相变的热力学条件进行了分析。假定晶体单位体积中顺着和逆着 c 轴的由氢键产生的偶极子数分别为 N_+ 和 N_- 个,垂直于 c 轴的偶极子数为 N_c 个。那么,当不加上外电场时,晶体的内能 $U = N_0 u_0$ 。如果沿着 c 轴正向加上外电场 E ,外场将产生一个附加的能量。设平行于 c 轴的由氢键形成的偶极矩为 μ ,则沿着 c 轴建立的偶极矩为



(a)



(b)

图 6-14 (a) $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 中两个质子(·)在 PO_4^{3-} 四面体四周的六种排布方式;
(b) KDP 中垂直于极轴 c 的平面上 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 四面体的排列。其中箭头表示质子的运动方向
 $(N_+ - N_-)\mu E$, 因此外场所附加的电能为 $-(N_+ - N_-)\mu E$ 。这

时晶体的内能 U 为

$$U = N_0 u - (N_+ - N_-) \mu E \quad (6-19)$$

晶体的熵 S 取决于热力学几率 w 。 w 是 N_0 、 N_+ 和 N_- 的函数。在相同的 N_0 、 N_+ 、 N_- 条件下,系统可以有许许多种不同的微观排布方式。这些微观状态数便可用 w 表示,因此,晶体的熵

$$S = k \ln w(N_0, N_+, N_-) \quad (6-20)$$

斯莱特采用把分子一个一个加上以构成整个晶体的方法,得到了质子排列状态数的函数表示式 $w(N_0, N_+, N_-)$ 。因此由式(6-19)和(6-20)便可求得亥姆霍茨(Helmholtz)自由能 $A = U - TS$ 。 A 也是 N_0 、 N_+ 、 N_- 的函数,可写成 $A(N_0, N_+, N_-)$ 。由于 $N_0 + N_+ + N_- = N$ 是晶体内单位体积中(H_2PO_4)的总数,因此可把自由能 A 表示为变量 $y = (N_+ - N_-)/N$ 的函数 $A(y)$ 。图 6-15 为斯莱特得到的

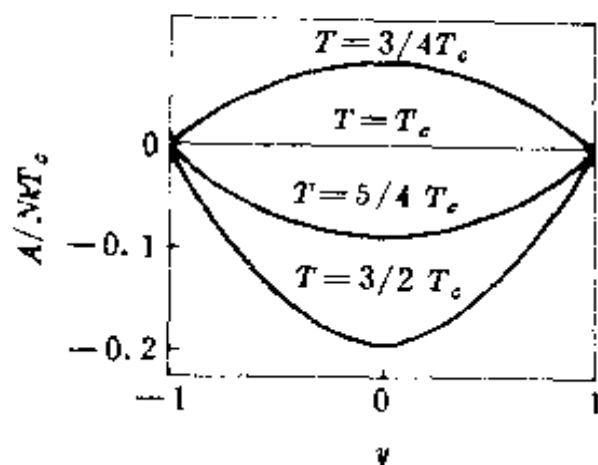


图 6-15 KDP 的自由能 A 与
相对极化 y 的关系

$A(y)$ 函数。由图可见,当 $T > T_c$ 时, $y = 0$, $A(y)$ 为极小值,这表明系统的稳定状态为非极化状态。当 $T < T_c$ 时, $y = 0$ 时, $A(y)$ 为极大值。而当 $y = \pm 1$ 时 $A(y)$ 取最小值,因此这时系统的稳定状态为完全的极化态。当 $T = T_c$ 时晶体由非极化态过渡到极化态。

斯莱特根据自由能极小的条件 $\partial A / \partial y = 0$, 得到的转变温度为

$$kT_c = \frac{\mu}{\lg 2} \quad (6-21)$$

极化强度的温度关系为

$$P = N\mu y = \frac{N\mu^2}{k\lg 2} \cdot \frac{E}{T - T_0} \quad (6-22)$$

由式(6-22)可得

$$\frac{\partial P}{\partial E} = \frac{N\mu^2}{k\lg 2} \cdot \frac{1}{T - T_0} \quad (6-23)$$

这就相当于居里-外斯定律。

斯莱特的质子有序化模型大体上能够说明 KDP 铁电性的来源,以及在顺电-铁电相变时,晶体结构方面发生的变化。许多水溶性铁电体也都具有类似的无序-有序转变过程。

(2) 位移型相变铁电体

许多氧化物铁电体都是位移型铁电体。钙钛矿型结构的钛酸钡 BaTiO_3 是这类铁电体中发现得最早、研究得最透彻的一种晶体。这里我们就以钛酸钡为例来讨论位移型铁电体在发生铁电相变时晶体构造的变化特点。

钛酸钡的居里温度为 120°C , 在居里点以上为立方钙钛矿结构, $m3m$ 点群, 具有对称中心, 因此没有压电效应, 也没有自发极化, 其晶格常数 $a=b=c=4.009\text{ \AA}$ 。钛酸钡在居里点处发生顺电-铁电相变, 转变到四方晶系, $4mm$ 点群。晶体沿着原立方体的 $[001]$ 方向产生了自发极化, 室温时的自发极化强度为 0.26C/m^2 。产生自发极化时, 晶体沿着自发极化轴方向伸长, 而在垂直方向上缩短。晶格常数 $a=b < c$, c/a 约为 1.01。钛酸钡晶体在居里点以下还发生多次铁电-铁电相变。在 $0^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ 时, 晶体结构转变为正交晶系, $mm2$ 点群。自发极化方向由原立方晶体的 $[001]$ 方向转为 $[011]$ 方向。晶体同样也在自发极化方向上伸长, 这相当于原顺电相的立方晶胞在两个轴向上同时产生了自发极化, 因而晶胞沿着面对角线方

向伸长,形成单斜格子。但是在这种单斜格子中选取体积两倍于单斜晶胞的新晶胞,这个新晶胞具有三个互相垂直的轴 a 、 b 、 c 。通常把 a 轴取在自发极化方向上, b 轴与 a 轴垂直, c 轴仍为原单斜晶胞的一个边的方向,并与 a 、 b 轴相垂直。这种正交结构具有较高的对称性,从晶体的对称性来看,这种构造属于正交晶系。但从铁电性的转化来看,采用单斜晶胞进行分析更直接些。单斜晶胞参数 $a' = b'$, c' 和 β 与正交晶胞参数 a 、 b 、 c 之间的关系见图 6-16 所示,这两组量之间的转换关系为

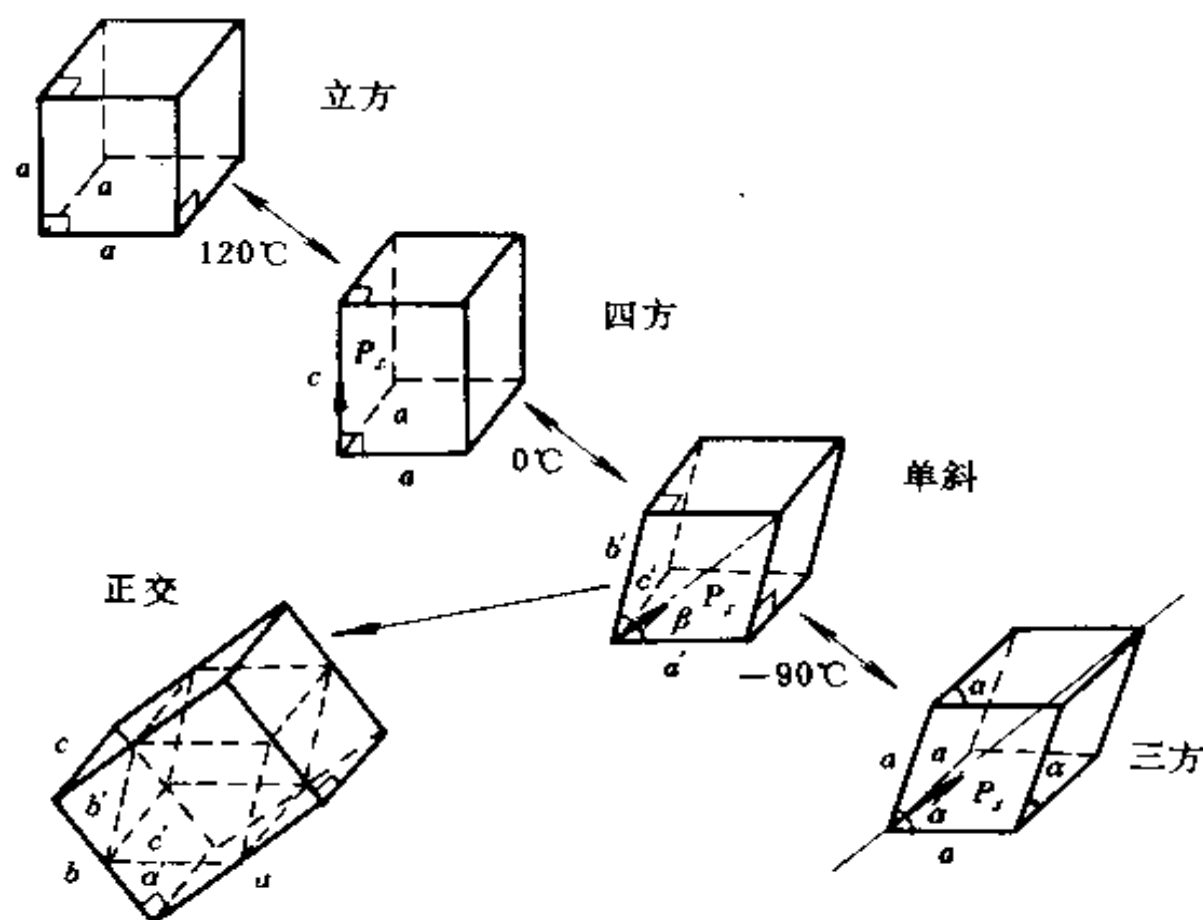


图 6-16 钛酸钡在不同温度下的晶胞

$$a = 2a' \sin(\beta/2), \quad b = 2a' \cos(\beta/2), \quad c = c'$$

当温度继续下降到 $-90 \pm 9^\circ\text{C}$ 时, 晶体结构转变为三方晶系, $3m$ 点群。自发极化方向转向原立方晶胞的 $[111]$ 方向。这相当于原顺电相的立方晶胞沿着三个轴向都同时产生了自发极化, 晶胞沿着体对角线方向伸长, 三方晶胞的三个边 $a=b=c$,

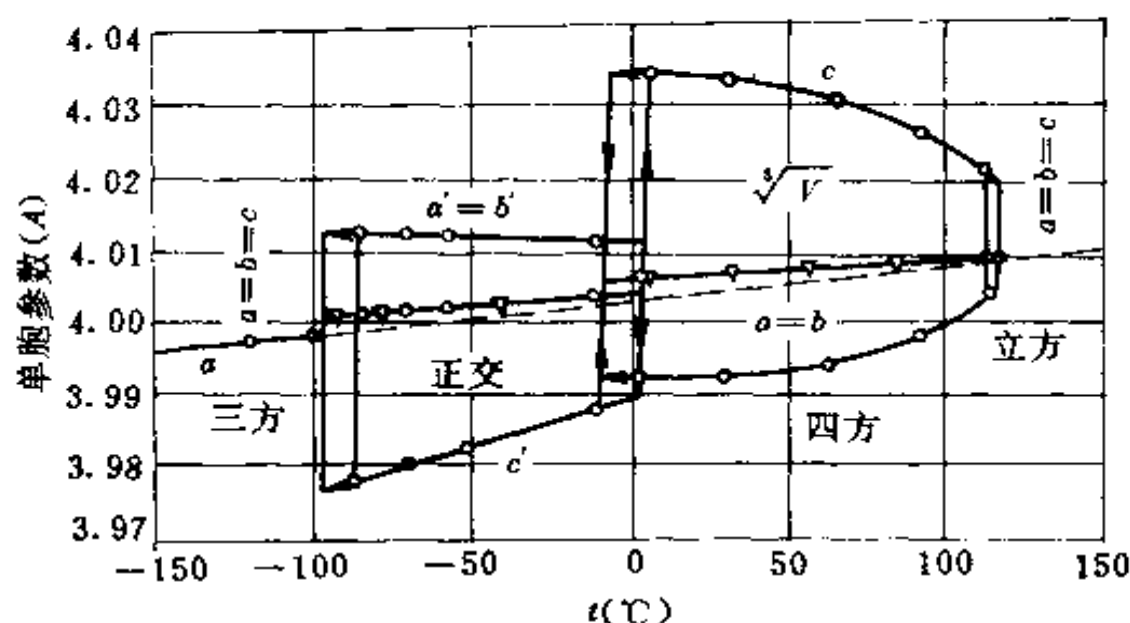


图 6-17 钛酸钡的晶格常数

各边之间的夹角 $\alpha = 89^\circ 52'$ 。

图 6-17 为不同温度下, 钛酸钡的晶格常数。

钛酸钡单晶的介电常数和自发极化强度与温度的关系分别见图 6-18 和 6-19。

钛酸钡的介电常数在居里温度上, 遵守居里-外斯定律

$$\epsilon = \frac{1.7 \times 10^5}{T - T_0} \quad (6-24)$$

居里常数 $c = 1.7 \times 10^5 \text{K}$, 特征温度 T_0 略低于居里温度 T_c , T_c

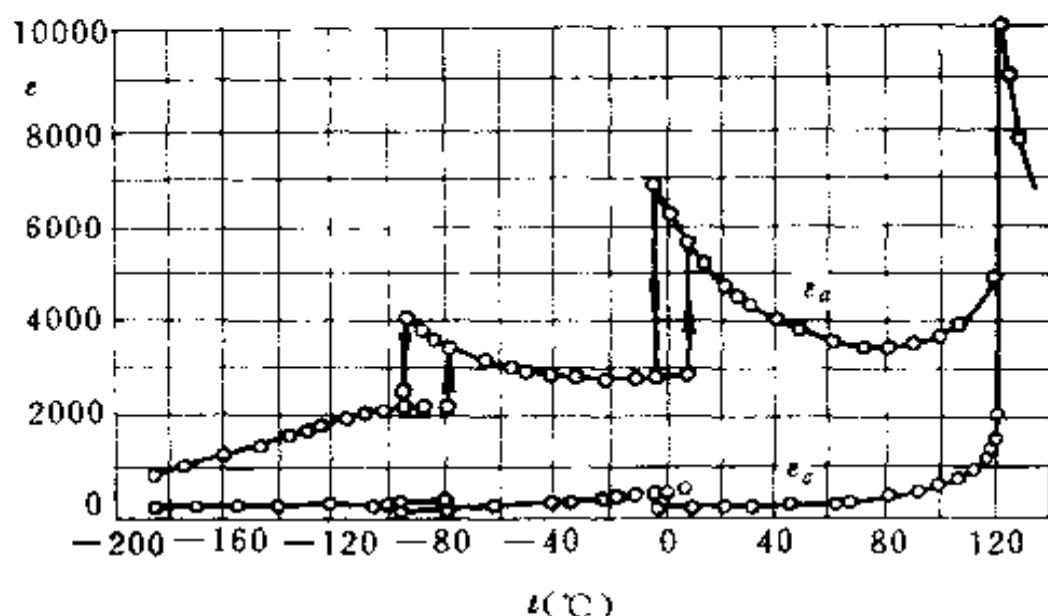


图 6-18 钛酸钡的介电常数与温度的关系

$-T_0$ 约为 10K。在居里点上介电常数的峰值可达 10000 以上。低于居里点时,钛酸钡的介电常数呈现明显的各向异性,沿着自发极化轴 c 方向的小讯号介电常数 ϵ_c 只有 150 左右,而在垂直于自发极化轴的 a 方向的 ϵ_a 则达 4000 以上。介电常数在 0°C 和 -90°C 的相变点附近也出现反常的峰值,并且在升温和降温时出现明显的热滞。

图 6-19 中 P_r 的实验值是沿着假立方晶格 $[001]$ 方向测得的。在正交铁电相,自发极化沿 $[011]$ 方向,因而该方向的 P_r 值等于图中数值的 $\sqrt{2}$ 倍。同样,对于三方铁电相,自发极化沿 $[111]$ 方向,其值为图中数值的 $\sqrt{3}$ 倍。图中, P_r 在居里点处是连续增大的,并且在室温下的 P_r 值也比较低。后来发现,这是由于晶体的质量不好和不均匀造成的,因而相变是一级的。

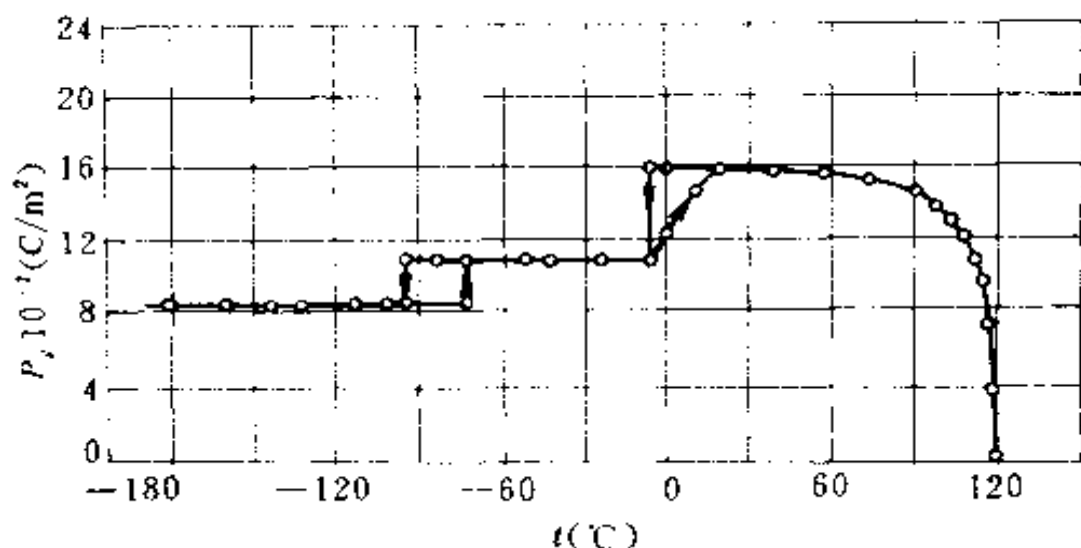


图 6-19 钛酸钡的自发极化与温度的关系

钛酸钡的晶体结构已在第一章中讨论过了。根据结构分析,现在普遍认为,钛酸钡的自发极化是由于晶胞中钛离子的位移造成的。图 6-20 为钛酸钡晶胞的示意图, Ti^{4+} 离子处在由六个氧组成的氧八面体中心。根据 x 射线衍射测定的结果,稍高于居里点时,立方钛酸钡的晶格常数 $a=4.01 \text{ \AA}$,注意到氧离子和钛离子的半径分别为 $r_o=1.32 \text{ \AA}$, $r_{Ti}=0.64 \text{ \AA}$,其半径和 1.96 \AA 要比钛氧离子间的距离 2.005 \AA 小 0.045 \AA 。即晶体中氧八面体内部的空隙要比钛离子大,钛离子在其中运动所受到的恢复力很小。在居里点以上,钛离子的平均热运动能量比较大,足以克服钛离子位移后形成的内电场对钛离子的定向作用,因此钛离子向周围六个氧离子靠近的几率是相等的。对时间平均来说,钛离子仍位于氧八面体的中心,不会稳定地偏向某一氧离子,整个晶胞的等效电矩为零,所以不出现自发极化。但是当温度较低时,钛离子的平均热运动能量下

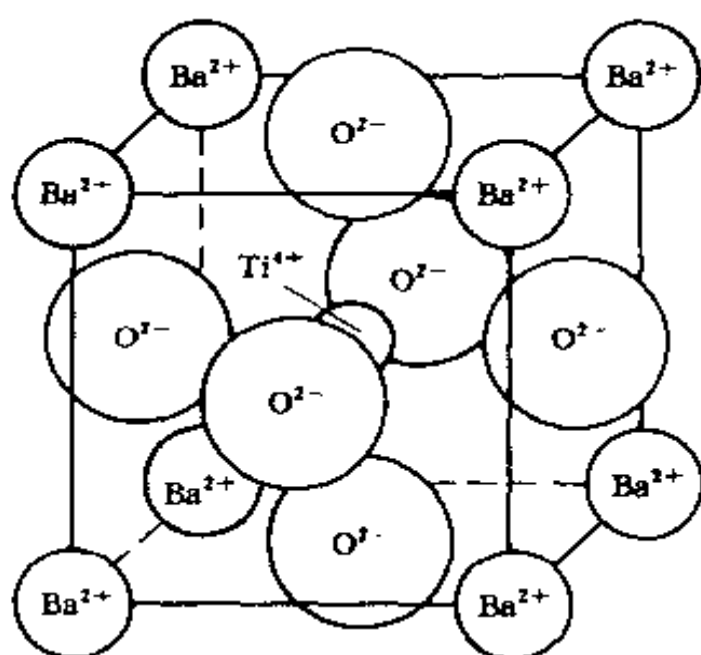


图 6-20 BaTiO₃ 晶胞的示意图

降,那些由热涨落所形成的热运动能量特别低的钛离子,就不足以克服钛离子位移后因钛氧离子间的相互作用所形成的内电场,因此就向着某一个氧离子,例如[001]方向的氧离子靠近,产生自发位移,从而使这个晶胞出现电矩。这时如果周围晶胞中钛离子的热运动

能量也比较低,这种自发位移便能波及到周围晶胞中的所有钛离子,使它们同时都沿着同一方向发生位移,因而形成一个自发极化的小区域,这就是电畴。与此同时晶胞的形状发生了畸变,晶胞沿着钛离子移动的方向伸长,在其他两个垂直方向上缩短,从而转变成四方晶系结构。由于晶体中热运动能量特别低的钛离子是随机产生的,同一晶体中可能出现好几个电畴形成中心,因此晶体从高温冷却通过居里点时通常都将形成多畴结构。此外,由于氧八面体中的六个氧离子位于互相垂直的三个轴上,因此钛离子的自发位移方向只能是反平行的或垂直的,这就解释了为什么四方钛酸钡晶体中只有反平行的(180°)和正交的(90°)两类电畴。

实验表明,在居里点以下,不仅钛离子发生了位移,晶体中的其他离子也都发生了位移。晶胞中各个离子位移的数值

可以采用 x 射线衍射和中子衍射确定。不同研究者所得到的数据不太一致,但所有研究者都发现钛离子与沿着其运动方向连线上的氧离子 O_1 的位移方向是相反的。如果把氧八面体中垂直于 Ti 离子运动方向的 O_1 离子面作为相对位移的参考面,则室温下,各离子的位移情况及键间距的实测数据分别见

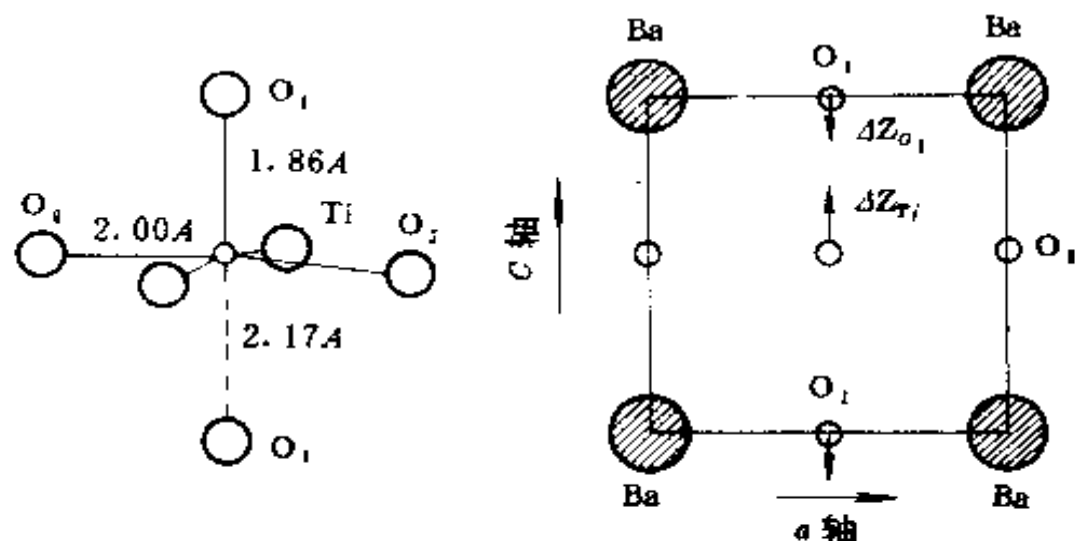


图 6-21 四方钛酸钡中离子的相对位移及键长

图 6-21 及表 6-1。由图可见,当钛离子沿着 z 轴的正方向移动时, O_1 沿着 z 轴的反向移动,相对位移达 0.14 \AA 。 $Ti-O_1$ 之间的距离发生了明显的变化。 Ti 和上部 O_1 间的距离缩短,而和下部 O_1 间的距离伸长了。与此同时, $Ti-O_2$ 和 $Ba-O_1$ 之间的距离没有明显的变化, $Ba-O_1$ 间的距离变化也不大。因此可以采用钛离子的位移来解释自发极化的产生。

现在,进一步的问题是钛离子的位移在产生自发极化的过程中究竟起了什么样的作用。斯莱特认为钛酸钡晶体中,钛氧离子之间存在着非常强的耦合作用。钛离子的位移形成的电矩使氧离子的电子云发生强烈的畸变,发生电子位移极化;而氧离子的电子极化又反馈回来促使钛离子发生更强烈的位

移。这种强烈的耦合导致了自发极化的形成。现在就让我们先粗略地估计一下离子位移与电子云的畸变对自发极化的贡献。

表 6-1 室温下四方晶系钛酸钡的离子位移与键长
晶格常数 $a=3.992 \text{ \AA}$, $c=4.036 \text{ \AA}$.

离子位移(Å)	键间距(Å)	键间距(Å)
$\Delta Z_{Ti} = +0.1$	$Ti-O_1 < \begin{matrix} 1.86 \\ 2.17 \end{matrix}$	
$\Delta Z_{O_1} = -0.04$	$Ti-O_1 \quad 2.00$	$Ba-O_1 \quad 2.82$
$\Delta Z_{Ba} = +0.05$		$Ba-O_1 < \begin{matrix} 2.80 \\ 2.88 \end{matrix}$

作为一种粗略的估算,假定在居里点以上,作用在所有离子上的有效电场为洛伦兹场

$$E_s = E + \frac{1}{3\epsilon_0}P$$

由克-莫方程可以得到介电常数 ϵ

$$\epsilon = 1 + \frac{\frac{N}{\epsilon_0} \sum (\alpha_e + \alpha_i)}{1 - \frac{N}{3\epsilon_0} \sum (\alpha_e + \alpha_i)} \quad (6-25)$$

其中 N 为单位体积中的晶胞数, α_e 为晶胞中各离子的电子极化率, α_i 为晶胞中各离子的位移极化率。在光频下,当离子不能响应电场的改变发生位移时,晶体的介电常数完全由电子极化贡献,这时

$$\epsilon_{\infty} = n^2 = 1 + \frac{\frac{N}{\epsilon_0} \sum \alpha_e}{1 - \frac{N}{3\epsilon_0} \sum \alpha_e} \quad (6-26)$$

其中 n 为晶体的折射率, 对于钛酸钡晶体 $n=2.4$ 。

由式(6-25)可见, 当

$$\frac{N}{3\epsilon_0} \sum (\alpha_e + \alpha_i) = 1 \quad (6-27)$$

时极化发生反常, 介电常数变为无限大, 相当于居里点处的情况。把 $n=2.4$ 代入式(6-26)可得

$$\frac{N}{3\epsilon_0} \sum \alpha_e = 0.61 \quad (6-28)$$

因此由式(6-27)便有

$$\frac{N}{3\epsilon_0} \sum \alpha_i = 0.39 \quad (6-29)$$

这就是说, 产生自发极化时离子位移所作的贡献 P_i 只有 39%, 其余 61% 是由于晶胞中各离子的电子云发生畸变提供的, 因此

$$P_i = \frac{1}{V} \sum q_i x_i = 0.39 P_e \quad (6-30)$$

其中 V 为晶胞的体积, $V=64.5 \times 10^{-30} \text{m}^3$; q_i 为晶胞中第 i 个离子的电荷, x_i 为其位移距离。注意到 BaTiO_3 的 $P_e = 26 \times 10^{-2} \text{C/m}^2$, 如果认为晶胞的离子位移极化全部是由钛离子相对于其他离子发生位移提供的, 则由式(6-30)得出的钛离子位移距离为 0.102\AA , 与 x 射线衍射分析所得的结果很接近。

更加细致地考察钛酸钡晶体中产生自发极化的过程, 必须考虑到晶体的结构特点, 不能采用洛伦兹局部内电场。斯莱特根据钛酸钡的晶格结构, 重新计算了有效电场。 BaTiO_3 晶

体的每一个晶胞包含 5 个离子： Ba 、 Ti 、 O_1 、 O_2 和 O_3 。每种离子均按简立方晶格排列，整个晶体便可看成由这 5 种简立方子晶格交叉套构而成，如图 6-22(a) 所示。现在先考虑某一简

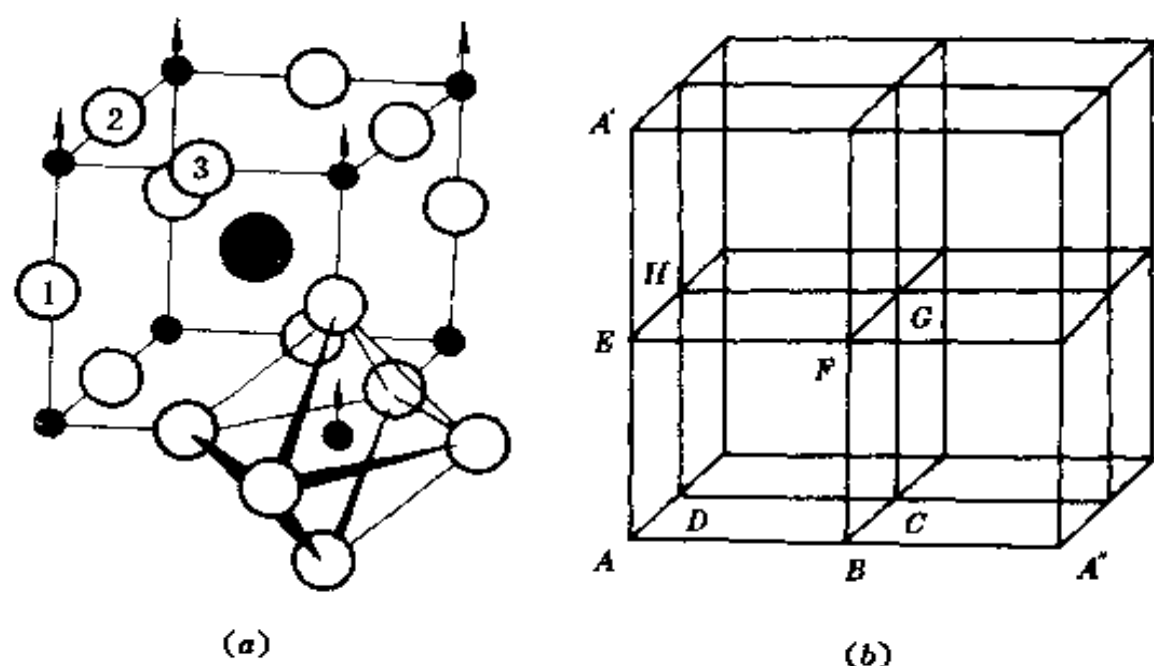


图 6-22 (a) BaTiO_3 中的简立方子晶格；

(b) 子晶格中各点上的内场修正

立方子晶格的情况，如图 6-22(b) 所示，晶格边长 $AA' = a$ ，晶体沿 AA' 方向极化。如果该子晶格单独提供的极化强度为 P ，按照洛伦兹处理，在这一简立方晶格的格点上，(如 A' 、 A' 等)，内场修正为 $P/3\epsilon_0$ ，但在简立方中其他子晶格格点(如 B 、 C 、 D 等)的内场修正就不是 $P/3\epsilon_0$ 。对于子晶格内坐标为 (u, v, w) 的某一点，由此子晶格的极化单独产生在该点的内电场修正为

$$E(u, v, w) = \left[\frac{1}{3\epsilon_0} + r(u, v, w) \right] P \quad (6-31)$$

根据麦克基汗(McKeehan)等的计算，简立方晶胞中各点的内场修正列于表 6-2。由表可见，洛伦兹修正不仅在简立方

晶胞的格点上而且在其中心都是精确的。现在来考察

表 6-2 简立方晶格中各点的内场修正项

$r(u, v, w)$ (参见图 6-22b)

点	坐标(u, v, w)	$r(u, v, w)$
A	0, 0, 0	0
G	1/2, 1/2, 1/2	0
B	1/2, 0, 0	$-p/3\epsilon_0$
D	0, 1/2, 0	$-p/3\epsilon_0$
C	1/2, 1/2, 0	$q/3\epsilon_0$
E	0, 0, 1/2	$2p/3\epsilon_0$
F	1/2, 0, 1/2	$-2q/3\epsilon_0$
H	0, 1/2, 1/2	$-2q/3\epsilon_0$

$$p=3.591 \quad q=1.035$$

Ti 与其他离子间的相互作用。如果把 Ti 取作坐标原点 [图 6-22(b)] 中的 A 点), 对照图 6-22(a) 可见, Ti—O_i 间的互作用内场修正相当于图上的 B、D 点为 $(1-p)P/3\epsilon_0 \simeq -2.6P/3\epsilon_0$ 。子晶格对两个 O_i 子晶格的作用是使内场反向。Ti—O_i 间的互作用内场修正相当于图中的 E 点, 为 $(1+2p)P/3\epsilon_0 \simeq 8.2P/3\epsilon_0$ 。Ti 子晶格对 O_i 子晶格的作用使内场大大加强, 其值约为洛伦兹修正的 8.2 倍。而 Ti—Ba 间的相互作用 (相当于图上的 G 点) 就等于洛伦兹修正。

如果将每一离子子晶格的极化强度记为 P^* , 作用在每个离子上的局部内场记为 E^* , 那么综合计及各子晶格间的相互作用, 可以表示为

$$\begin{bmatrix} E^{\text{Ti}} \\ E^{\text{Ba}} \\ E^{\text{O}_1} \\ E^{\text{O}_2} \\ E^{\text{O}_3} \end{bmatrix} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1+2p & 1-p & 1-p \\ 1 & 1 & 1-2q & 1+q & 1+q \\ 1+2p & 1-2q & 1 & 1+q & 1+q \\ 1-p & 1+q & 1+q & 1 & 1-2q \\ 1-p & 1+q & 1+q & 1-2q & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P^{\text{Ti}} \\ P^{\text{Ba}} \\ P^{\text{O}_1} \\ P^{\text{O}_2} \\ P^{\text{O}_3} \end{bmatrix} \quad (6-32)$$

如果 k 离子的极化率为 α^k , 则

$$P^k = N\alpha^k E^k \quad (6-33)$$

其中 N 为单位体积中的晶胞数。斯莱特假定 Ba、O 离子只发生电子云的形变不发生位移, 即只计及其电子极化率 α_e^k 和 θ , 并将全部离子位移折算到 Ti 离子上, 同时还计及其电子云的变形, 即 $\alpha^{\text{Ti}} = \alpha_l^{\text{Ti}} + \alpha_e^{\text{Ti}}$, 则由式(6-32)和式(6-33)可以得到 Ba-TiO₃ 静态介电常数的表示式为

$$\epsilon = 1 + \frac{C_2}{C_4} + \frac{(C_1/C_3 - C_2/C_4)}{1 + (C_4/C_3)(N\alpha_l^{\text{Ti}}/\epsilon_0)} \quad (6-34)$$

其中 C_1, C_2, C_3, C_4 是 Ba、Ti、O 各离子的电子极化率 α_e 的函数。将有关数值代入式(6-34)可以得到

$$\epsilon = 3.84 + \frac{1.93}{1 - 16.17(N\alpha_l^{\text{Ti}}/3\epsilon_0)} \quad (6-35)$$

因此, 当

$$\frac{N}{3\epsilon_0} \alpha_l^{\text{Ti}} = 0.062 \quad (6-36)$$

时,就将发生极化反常,出现自发极化。将(6-36)的结果与式(6-29)相比较可见,此值约为式(6-29)的 $1/6$ 。这就是说,考虑了钛酸钡晶格的特殊结构引起的各离子间的相互作用,即 $r(u, v, w) \neq 0$, 则很小的钛离子位移极化率便能在晶体中产生极化突变。强大的内场是产生极化突变的关键因素。前面曾指出,这主要是由于 Ti 离子子晶格与 O_T 离子子晶格的相互作用。可以这样形象地来解释:Ti 离子的位移使得 O_T 离子的电子云发生畸变, O_T 离子的极化又反作用于 Ti 离子引起更强烈的位移,其结果使得 O_T 离子高度地极化,Ti 离子发生了很显著的位移,形成了线形的同向偶极子链,导致了自发极化的产生。Ba 离子和 O_L 离子对极化的贡献不大。斯莱特还进一步计算了各离子对晶体总极化强度的贡献。Ti 离子的贡献为 37%(其中 31%来自离子位移,6%来自电子极化)。 O_T 的贡献约为 59%,主要来自电子极化。 O_L 的贡献约为 6%,Ba 离子则反向极化 2%。所以 Ti—O—Ti—O 离子键对自发极化的贡献最大,并决定了自发极化的取向,因而斯莱特的分析便被称为钛-氧强耦合理论。这一理论对于定性地认识自发极化的建立过程和电畴结构及其在外场中的变化是很有用的。

3. 晶格振动与相变

以上讨论了铁电相变时晶体所发生的结构变化及其与自发极化之间的关系。这种讨论虽然非常直观,但是却有很大的局限性和近似性。六十年代以来,柯亨(Cochran)和安徒生(Anderson)等从晶格动力学的角度研究铁电相变,最早认识到晶格振动中横向光学声子模的软化与铁电相变的关系,发展了光学软模理论,获得了很大的成功。随后,晶格动力学方法又应用到研究各种类型的相变,并且取得了成果,相变的晶

格动力学理论是一种普遍的、最受物理学家们重视的理论。作为一本电介质物理的教科书,这里不可能按照光学软模理论的严格形式进行讨论,只能以简化的形式论述其中的几个重要问题。这里首先让我们考察离子在晶格平衡位置附近的振动。

离子在晶格平衡位置附近的振动可以看成在势阱底部的运动。当离子偏离平衡位置时将受到恢复力 f 的作用。一般来说,恢复力 f 是位移 x 的幂级数。由于 f 是向心力,当位移反向时,恢复力也将反向,因此级数中不应含有 x 的偶次幂。如果略去 x^3 以上的高次项,则 f 可以表示为

$$f = -(K_1x + K_2x^3) \quad (6-37)$$

其中 K_1, K_2 为力常数。因此离子所在势阱的势函数 u 为

$$u = -\int_0^x f dx = \frac{1}{2}K_1x^2 + \frac{1}{4}K_2x^4 \quad (6-38)$$

如果离子发生位移后产生的电场力足以克服离子的恢复力,那么离子便能在有效电场作用下自发地产生位移。换句话说,形成自发极化的条件便是

$$qE_e + f \geq 0 \quad (6-39)$$

其中 q 为位移离子的电荷, E_e 为作用在该离子上的有效电场。

假定作用在离子上的有效电场 E_e 与晶体的极化强度 P 成正比

$$E_e = \nu P = \nu Nqx \quad (6-40)$$

其中 ν 为比例系数,与晶格的结构有关, N 为单位体积中位移离子的个数。于是,在达到平衡时便有

$$qE_e + f = qE_e - K_1x - K_2x^3 = 0$$

$$\text{或} \quad K_2x^3 + (K_1 - \nu Nq^2)x = 0 \quad (6-41)$$

当力常数的情况不同时,式(6-41)解的情况也不同。

(1)当 $K_1 > 0, K_2 = 0$ 时,式(6-41)的解为

$$x = 0$$

这时位移 x 没有非零解,因此不可能出现自发极化。由式(6-37)、(6-38)可见,离子受到的恢复力是线性的,离子所在的势阱为抛物线型的,离子在这种势阱中作谐振动。

(2)当 $K_1 > 0, K_2 > 0$ 时,由式(6-4)可得

$$x = 0$$

$$x_s = \pm \sqrt{\frac{\nu N q^2 - K_1}{K_2}} \quad (6-42)$$

显然,当

$$\nu N q^2 - K_1 > 0 \quad (6-43)$$

时,自发位移 x_s 才有非零的实数解。所以,只要满足上述条件,晶体就可能出现自发极化,其自发极化强度 P_s 为

$$P_s = \pm N q x_s = \pm N q \sqrt{\frac{\nu N q^2 - K_1}{K_2}} \quad (6-44)$$

这时,作用在离子上的恢复力是非线性的,离子在非谐势阱中作非谐振动。这种情况相当于位移型相变铁电体的情况。

(3)当 $K_1 < 0, K_2 > 0$ 时,离子的自发位移 x_s 也可用式(6-42)表示,不过这时 x 总有非零实解存在。这时离子在 $\pm x_s$ 处可以建立起平衡,相反在 $x=0$ 处倒是不稳定的。因此,只要所有离子均能作有序排列,则晶体也能出现自发极化,这种情况相当于无序-有序型相变铁电体。在这种情况下,离子所受到的恢复力也是非线性的,势阱 ψ 有两个极小值,一个极大值,如图 6-23(c)所示,这种势阱为双平衡位置势阱。

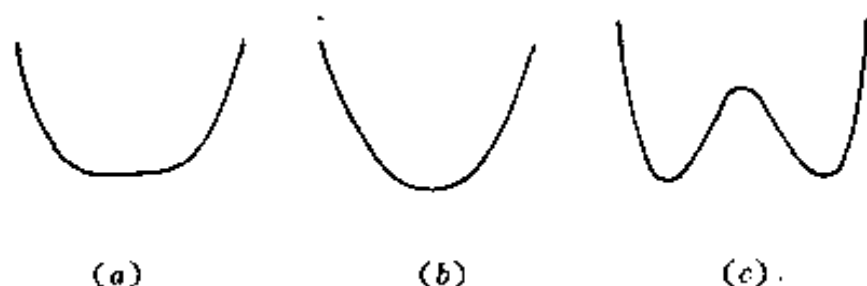


图 6-23 几种势阱形状

(a) 抛物线势阱; (b) 非谐势阱; (c) 双平衡位置势阱

从以上讨论中可见,自发极化不可能出现在抛物线型势阱中,考虑自发极化时,必须要考虑到力常数的非线性特征。

离子在平衡位置附近的振动以格波的形式在晶体中传播。显然,考察晶体的自发极化不能只考虑离子在单个势阱中的振动,应该把晶体作为一个整体来考虑。

如果整个晶体有 N 个晶胞,每个晶胞中有 n 个离子,则整个晶体有 nN 个离子。每个离子可以沿三个方向振动。因此晶体共有 $3nN$ 个自由度。晶格动力学已经证明,这 $3nN$ 个独立振动分为 $3n$ 支,其中 3 支是声学波(用 A 表示),其余 $3(n-1)$ 支是光学波(用 O 表示)。声学波和光学波各有 $1/3$ 是纵波(用 L 表示),其余 $2/3$ 是横波(用 T 表示)。声学波描述不同晶胞之间的相对运动,而光学波则描述同一晶胞内各原子之间的相对运动。各种晶格振动方式常被称为晶格振动模式,例如光学横波就称为 TO 模。

晶格振动的特点可以用色散关系来描述,色散关系把晶格振动的角频率 ω 和波数矢量 k 联系在一起(波数矢量的模小为波长 λ 的倒数 $k=1/\lambda$,其方向为波的传播方向)。图 6-24 为典型的晶格振动色散曲线。

$k \rightarrow 0$ 的长晶格振动波在许多实际问题中都有重要的作用。长的声学波相当于弹性波,当 $k \rightarrow 0$ 时, $\omega \rightarrow 0$ 。各原子的运动是完全一致的,振幅和相位都没有差别。对于长光学波,当 $k \rightarrow 0$ 时, ω 为有限值。同一种原子具有相同的位相,即每一种原子所形成的布拉维格子像一个刚体一样整体地振动,但不同原子则有不同的位相。因此这种振动可以看成是几组格子之间的相对振动。

离子晶体中的长光学波对于晶体的极化性质有特别重要的作用。因为异号离子间的相对振动产生一定的电矩,从而可以和电磁波相互作用。具体分析表明,电磁波只和波数相同的格波相互作用,如果他们具有相同的频率就可以发生共振。在离子晶体中,光学波的共振将在共振频率附近引起强烈的吸收。在离子晶体中,与光波共振的是 $k \simeq 0$ 的长光学波。许多晶体的长光学波的角频率 ω 在 10^{13} – 10^{14} Hz 范围内,相当于红外频段。

但是,钛酸钡等位移型相变铁电体,当温度由顺电相下降到接近相变温度时,它的晶格振动的一个特定的横向光学模(TO模)的频率下降到接近于零。这意味着离子的有效力常数和恢复力也趋于零。因此这种晶格振动模便被称为“软模”。在 $k \rightarrow 0$ 的长波下,软模的振动频率非常低,如图 6-24 所示。TO模的软化意味着晶体的结构变得不稳定,从而发生相变,建立起新的平衡状态。实际上,高于相变点 T_c 以上横向光学振动的瞬间动态图像就是相变后 T_c 温度以下结构的静态图像。

为了解释晶格振动模的软化与铁电性的关系,可以考察晶格振动的一个简化模型。

假定质量为 m ,有效电荷为 q 的离子在非谐势阱中振动。

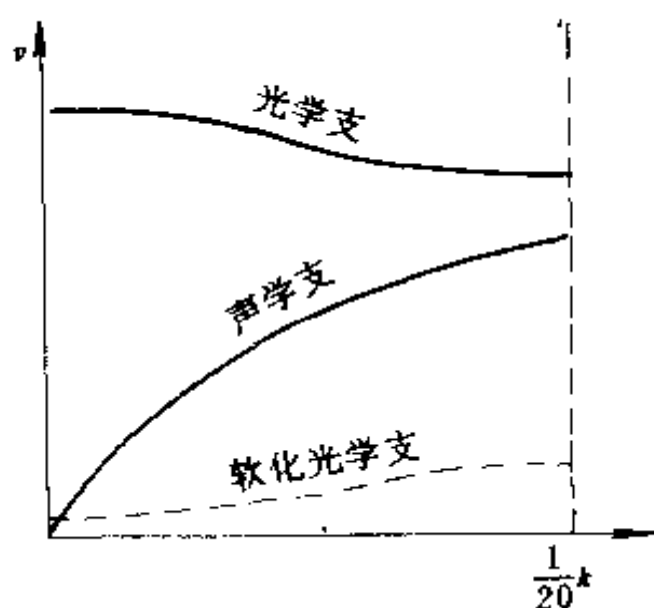


图 6-24 典型的晶格振动色散曲线
(图中虚线为软化光学模)

当温度升高时热运动加剧,势阱壁的陡峭部分发生作用,恢复力急剧增大。这就需要在恢复力 f 中引入位移 x 的高次项,如式(6-37)所示。注意到由热激发产生的晶格振动,位移 x 是温度的函数。这样,在考察恢复力的温度关系时仍可沿用 $f = -kx$ 的线性关

系。而把等效力常数 K 看成是温度 T 的函数,并可表示为

$$K = K_0 + K'T + K''T^2 + \dots \quad (6-45)$$

离子在势阱中振动偏离平衡位置将使晶体发生瞬间极化,这种瞬间极化建立起的内电场 E_i 将反作用到每个振动离子上,其值可由式(6-40)确定。因此离子的振动方程便可写成

$$m\ddot{x} + r\dot{x} + (K_0 + K'T - \nu Nq^2)x = qE \quad (6-46)$$

其中第一项为惯性力,第二项为阻尼力, r 为阻尼系数,第三项为恢复力与极化反作用力, E 为外电场。这一方程就是熟知的强迫振动方程,其解的形式为

$$x = \frac{q/m}{(\omega_j^2 - \omega^2) + ir\omega/m} \quad (6-47)$$

$$\omega_j^2 = \frac{K'}{m} \left(T - \frac{\nu - K_0}{K'} \right) \quad (6-48)$$

当外电场频率 $\omega = \omega_j$ 时,发生共振,振幅 x 最大。

如果单位体积中振动离子数为 N ,注意到极化强度 $P = Nqx$,介电常数 $\epsilon = 1 + P/\epsilon_0 E$,则得

$$\epsilon = 1 + \frac{Nq^2/m}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\tau\omega/m} \quad (6-49)$$

在式(6-48)中,如果系数 K' 非常小,且 $\nu < K_0$,即恢复力的温度关系很小,且偶极相互作用很弱,则

$$\omega_j \leq \sqrt{K_0/m} \quad (6-50)$$

这就是普通电介质的情况, ω_j 与温度无关,且为非零的有限值。

然而如果恢复力的温度依存性很大, K' 较大,且偶极相互作用较强,即 $\nu > K_0$,则

$$\omega_j = \sqrt{\frac{K'}{m}(T - T_0)} \quad (6-51)$$

$$T_0 = \frac{\nu - K_0}{K'} \quad (6-52)$$

这时 ω_j 与温度有关,且在 $T \rightarrow T_0$ 时趋于零。这表明在 $T = T_0$ 处存在着频率为零的晶格振动模式。如果将式(6-51)代入式(6-49),并令 $\omega = 0$,则得

$$\epsilon = 1 + \frac{Nq^2/K'}{T - T_0} \quad (6-53)$$

这就是居里-外斯关系。

钛酸钡晶体的原胞有 5 个离子,因此共有 15 支独立的晶格振动模:3 支声学模和 12 支光学模。其中有 1/3 是纵波,2/3 是横波。根据晶体的对称性,横波的频率是简并成对的,因此只有 4 个独立的振动频率。其中有一个模代表了两个氧离

子晶格之间的相对振动,没有电矩,因此是非红外激活的。其余 3 支光学横波则为红外激活的。在钛酸钡中只有一个横向光学模呈现异常,其色散关系有很显著的温度依赖关系,并在一定温度下 $\omega-K$ 色散曲线通过原点,这一温度就是居里点。

位移型相变铁电体中的软模已经用远红外反射率、喇曼散射, x 射线衍射,中子非弹性散射等一系列方法得以证实,这一理论获得了很大的成功。

§ 6.5 铁电体的相变热力学

铁电体由顺电相转变为铁电相是一个相变问题,因此可以用热力学方法进行唯象处理。德文希尔(Devonshire)首先把朗道(Landau)的结构相变热力学理论应用到铁电体来,取得了很大的成功。根据朗道理论,相变可以用一个序参数来描写。在相变温度以下,序参数不为零,在相变点以上序参数为零。铁电相变的序参数是极化强度 P 。因此便可把热力学函数对序参数展开,然后考察相变的平衡条件,并根据各种热力学关系,建立起各种物理量之间的数学关系。这样,只需要从实验上测得一些物理量,便可通过计算获得其他许多物理量,其中有些是不容易进行直接测量的。铁电体的相变热力学理论可以对许多问题作出明确的结论,并在定量上与实验结果相符。

1. 热力学变量与热力学函数

任何一个处于热力学平衡状态的系统总需要采用一组状态变量来描写。对于弹性电介质,这些变量是电场强度和极化

强度(E, P), 机械应力和应变(X, x)以及温度与熵(T, S)。这些热力学变量并不是全部独立的。这三对变量中可以每一对中任选一个作为独立的自变量来描述系统, 而另一个则被唯一地确定, 因而是非独立的应变变量。从上述三对变量中选取独立变量的方式一共有 8 种, 因此相应地便需要有 8 个热力学函数把热力学自变量与应变变量联结起来。后面我们即将看到这些热力学函数对自变量的一阶导数便是相应的应变变量。对弹性电介质而言, 这 8 个函数定义为

$$\text{内能:} \quad U \quad (6-54a)$$

$$\text{亥姆霍茨自由能:} \quad A = U - TS \quad (6-54b)$$

$$\text{焓:} \quad H = U - X_1 x_1 - E_1 P_1 \quad (6-54c)$$

$$\text{弹性焓:} \quad H_1 = U - X_1 x_1 \quad (6-54d)$$

$$\text{电焓:} \quad H_2 = U - E_1 P_1 \quad (6-54e)$$

$$\text{吉布斯自由能:} \quad G = U - TS - X_1 x_1 - E_1 P_1 \quad (6-54f)$$

$$\text{弹性吉布斯自由能:} \quad G_1 = U - TS - X_1 x_1 \quad (6-54g)$$

$$\text{电吉布斯自由能:} \quad G_2 = U - TS - E_1 P_1 \quad (6-54h)$$

在考察系统的相变时, 我们对于这些热力学函数的绝对值并不关心。我们感兴趣的是系统的状态发生变化时, 这些热力学函数的变化。为此, 首先需要知道, 当每一个独立变量有一无穷小变化时, 弹性电介质内能的改变。根据热力学第一定律, 有

$$dU = dQ + E_1 dP_1 + X_1 dx_1 \quad (6-55)$$

其中 dQ 为系统所吸收的热量, $E_1 dP_1$ 为电场对系统所作的电功, $X_1 dx_1$ 是应力对系统所作的机械功。对于热力学的可逆过程, 按照热力学第二定律应有

$$dQ = T dS \quad (6-56)$$

因此

$$dU = TdS + E_i dP_i + X_i dx_i \quad (6-55a)$$

注意到式(6-55a),对式(6-54b)~(6-54h)求微增量即得

$$dA = -SdT + X_i dx_i + E_i dP_i \quad (6-55b)$$

$$dH = TdS - x_i dX_i - P_i dE_i \quad (6-55c)$$

$$dH_1 = TdS - x_i dX_i + E_i dP_i \quad (6-55d)$$

$$dH_2 = TdS + X_i dx_i - P_i dE_i \quad (6-55e)$$

$$dG = -SdT - x_i dX_i - P_i dE_i \quad (6-55f)$$

$$dG_1 = -SdT - x_i dX_i + E_i dP_i \quad (6-55g)$$

$$dG_2 = -SdT - X_i dx_i - P_i dE_i \quad (6-55h)$$

在以上八个关系式中,等式右边的微增量就对应于等式左边相应的热力学函数增量。在考察等温系统($dT=0$)的热力学行为时,采用亥姆霍茨自由能 A 和吉布斯自由能 G, G_1, G_2 较为方便。其热力学自变量分别为 $(T, x_i, P_i), (T, X_i, E_i), (T, X_i, P_i)$ 和 (T, x_i, E_i) 。

如前所述,热力学自变量和应变变量之间的关系可以通过热力学函数的一次微分求得。由于热力学函数是状态函数,与状态之间的变化过程无关,因此在数学上具有全微分的性质,以弹性吉布斯自由能为例,其自变量为 T, X_i, P_i

$$\begin{aligned} dG_1 = & \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{x_i, P_i} dT + \left(\frac{\partial G_1}{\partial X_i} \right)_{T, P_i} dX_i \\ & + \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_i} \right)_{T, X_i} dP_i \end{aligned} \quad (6-57)$$

与式(6-55g)对比就可得到

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{x_i, P_i} = -S \quad (6-58)$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial X_1}\right)_{T,P} = -X_1 \quad (6-59)$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial P_1}\right)_{T,X} = E_1 \quad (6-60)$$

热力学函数的一个重要作用是判别系统的平衡条件。热平衡时,热力学函数取极小值,即热力学函数对热力学变量的一阶微分等于零,二阶微分大于零。在各种不同的热、机械和电的约束条件下考察系统的平衡应选择适当的热力学函数进行讨论。

2. 单极化轴铁电相变

单极化轴铁电体的自发极化只有正、负两种取向。KDP晶体就是单轴铁电晶体。四方钛酸钡也可当作单轴铁电体来处理。

考察系统的相变,首先应该根据所关心的热力学条件选定适当的热力学函数。铁电相变常常是在外力为零的情况下由于温度和极化强度的改变而发生的,因此选择弹性吉布斯自由能 G_1 较为方便,其状态变量为 T 、 X 和 P 。

对于应力为零的自由晶体,在等温条件下,由式(6-55g)可见,自由能函数 G_1 只包含了电功一项

$$G_1 = \int E dP \quad (6-61)$$

只要知道电场强度和极化强度之间的关系,就可以求得自由能函数。

对于线性电介质, E 和 P 成正比

$$E = \frac{1}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} P = \frac{1}{\chi} P = \eta P \quad (6-62)$$

其中 η 为介质极化率 χ 的倒数称为极化劲度系数,因此

$$G_1 = \frac{1}{2} \eta P^2 \quad (6-63)$$

这里把外场为零时的自由能作为参考点,并取作零。当温度改变时, η 发生变化,从而晶体的自由能也发生变化。

对于铁电体等非线性电介质,电场强度 E 需要用 P 的幂级数来表示,其中包含了 P 的高次非线性项。对于单轴铁电体,极化强度为正或负在热力学上是相同的状态,自由能函数应该保持不变。因此,在 G_1 的展开式中只应包含极化强度 P 的偶次方项。德文希尔把弹性吉布斯函数写成

$$G_1 = \frac{1}{2} \eta P^2 + \frac{1}{4} \xi P^4 + \frac{1}{6} \zeta P^6 \quad (6-64)$$

同样,这里把非极化自由晶体的自由能作为参考点,取作零。 η 、 ξ 、 ζ 等系数一般来说也是温度的弱变函数,它们可以由实验确定。

由式(6-60)和式(6-64)可得电场强度 E 与极化强度 P 之间的关系

$$E = \eta P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (6-65)$$

将上式对 P 求微分,可得等效极化劲度系数 $\eta' = \partial E / \partial P$ 为

$$\eta' = \eta + 3\xi P^2 + 5\zeta P^4 \quad (6-66)$$

由式可见, η 为线性极化劲度系数, ξ 、 ζ 等则为非线性高阶极化劲度系数。一般来说,高阶效应要比线性效应微弱得多。

考察铁电体相变时,由于相变前后晶体结构的变化不大,因此可以认为顺电相与铁电相的自由能函数具有相同的形式,都可以用式(6-64)表示。因此晶体的平衡状态便可根据自由能极小的条件确定,即

$$\frac{\partial G_1}{\partial P} = \eta P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (6-67a)$$

$$\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2} = \eta + 3\xi P^2 + 5\zeta P^4 > 0 \quad (6-67b)$$

根据上述条件,解方程(6-67b),可得 G_1 取极值的极化强度 P 可能有以下 5 个根:

$$\begin{aligned} P_1 &= 0 \\ P_2 &= \left(\frac{-\xi + \sqrt{\xi^2 - 4\eta\zeta}}{2\zeta} \right)^{\frac{1}{2}} \\ P_3 &= - \left(\frac{-\xi + \sqrt{\xi^2 - 4\eta\zeta}}{2\zeta} \right)^{\frac{1}{2}} \\ P_4 &= \left(\frac{-\xi - \sqrt{\xi^2 - 4\eta\zeta}}{2\zeta} \right)^{\frac{1}{2}} \\ P_5 &= - \left(\frac{-\xi - \sqrt{\xi^2 - 4\eta\zeta}}{2\zeta} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6-68)$$

至于 G_1 究竟有几个极值,是极大还是极小则取决于系数 η 、 ξ 、 ζ 的数值和符号。

首先我们看到 $P_1=0$ 这个实根总是存在的。这时,由式(6-67b)可见,当 η 为正时, $\partial^2 G_1 / \partial P^2 > 0$, 自由能 G_1 为极小值。这表示当外场不存在时,体系只能稳定在 $P=0$ 的状态,这就相当于居里点以上的顺电态;当 η 为负时, $\partial^2 G_1 / \partial P^2 < 0$, 自由能 G_1 为极大值,这表示 $P=0$ 的状态不是系统的稳定平衡态。 G_1 的极小值必然出现在其他 $P \neq 0$ 的状态,也就是说 $P=P_s$ 的自发极化状态是系统的稳定状态,这就相当于居里点以下的铁电态。因此,如果把 η 看成是温度的函数,当 η 从大于零转变为小于零时,体系自由能最低的平衡状态从 $P=0$ 转变为 $P=P_s$, $\eta=0$ 就是转变点。

详细考察铁电体的相变就要分析自由能函数中的各系数

η 、 ξ 、 ζ 的数值和符号及其与温度的关系。前曾指出,他们都是温度的弱变函数。但是,为了简化起见,德文希尔假设, η 与温度呈线性关系

$$\eta = a(T - T_0) \quad (6-69)$$

ξ 和 ζ 则是与温度无关的常数。 ξ 值可正、可负。当 $\xi > 0$ 时,铁电体的相变为二级相变,而当 $\xi < 0$ 时相变为一级。 ζ 值则必须大于零。这是因为,如果 $\zeta < 0$,则由式(6-64)可见,当 $P \rightarrow \infty$ 时, $G_1 \rightarrow -\infty$ 。这意味着自发极化无穷大的状态是晶体的稳定态,从物理意义上来看,这显然是不合理的。下面就分别来讨论这两种相变的情况。

(1) 二级相变($\xi > 0$ 、 $\zeta > 0$)

当温度由高向低改变时, η 从正变到负。当 $\eta > 0$ 时,式(6-68)只有 $P_1 = 0$ 一个实根,且在 $P_1 = 0$ 处 G_1 为极小值。这时顺电相是系统的稳定状态。当 $\eta < 0$ 时,式(6-68)可有三个实根: P_1 、 P_2 、 P_3 。 $P_1 = 0$ 对应于 G_1 的极大值,而 P_2 和 P_3 则对应于 G_1 的极小值。因此,极化强度不等于零的自发极化状态是系统的稳定态。 $\eta = 0$ 时的温度 T_0 就是居里温度 T_c 。当 $T = T_0$ 时, $P_1 = P_2 = P_3 = 0$,并且 P_2 、 P_3 随着温度的降低连续增大,相变是连续的过程,这正是二级相变的特点。图 6-25 给出了 η 大于、等于和小于零时的 G_1 - P 曲线。它们分别对应于高于、等于和低于居里点 T_c 时的情况。

自发极化强度 P_s 与温度的关系可由式(6-68)中 P_2 、 P_3 求得

$$P_s = \pm \left(\frac{-\xi + \sqrt{\xi^2 - 4\eta\zeta}}{2\zeta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-70a)$$

上式可以进一步简化, 当 $|\eta\xi| \gg \xi^2$ 时, 用二项式定理对上式展开, 可得

$$P_s = \pm \left(-\frac{\eta}{\xi}\right)^{\frac{1}{2}} = \pm \left[\frac{\alpha}{\xi}(T_0 - T)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6-70b)$$

图 6-26 就是 P_s 与温度的关系。由式可见, 在居里点以下, 序参数 P_s 是温度的连续函数, 这正是二级相变的一个重要特征。

晶体的极化劲度系数 η 与温度的关系可由式(6-66)求得。对于顺电相, $P_s=0$, 因此

$$\eta_+ = \eta = \alpha(T - T_0) \quad (6-71)$$

对于铁电相, $P_s = \left(-\frac{\eta}{\xi}\right)^{\frac{1}{2}}$, 如果略去 P^4 项,

则有:

$$\eta_- = \eta + 3\xi P_s^2 = -2\eta = -2\alpha(T - T_0) \quad (6-72)$$

图 6-27 为 η 与温度的关系。由式(6-71)、(6-72)可见, 在相变点 $T_c = T_0$ 处 $\eta_+ = \eta_- = 0$, η' 随温度呈线性关系, 低于居里点时 η_- 的斜率是居里点以上的二倍(绝对值)。注意到极化劲度系

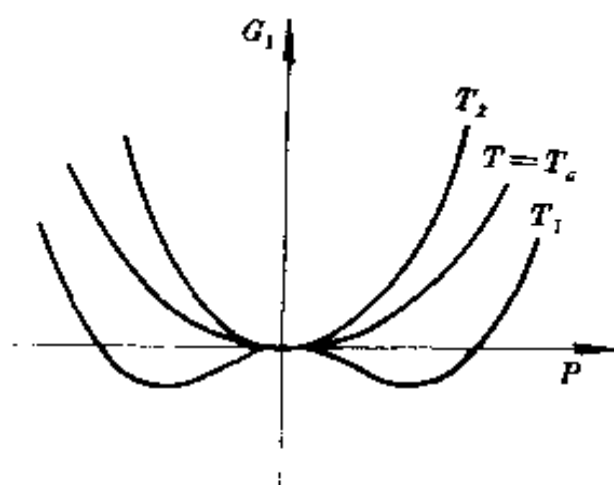


图 6-25 二级相变时的弹性吉布斯函数 ($T_1 < T_c < T_2$)

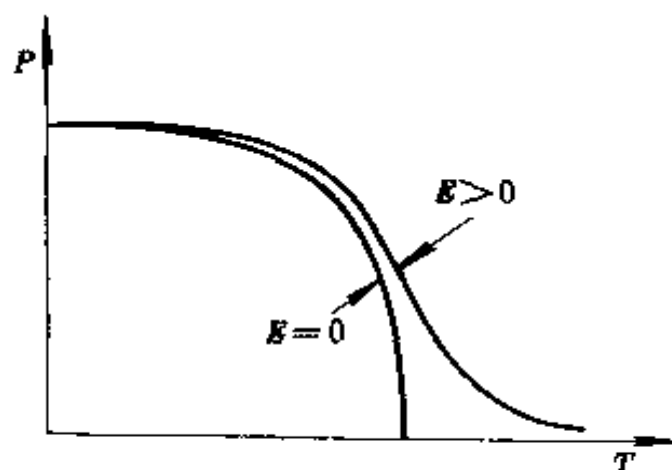


图 6-26 二级相变时自发极化强度与温度的关系

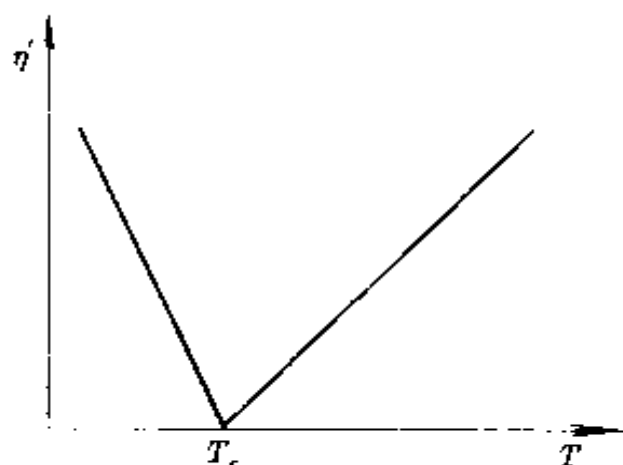


图 6-27 二级相变的极化劲度系数

数与介电常数的关系

$$\eta = \frac{1}{\chi} = \frac{1}{\epsilon_0(\epsilon - 1)} \quad (6-73)$$

可得顺电相的介电常数 ϵ 与温度的关系

$$\begin{aligned} \epsilon &= 1 + \frac{1/\epsilon_0\alpha}{T - T_0} \\ &= 1 + \frac{C}{T - T_0} \end{aligned} \quad (6-74)$$

这就是顺电相的居里-外斯定律。式(6-74)与实验所得的关系相差常数 1。由于居里点附近 $\epsilon \gg 1$, 因此这个差别是可以忽略的。

极化强度与电场强度的关系可由式(6-65)给出, 如果略去 P^6 项, 可得

$$E = \eta P + \xi P^3 \quad (6-75)$$

图 6-28 为不同温度下的 P - E 关系曲线。当 $T_1 < T_c$ 时, 曲线在原点附近, 对应于负的极化率 $\partial P / \partial E$, 电场强度 E 增大时, 极化 P 在反方向上增大, 因而系统是不稳定的。当电场发

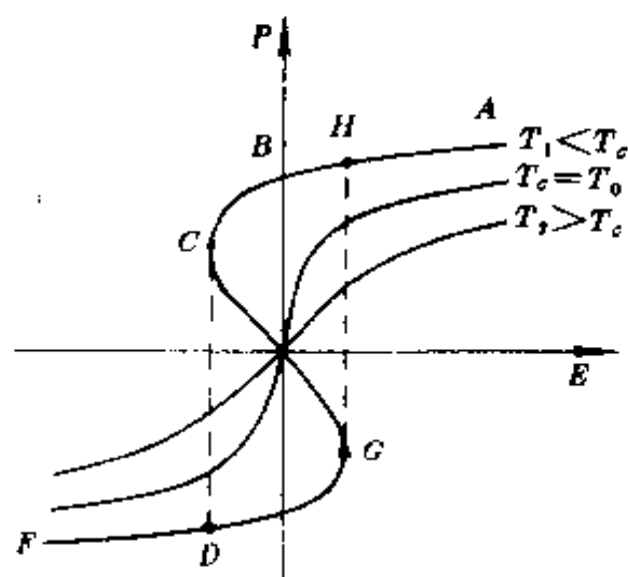


图 6-28 二级相变时极化强度与电场强度的关系 ($T_1 < T_c < T_2$)

生周期变化时将出现极化突变。设晶体由强电场下的 A 点出

发,当电场下降并且反向时,极化强度 P 沿着曲线经 B 点下降到 C 点。电场继续沿反方向增大时,极化强度沿着虚线 CD 发生突变,并达到反向最大值 F 点。电场在反方向上降低并重新过零沿着正向增大时, P 经历了 $FDGH$ 返回到 A 点。 CG 之间为不稳定状态,这就形成了电滞回线。对应于极化不稳的跳变电场便是矫顽电场 E_c 。但是按热力学关系得到的 E_c 总要比实验观测值大一、二个数量级。这是由于上述处理方法假设整个晶体的极化反转是一步完成的。事实上反转要经过电畴成核和生长,是逐步完成的,因而需要一定的时间。

相变时的熵变是判定相变性质的另一个重要依据。由式(6-58)和式(6-64)可得

$$S = - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{1}{2} P_s^2 \frac{\partial \eta}{\partial T} - \frac{1}{4} P_s^4 \frac{\partial \xi}{\partial T} - \frac{1}{6} P_s^6 \frac{\partial \zeta}{\partial T} = - \frac{1}{2} a P_s^2 \quad (6-76)$$

当 $T=T_c$ 时, $P_s=0$, 因此 $S=0$ 。根据前面的假设,无外力和外场作用的晶体的自由能 G_{10} 为零,因此相应的熵 S_0 也是零。这表明在居里点处熵没有变化,相变过程中没有潜热,这也是二级相变的重要特征。

实验证明,许多水溶性有序-无序相变铁电体,如 KDP、RS、TGS 等都发生二级相变,可以用上述热力学方法加以处理。

(2) 一级相变 ($\xi < 0, \zeta > 0$)

当 $\eta > 0, \xi^2 > 4\eta\zeta$ 时,式(6-68)中的 $P_1 \sim P_5$ 都是实根,这表明 G_1 有 5 个极值。根据 $\partial^2 G_1 / \partial P^2$ 二阶微分的符号判断,对应于 P_1, P_2, P_3 处, G_1 为极小值,而在 P_4 和 P_5 处, G_1 为极大

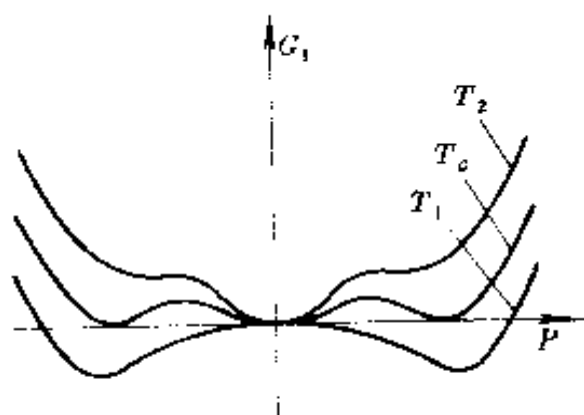


图 6-29 一级相变时的弹性吉布斯函数
($T_1 < T_c < T_2$)

值,如图 6-29 所示。显然,晶体将稳定在 P_1 、 P_2 和 P_3 状态下,其中 $P_1=0$ 相当于非自发极化的顺电态。 $P_2=-P_3 \neq 0$ 相当于自发极化状态。至于晶体究竟稳定在非自发极化状态还是自发极化状态,就要看这三个极小值中那一个是最小的。如果 $G_1(P_1, T)$ 小于 $G_1(P_2, T)$ 和 $G_1(P_3, T)$,

则晶体就稳定在 $P_1=0$ 的状态,相当于高于居里点以上的顺电相。反之,当 $G_1(P_1, T)$ 大于后二者时,晶体便稳定在 $P_2=-P_3=P_0$ 状态,相当于居里点以下的铁电相。当系数 η 随温度下降,并按式(6-69)线性下降时,必然会在某一数值 η_0 时,使得 G_1 的三个极小值恰好相等: $G_1(P_1, T) = G_1(P_2, T) = G_1(P_3, T)$ 。这时 $P_1=0$ 的非自发极化状态和 $P_2=-P_3=P_0$ 的自发极化状态可以同时并存。与这个 η_0 相对应的温度便是相变居里温度 T_c 。由于在相变点上,序参数 P 发生突变,顺电相与铁电相两相共存,因此相变是一级的。

现在就来计算相变点处的自发极化强度 P_0 。在居里点处,根据式(6-67a)的热平衡条件应有

$$\eta_0 P_0 + \xi P_0^3 + \zeta P_0^5 = 0 \quad (6-77)$$

但是根据居里点上非自发极化相与极化相同时并存的条件: $G_1(0, T_c) = G_1(P_0, T_c)$ 应有

$$\frac{1}{2}\eta_0 P_0^2 + \frac{1}{4}\xi P_0^4 + \frac{1}{6}\zeta P_0^6 = 0 \quad (6-78)$$

在发生顺电-铁电相变时,上述条件必须同时满足。解上述联立方程可得

$$P_0 = \pm \frac{1}{2} \sqrt{-\frac{3\xi}{\zeta}} \quad (6-79)$$

以及

$$\eta_0 = \frac{3}{16} \frac{\xi^2}{\zeta} \quad (6-80)$$

η_0 便是发生相变时的系数。与二级相变的情况不一样,这里,在发生相变时 $\eta = \eta_0 > 0$ 。低于居里点时,自发极化强度与温度的关系可按式(6-68)中 P_2 、 P_3 的关系求得。图 6-30 为一级相变时自发极化强度 P 与温度的关系。在相变点处, P 的不连续在图上看得很清楚。

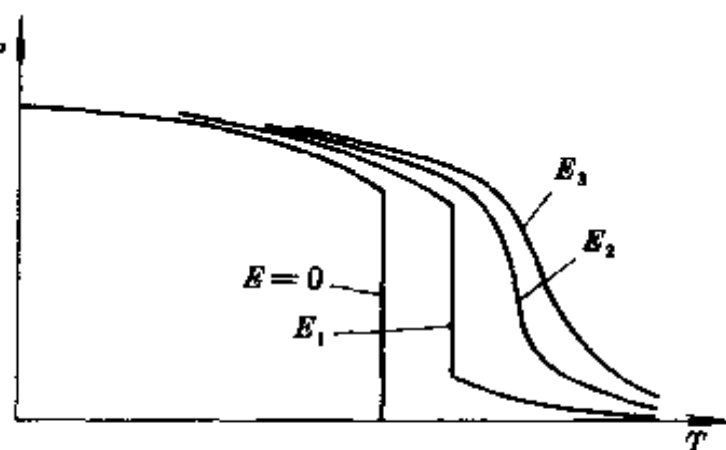


图 6-30 一级相变自发极化强度与温度的关系

在居里点处,晶体的极化劲度系数不连续,顺电相的极化劲度系数仍可由式(6-71)求得

$$\eta_+ = \eta = \alpha(T - T_0) \quad (6-71)$$

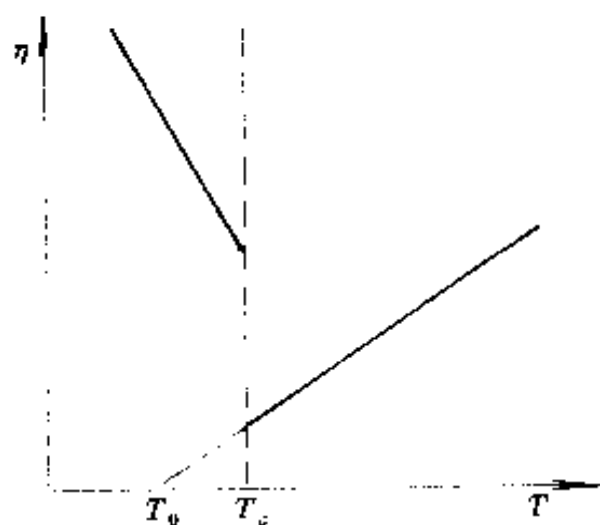
不过对于一级相变,相变发生在 $\eta = \eta_0$ 处,因此在略高于居里点时的极化劲度系数为

$$\eta_+ = \eta_0 = \frac{3\xi^2}{16\zeta} \quad (6-81)$$

对应的相变温度 T_c 为

$$T_c = T_0 + \frac{\eta_0}{\alpha} = T_0 + \frac{3\xi^2}{16d\zeta} \quad (6-82)$$

即相变发生在比 T_0 略高的温度下, 而 T_0 就被称为顺电居里温度, 或特征温度。 T_0 并无实际的物理意义, 只不过是把 η_+ 外推到零时的温度。不过当 $T < T_0$ 时, 铁电相为稳定态, 当 $T_0 < T < T_c$ 时, 铁电相为亚稳定态, 顺电相仍为稳定态, 而当 $T > T_c$ 时铁电相消失, 顺电相为稳定态。通常 $T_c - T_0$ 可以用来衡量一级相变的程度。当 $T_c - T_0$ 趋近于零时相变就非常接近于二级了。



对于铁电相, 由于 $\zeta < 0$, 因此在式(6-66)中就不能略去 P' 项。这时由式(6-66)和式(6-79)、(6-80)可得, 在略低于居里点时的极化劲度系数为

$$\begin{aligned} \eta_- &= \eta_0 + 3\xi P_0^2 + 5\zeta P_0^4 \\ &= \frac{12\xi^2}{16\zeta} = 4\eta_0 \end{aligned} \quad (6-83)$$

图 6-31 一级相变的极化劲度系数与温度的关系。由式(6-81)和(6-83)可见, $\eta_- = 4\eta_+$, 在居里点上极化劲度系数发生突变。

对于一级相变的铁电体, 极化强度与电场强度的关系比较复杂, 需要采用式(6-65)的完整表达式

图 6-31 为居里点附近的 η

$$E = \eta P + \xi P^3 + \zeta P^5 \quad (6-65)$$

图 6-32 为不同温度下,一级相变铁电体的电滞回线演变情况。注意到 $\partial P/\partial E$ 为负的区域表示不稳定状态,晶体状态将跃变到 $\partial P/\partial E$ 为正的状态上去,如图中的垂直虚线所示。注意到在高于居里点 T_c 的一个很小温度范围内, P - E 曲线在局部区域出现 $\partial P/\partial E$ 为负的部分,在这些区域内也要形成局部回线,就整体来看,则构成双电滞回线。双电滞回线是一级相变铁电体的重要特征之一。其原因是外加电场使晶体的居里温度升高,因而使顺电相被电场强迫转变为铁电相,所以双电滞回线只能出现在居里温度以上的一个很小温区内。

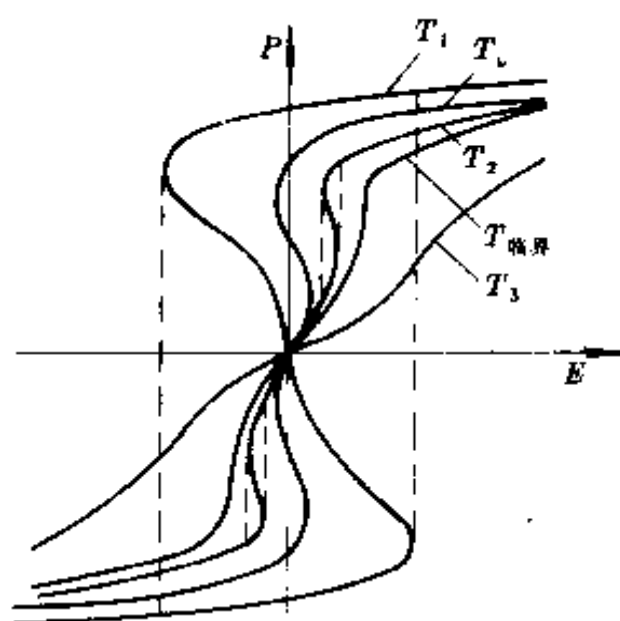


图 6-32 一级相变时极化强度与电场强度的关系
($T_1 < T_c < T_2 < T_{\text{临}} < T_3$)

熵变是一级相变铁电体的重要特征。由式(6-58)和式(6-64),注意到 ξ 和 ζ 是与温度无关的,可得

$$S = - \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{P,E} = - \frac{1}{2} P^2 \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) = \frac{3\xi a}{8\zeta} \quad (6-84)$$

由于我们选定无外力和外场作用下自由晶体的熵 $S_0 = 0$,因此式(6-84)就是相变时的熵变。相变产生的潜热 Q 为

$$Q = T_c (S - S_0) = \frac{3\xi a T_c}{8\zeta} \quad (6-85)$$

一级相变铁电体的一个重要特点是相变居里点受外电场或外应力的影响而变化。

在外电场作用下,居里点的变化可分析如下:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_c}{\partial E} &= \frac{1}{\frac{\partial E}{\partial T_c}} = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial T_c} \left(\frac{\partial G_1}{\partial P} \right)} = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)} \\ &= \frac{1}{-\frac{\partial S}{\partial P}} = -\frac{\partial P}{\partial S}\end{aligned}\quad (6-86a)$$

对于一级相变铁电体,相变时极化强度和熵都将发生变化,因此

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_c}{\partial E} &\simeq -\frac{\Delta P}{\Delta S} = -\frac{P_0}{-\frac{1}{2}P_0^2 \frac{\partial \eta}{\partial T}} \\ &= \frac{2}{\alpha P_0} = \sqrt{\frac{-16\zeta}{3\alpha^2 \xi}}\end{aligned}\quad (6-86b)$$

采用类似方法也可求得居里点在外应力作用下的变化。如果外应力为流体静压力 p , 则

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = \frac{\Delta V}{\Delta S}\quad (6-86c)$$

其中 ΔV 是相变时的自发体积变化。

钛酸钡晶体的顺电-铁电相变是一级相变。实践证明,把德文希尔的理论用于考察钛酸钡的相变获得很大成功。由热力学理论计算得到的各种结果与实验结果在定量上符合得很好。

3. 多极化轴铁电相变

钙钛矿型铁电体可能同时几个晶轴方向同时产生自发极化。例如正交钛酸钡同时在两个轴向上产生自发极化。三

方钛酸钡同时在三个轴向上产生自发极化。在处理这一类的相变问题时,需要采用更一般的自由能表达式。就钛酸钡晶体而言,如令 P_1 、 P_2 、 P_3 分别表示沿晶轴 x_1 、 x_2 、 x_3 方向上的极化分量,则等温自由晶体的弹性吉布斯自由能可表示为

$$\begin{aligned}
 G_1 = & \frac{1}{2} \eta (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4} \xi_{11} (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
 & + \frac{1}{2} \xi_{12} (P_1^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) \\
 & + \frac{1}{6} \xi_{111} (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
 & + \frac{1}{2} \xi_{112} [P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^2 (P_1^4 + P_3^4) + P_3^2 (P_1^4 + P_2^4)] \\
 & + \frac{1}{2} \xi_{123} P_1^2 P_2^2 P_3^2
 \end{aligned} \quad (6-87)$$

这里仍然把非极化的等温自由晶体取作参考状态,并令其自由能为零。式中系数为 ξ_{12} 、 ξ_{112} 、 ξ_{123} 等项表示沿不同方向的极化强度分量之间的相互作用项。只有当两个或两个以上的轴向同时产生极化时,才能对自由能 G_1 作出贡献。 ξ_{12} 、 ξ_{112} 、 ξ_{123} 等可正可负,如果是正值,则不同极化之间的耦合将使 G_1 增加。这就表示沿着一个轴向的自发极化对垂直于该轴向上的自发极化起着阻碍作用。与单轴铁电体的情况一样,所有系数都是温度的弱变函数。但是为了讨论简化起见,可以认为高次项的系数与温度无关,而且温度引起的变化集中体现在低次项,特别是第一项的系数 η 上。

按照式(6-87),如果略去最末两项,则可得

$$\begin{aligned}
 E_1 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_1} \right)_{T,x} = & \eta P_1 + \xi_{11} P_1^3 + \xi_{12} P_1 (P_2^2 + P_3^2) \\
 & + \xi_{111} P_1^5 + \xi_{112} \times [P_1 (P_2^4 + P_3^4) \\
 & + 2 P_1^3 (P_2^2 + P_3^2)] + \xi_{123} P_1 P_2^2 P_3^2
 \end{aligned}$$

$$E_2 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_2}\right)_{T,x} = \eta P_2 + \xi_{11} P_2^3 + \xi_{12} P_2 (P_1^2 + P_3^2) + \xi_{111} P_2^5 \\ + \xi_{112} [P_2 (P_1^4 + P_3^4) + 2P_2^3 (P_1^2 + P_3^2)] \\ + \xi_{123} P_1^2 P_2 P_3^2$$

$$E_3 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_3}\right)_{T,x} = \eta P_3 + \xi_{11} P_3^3 \\ + \xi_{12} P_3 (P_2^2 + P_1^2) + \xi_{111} P_3^5 \\ + \xi_{112} [P_3 (P_2^4 + P_1^4) + 2P_3^3 (P_1^2 \\ + P_2^2)] + \xi_{123} P_1^2 P_2^2 P_3 \quad (6-88)$$

当不加外电场时,热力学平衡条件为

$$E_1 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_1}\right)_{T,x} = 0 \\ E_2 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_2}\right)_{T,x} = 0 \\ E_3 = \left(\frac{\partial G_1}{\partial P_3}\right)_{T,x} = 0 \quad (6-89)$$

根据式(6-88)和式(6-89)即可得到确定弹性吉布斯自由能极值条件的方程组。这一方程组有 7 组可能的解,1 组相当于顺电状态,其余 6 组相当于铁电状态,见表 6-3 所示。表中的前 4 组解分别相当于钛酸钡晶体的立方顺电相、四方、正交和三方铁电相。其自发极化的方向分别为 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[111]$ 方向。热力学理论非常完美地解释了钛酸钡晶体中自发极化取向的演变过程。后 3 组解是热力学分析作出的一种预测,目前还没有在实际晶体中发现这种类型的铁电状态。

显然,要使上述热力学平衡条件方程组具有实数解,自由能函数的各系数必须要满足一定的条件。对于铁电体的相变,

表 6-3 钙钛矿结构铁电体自发极化的可能状态

组数	自发极化特征	肖伏洛夫(Shuvalov)符号
1	$P_1^x = P_2^x = P_3^x = 0$	
2	$P_1^x = P_2^x = 0, P_3^x \neq 0$	$m3m(3)D4F4mm$
3	$P_1^x \neq 0, P_2^x = P_3^x \neq 0$	$m3m(6)D2Fmm2$
4	$P_1^x = P_2^x = P_3^x \neq 0$	$m3m(4)D3F3m$
5	$P_1^x \neq 0, P_2^x \neq 0, P_3^x = 0$ $P_1^x \neq P_2^x$	$m3m(12)A4Fm$
6	$P_1^x = P_2^x \neq 0, P_3^x \neq 0$ $P_1^x \neq P_2^x$	$m3m(12)A2Fm$
7	$P_1^x \neq 0, P_2^x \neq 0, P_3^x \neq 0$ $P_1^x \neq P_2^x \neq P_3^x$	$m3m(24)A1F1$

由于相变时的结构变化是很小的,因此完全有理由假定不同状态下晶体的自由能可以用相同的热力学函数来表示,并认为热力学函数中的各系数是温度的连续函数。因此,热力学函数的型式及其非零系数就要受到顺电相原型结构的对称性所限制。如果没有顺电相存在,则将受某一高对称性原型结构的对称性所限制。自发极化的出现相当于原型结构中某些对称性的丧失。这样,对称性高的原型结构就将退化为一组对称性较低的铁电体。艾朱(Aizu)指出,在 32 个点群中,除了点群 1 对称性太低不可能发生进一步的退化外,其余 31 个点群都可能是铁电晶体的原型结构。各种原型结构的弹性吉布斯函数可以根据下述一般表示式

$$G_1 = a_i P_i + \frac{1}{2} \eta_{ij} P_i P_j + \frac{1}{3} \beta_{ijk} P_i P_j P_k + \frac{1}{4} \xi_{ijkl} P_i P_j P_k P_l + \dots$$

(6-90)

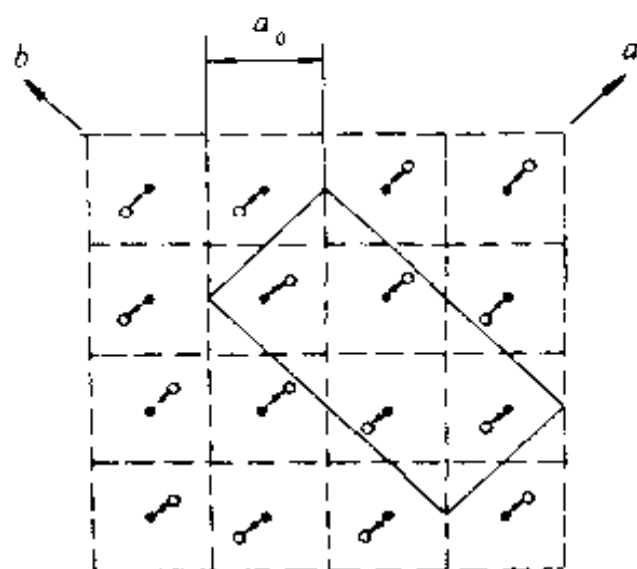


图 6-33 PbZrO_3 的反铁电结构。虚线为立方晶胞，实线为正交晶胞。箭头表示 Pb^{2+} 离子的位移方向

根据晶体原型结构的对称性，采用诺埃曼法则加以确定。然后根据晶体出现的自发极化时的热力学平衡条件，确定可能存在的极化状态。并根据各种极化状态，定出晶体对称性所发生的变化和对称性递降后的新点群，同时也可确定自发极化矢量的可能取向。因此，只要

知道了顺电相的对称性，我们就可以知道可能出现的铁电状态。艾朱的研究表明，31 种原型结构可以产生 88 种铁电体。这 88 种铁电体还可以分成两类，其中 55 种的自发极化矢量可以完全反转，而另外 33 种则只能重行定向，不能完全反转。

为了描述这 88 类铁电体，肖伏洛夫采用了表 6-3 中给出的符号。例如对于钛酸钡的四方铁电相

$$m3m(3)D_4F4mm$$

其中 $m3m$ 表示顺电相或原型相的点群，(3) 表示等效的极化轴数目， D_4 表示极化轴沿着 4 次对称轴， $F4mm$ 表示铁电相为 $4mm$ 点群。表中在符号 D 的位置上，A 表示极化矢量的方向

是任意的,但须落在 A 后面的对称素所定义的平面内。

§ 6.6 反铁电性

反铁电体与铁电体有很密切的关系。反铁电体的晶格结构与同型的铁电体相近。不过相邻晶格中的铁电活性离子沿反平行方向产生自发极化,形成两组反向极化的子晶格,因此

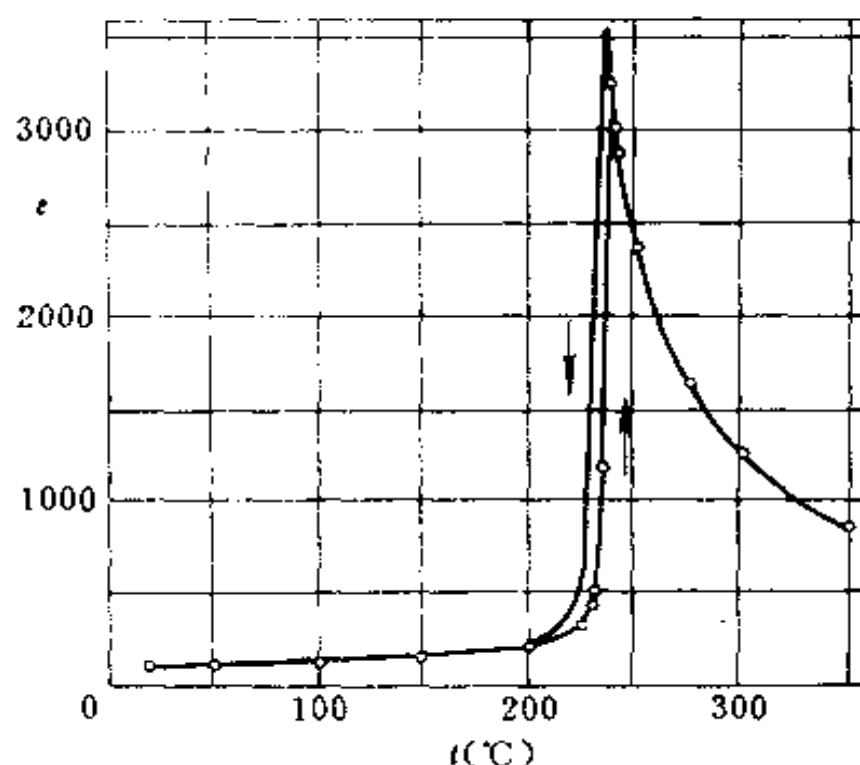


图 6-34 PbZrO_3 的介电常数温度关系

宏观上对外显示不出自发极化强度,也没有电滞回线。但是反铁电体也和铁电体一样,当温度升高时,要产生从反铁电体相到顺电相的结构转变。晶格内的反向自发极化消失,转变温度也称为居里温度 T_c 。反铁电体的介电性质在居里点处也将出

现反常。介电常数在居里点以上服从居里-外斯定律。

锆酸铅(PbZrO_3)是有名的钙钛矿结构反铁电体,其居里点为 232°C 。在居里点以上锆酸铅为立方钙钛矿结构。低于居里点时,晶体转变为正交结构,相邻立方晶胞中的铅离子沿着 $[110]$ 面对角线方向成列地反向位移,形成反铁电状态。图 6-33 为 PbZrO_3 晶胞中 Pb^{2+} 离子位移方向以及立方晶胞与正交晶胞之间的关系。图 6-34 为 PbZrO_3 的介电常数与温度的关系。

反铁电体中,偶极的反向有序排列,从能量方面来看与铁电体中所有偶极同向有序排列状态很相近。偶极之间的相互作用是长程的。设在直角坐标的原点上有一偶极子 μ_1 ,它在离原点 r 处形成的电场 E 为

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3\mu_1 \cdot r}{r^5} \cdot r - \frac{\mu_1}{r^3} \right) \quad (6-91)$$

如果偶极子 μ_1 沿着 z 轴方向,则在 zx 平面内各点处的电场 E 的相对值及其方向如图 6-35(a)所示。如果在 r 处置以另一偶极子 μ_2 ,则两个偶极子之间的相互作用能是第二个偶极子从无限远移到 r 处所需的功

$$W = -E \cdot \mu_2 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3}{r^5} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) + \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6-92)$$

显然,当 μ_1 和 μ_2 和 r 方向都相同时,(图 6-35(b)),这一能量有最小值

$$W_{11} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6-93)$$

如果这两个偶极反平行,则能量最大

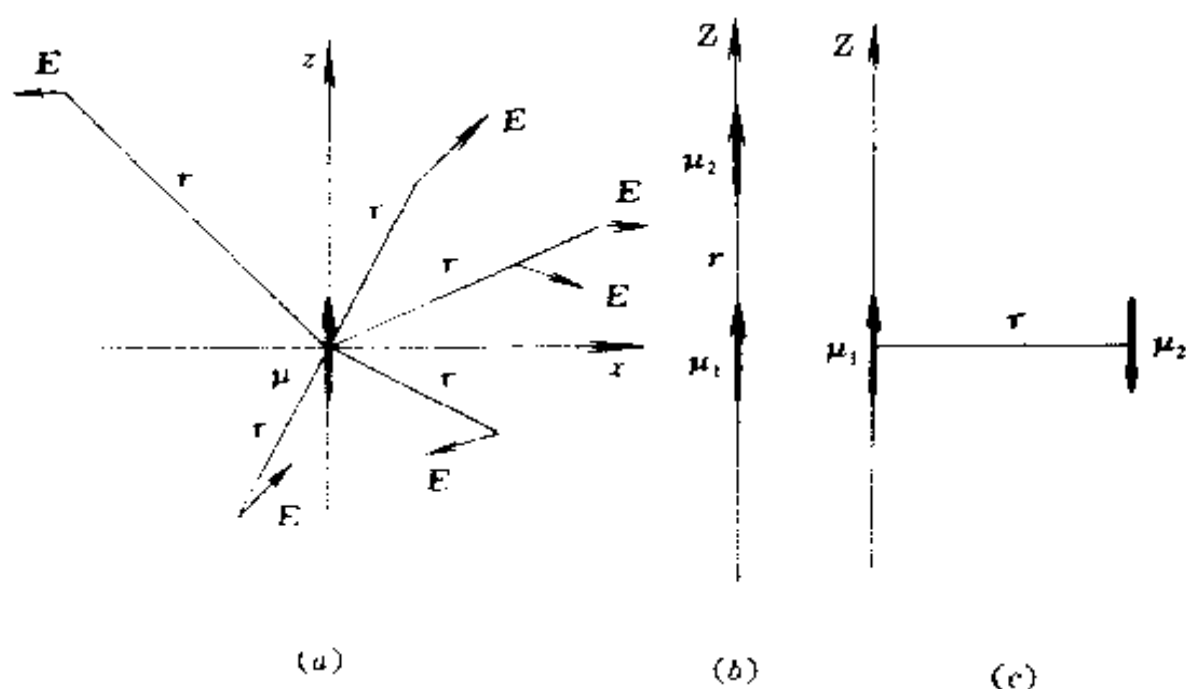


图 6-35 反铁电体中的偶极子的排布示意
(a)点偶极子的电场;(b)平行偶极子;(c)反平行偶极子

$$W_{||} = \frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6-94)$$

但是,如果二个偶极 μ_1 和 μ_2 垂直于 r 时(6-35(c)),则当两个偶极相互平行时能量最大:

$$W_{\perp} = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6-95)$$

而 μ_1 和 μ_2 反平行时,能量为最小

$$W_{\perp} = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (6-96)$$

因此,对两个孤立的偶极子而言,当它们平行于 r 时,两偶极子的平行排列是稳定的;而当两者垂直于 r 时,则偶极子的反平行排列才是稳定的。

晶格的情况与孤立点偶极子不同,必须计及三维晶格中多偶极子之间的相互作用能。对简立方晶格进行的计算结果表

明,图 6-36 中反平行排列状态 A ,在所有可能的排列方式中,静电相互作用能最低。这时,反平行偶极子晶格 A 的单位晶胞就不再是原来的简立方了。在垂直于偶极子的轴向,晶格周期增加了一倍,因此形成超晶格结构。这种超晶格结构可以看成由两个子晶格套构而成。每一个子晶格中偶极子是平行排列的,但两个子晶格则作反向排列。因此图 6-36 中的 A 状态称为反极性晶体,而 P 状态则称为极性晶体。

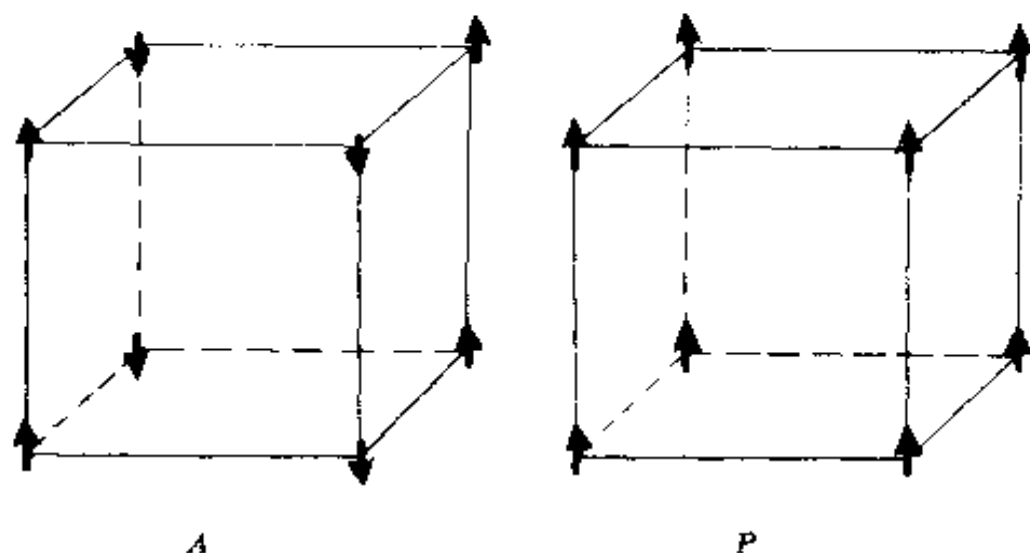


图 6-36 简立方晶格中偶极的反平行排列
 A 和平行排列 P

基特尔(Kittel)曾经从晶体的有效电场出发,一般地考察了晶格中偶极的不同配置状态。设晶体有两个子晶格 a 和 b ,在晶位 a 和 b 上的离子发生反向或同向位移,因此晶体的总极化强度 P 为两个子晶格极化强度 P_a 和 P_b 之和。作用在晶位 a 和 b 上的有效电场 E_a 和 E_b 可表示为

$$E_a = E + S_1 P_a - S_2 P_b \quad (6-97a)$$

$$E_b = E + S_1 P_b - S_2 P_a \quad (6-97b)$$

其中 E 为宏观平均电场, S_1 和 S_2 为结构系数, 对于反铁电体, S_1 和 S_2 应为正值。然而对于 a 和 b 两个子晶格本身而言, 由于它们的结构是完全相同的, 因此应有

$$E_a = \gamma P_a \quad (6-98a)$$

$$E_b = \gamma P_b \quad (6-98b)$$

将式(6-98)代入式(6-97)可得

$$(\gamma - S_1)P_a + S_2P_b = E \quad (6-99a)$$

$$S_2P_a + (\gamma - S_1)P_b = E \quad (6-99b)$$

当外场 $E=0$ 时, 式(6-99)中 P_a 和 P_b 具有非零解的条件为

$$\begin{vmatrix} \gamma - S_1 & S_2 \\ S_2 & \gamma - S_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (6-100)$$

因此, 使 P_a 和 P_b 有非零解的 γ 值为

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= S_1 - S_2 \\ \gamma_2 &= S_1 + S_2 \end{aligned} \quad (6-101)$$

由式(6-99)可得

$$\frac{P_a}{P_b} = -\frac{S_2}{\gamma - S_1} \quad (6-102)$$

将 γ 值的两个根代入可得, 当

$$\gamma = \gamma_1 \text{ 时, } P_a = P_b$$

$$\gamma = \gamma_2 \text{ 时, } P_a = -P_b$$

显然, 当 $\gamma = \gamma_1$ 时, 两个子晶格在相同方向上产生自发极化, 相当于极性晶体的情况。而当 $\gamma = \gamma_2$ 时, 两个子晶格在反方向上产生自发极化, 相当于反极性晶体的情况。由式(6-97)可得

$$(\gamma - S_1 + S_2)(P_a + P_b) = 2E$$

因此, 晶体的介电常数 ϵ 为

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{P_1 + P_2}{E} = \epsilon_0 + \frac{2}{\gamma - S_1 + S_2} \quad (6-103)$$

对于铁电体,在居里点处 $\gamma \rightarrow \gamma_1, \epsilon \rightarrow \infty$; 对于反铁电体,在居里点处 $\gamma \rightarrow \gamma_2, \epsilon = \epsilon_0 + 1/S_2$ 。

对于极性晶体,如果同向排列的偶极之间的相互作用很强,那么这种偶极配置方式是刚性的。偶极的方向很难因温度、电场、应力等外来因素所改变,这就是热释电晶体。当同向排列的偶极之间的相互作用不太强,刚好能够保持这种极性配置状态时,偶极的同向排列很容易受外部影响,特别是受电场的影响而改变方向,也会受温度的影响而摆脱有序,这就是铁电体。对于铁电体而言,极性状态和非极性状态的自由能很接近。

同样,对于反极性晶体,反向排列的偶极之间也可能因相互作用强烈而形成稳定的刚性配置。这种状态并不显示出特殊的介电性能,因此不很重要。但当反向排列的偶极间的相互作用较弱时,这种反平行排列的状态便可受外界温度、电场、应力等作用而发生变化。反铁电体便是自由能与极性晶体相近的反极性晶体。因此,在外电场作用下,偶极子的反平行排列便有可能被外场转变为平行排列,并同时发生结构上的变化。由于这种反铁电-铁电相变是在电场作用下发生的,因此称为电诱相变。例如 PbZrO_3 在足够强的外电场作用下(例如 $2 \times 10^5 \text{V/m}$)时,由正交反铁电相转变为三方铁电相,这时可以观察到反铁电体的双电滞回线。图 6-37 表示 PbZrO_3 的反铁电-铁电相变的临界电场与温度的关系以及相应的双电滞回线。

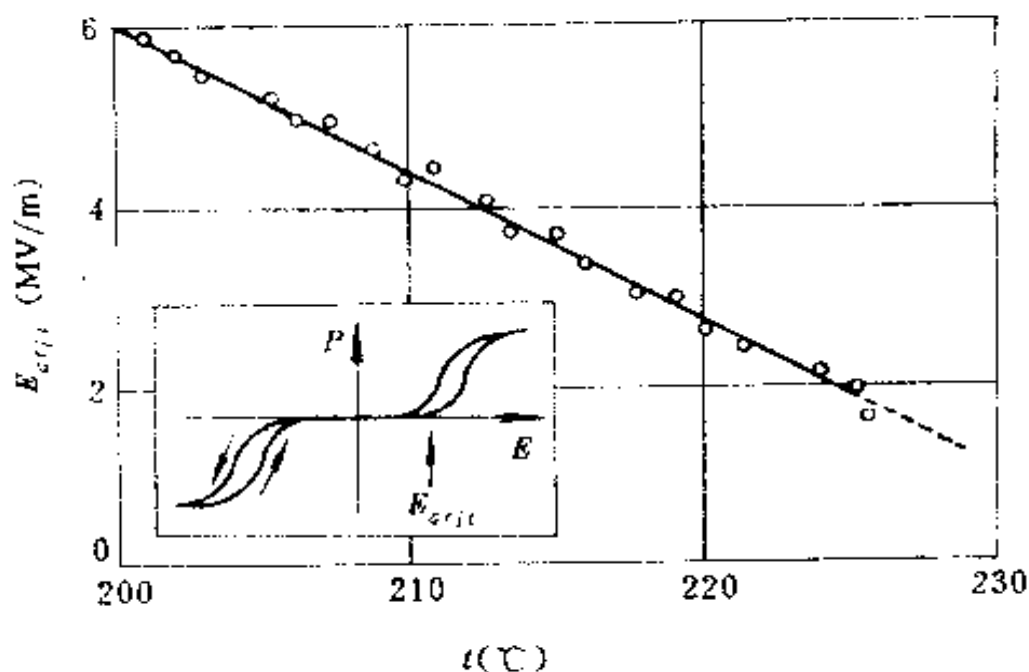


图 6-37 PbZrO_3 的反铁电-铁电相变临界
电场与温度的关系

反铁电体的电诱相变可以用作高压、高功率贮能电容器，因此受到广泛的重视和研究。现今已发现 40 多种反铁电材料。

习 题

- 6-1. 某一晶体圆片，其两面涂有电极，两电极与一电流表相串联。热脉冲辐照其上，发现有电流从电流表流过，能否判定这一晶体为热释电晶体。
- 6-2. 什么是铁电体？铁电体中电畴结构受什么因素制约？

- 6-3. 图 6-8 为铁电体的典型电滞回线,指出铁电体的自发极化强度、剩余极化强度和矫顽电场强度,并说明当测试频率变化时,上述三个量将如何变化。
- 6-4. 室温下将铁电四方 BaTiO_3 陶瓷极化,求饱和极化强度与 BaTiO_3 晶体自发极化强度的关系。
- 6-5. 什么是铁电体的陈化? 分析铁电体陈化的原因。
- 6-6. 说明不同类型的铁电体,在居里温度前后自发极化强度随温度的变化关系。
- 6-7. 什么是反铁电体?
- 6-8. 举出几种典型的铁电体、反铁电体材料。
- 6-9. 在外电场作用下,铁电体的相变特征将发生什么变化。

主要参考书目

- [1] Mitsui, T., Tatsuzaki, I., Nakamura, E.; *An Introduction To Physics of Ferroelectrics*, London, Gordon and Breace Science Publishers, 1976
- [2] Burfoot, J. C. Taylor, G. W.; *Polar Dielectrics And Their Applications*, Berkeley and Los-Angeles, University of California Press, 1979
- [3] Lines, M. E., Glass, A. M.; *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford, Oxford University Press, 1977
- [4] Jona, F., Shirane, G.; *Ferroelectric Crystals*, Oxford, Pergamon Press, 1962
- [5] Kanzig, W.; *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, New york ,

Academic Press, 1957

- [6] Megaw, H. D. ; *Ferroelectricity in Crystals*, London, Methuen & Co. Ltd. , 1957
- [7] Franklin, A. D. ; *Ferroelectricity of Barium Titanate Single Crystals*, Progress in Dielectrics, V. 1, London Heywood & Co Ltd. , 1959
- [8] Merz, W. J. ; *Ferroelectricity*, Progress in Dielectrics, V. 4. Heywood & Co. Ltd. , 1962
- [9] 孙慷、张福学:《压电学》,北京,国防工业出版社,1984
- [10] 熊谷三郎,藤本三治:《强誘電体とその応用》,東京,朝倉書店,1961

第七章 电介质的光学性质

§ 7.1 折射率与双折射

1. 折射率

大部分电介质的禁带宽度在 5eV 以上,因此在可见光与近可见光的频段,即 400-800nm 范围内是透明的。透明物体的折射率 n 等于光在真空中的速度 c 与光在媒质中的速度 v 之比

$$n = c/v \quad (7-1)$$

其中 $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$, $v = 1/\sqrt{\epsilon\mu}$, ϵ_0 和 ϵ 以及 μ_0 和 μ 分别是真空和媒质的介电常数和导磁率。对于非磁性媒质, $\mu = \mu_0$ 。因此

$$n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0} = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{\epsilon_{\infty}} \quad (7-2)$$

其中 ϵ_r 为媒质在光频下的相对介电常数。物体的折射率主要取决于媒质中原子的极化率及其堆积密度。紧密堆积的高极化率基团将会导致高的极化率。许多电介质晶体的折射率很高,见表 7-1 所示。

2. 色散现象

晶体的折射率与光的频率(波长)有关,这就是色散现象。光是一种电磁波,为了讨论电磁波对介质的作用,首先必须了

表 7-1 一些晶体的折射率

名称	化学式	折射率 n (平均值)
氟化锂	LiF	1.392
氟化钠	NaF	1.326
氟化钙	CaF ₂	1.434
刚 玉	Al ₂ O ₃	1.76
方镁石	MgO	1.74
石 英	SiO ₂	1.55
尖晶石	MgAl ₂ O ₄	1.72
锆英石	ZrSiO ₄	1.95
钾长石	KAlSi ₃ O ₈	1.525
金红石	TiO ₂	2.71
硫化铅	PbS	3.912
碘硫化锑	SbSI	>4(// c 轴)

解电磁波对电子、离子的作用。由于电子的质量比原子核的质量小得多,因此,可以近似地把原子核看成是固定不动的。此外,又由于电子运动的速度比光速小得多,所以电磁波对原子的主要作用表现为电磁波的电场 E 对原子中电子的作用。为了找出极化率和折射率与电磁波的频率关系,就需要找出电子在电场作用下的位移 x 与频率的关系。这是一个复杂的量子力学问题。但是用经典力学的方法,把电子在电场力作用下的运动看成是受迫简谐振动,也可以得出相似的结论。§ 2.10

详细讨论了这一类受迫简谐振动方程的解,并且求得了折射率 n 的频率关系

$$n(\omega) = 1 + \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2-258)$$

由式可见,当 $\omega < \omega_0$ 时, $n(\omega)$ 随着频率的增加而增加,如图 2-32 所示,这就是色散现象。对于大部分透明物体,紫光下的折射率要比红光下高百分之几。当然,实际电介质材料的色散现象要复杂得多,这是因为实际材料中引起色散现象的外层电子有很多种,其固有振动频率 ω_0 并不相同。

当外场频率 ω 远小于固有振动频率 ω_0 时, $\omega \ll \omega_0$, 式(2-58)可以简化为

$$n \simeq 1 + \frac{n_0}{2\epsilon_0} \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (2-259)$$

当外场频率接近固有振动频率 ω_0 时,电子的振动幅度很大,以至最后摆脱了原子实的束缚,从满带进入导带,发生跃迁。据此,温普尔(Wemple)指出,氧化物的折射率与其禁带的宽度 E_g 有关

$$n \simeq \sqrt{1 + 15/E_g} \quad (7-3)$$

其中 E_g 的单位为 eV。许多光电子学材料希望有高的折射率。从这一角度来看,禁带宽度小的半导体材料较易满足对折射率的要求。

3. 双折射与光率体

晶体的折射率 n 是各向异性的,并可用光率体来形象地表示。根据麦克斯韦(Maxwell)方程可以证明,对应于同一个波前法线方向有二个面偏振的波在晶体中传播。这两个波的传播速度 v 不同,因此可以把这两个波的 c/v 值称为它们各自

的折射率,这一现象就被称为双折射。双折射是用这两个波的折射率之差 δn 来表示的。

光率体是一个椭球,表示沿电位移 D 矢量振动方向上的折射率在空间的分布。由光率体中心向其表面作一径向矢量代表电位移的振动方向,而这一径向矢量的长度就代表了波的振动方向平行于该矢量时的折射率。如果 x_1 、 x_2 和 x_3 轴是晶体的介电常数张量的主轴,则光率体可由下式表示:

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad (7-4)$$

式中 $n_1 = \sqrt{\epsilon_{r1}}$ 、 $n_2 = \sqrt{\epsilon_{r2}}$ 、 $n_3 = \sqrt{\epsilon_{r3}}$, ϵ_{r1} 、 ϵ_{r2} 、 ϵ_{r3} 是晶体沿主轴方向的介电常数。

光率体有以下重要特征(如图 7-1 所示),通过光率体的中心沿任一方向作一直线 OP ,则垂直于 OP 的平面与光率体的切面是一椭圆,波前垂直于

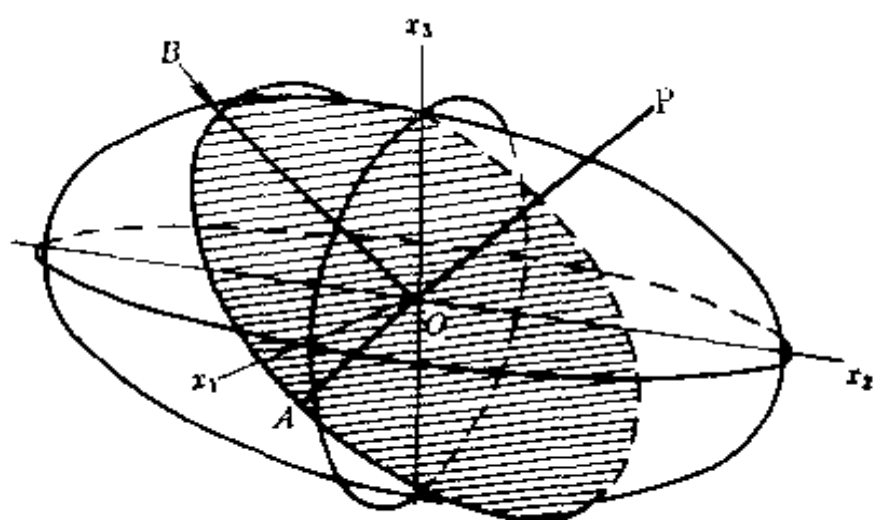


图 7-1 晶体的光率体

OP ,同时在晶体中传播的两个波的折射率就分别等于这一椭圆的两个半轴长度: $n_A = OA$, $n_B = OB$ 。折射率为 n_A 的平面偏振波的电位移矢量 D 沿着 OA 方向振动,同样折射率为 n_B 的平面偏振波的电位移矢量平行于 OB 方向振动。这时,双折

射 $\delta n = n_B - n_A$ 。

波前法线方向为 x_1 的两个可能的波的折射率分别为 n_2 和 n_3 ，这两个波的 D 矢量则分别平行于 x_2 和 x_3 。同样波前法线方向为 x_2 的两个波的折射率为 n_1 和 n_3 ， D 矢量平行于 x_1 和 x_3 。波前法线方向为 x_3 的两个波的折射率则为 n_1 和 n_2 。因此， n_1 、 n_2 和 n_3 被称为**主折射率**。应该指出，折射率本身并不是一个张量，尽管其各向异性可由介电常数张量来描述。

有时光率体可由下式来表示：

$$B_1 x_1^2 + B_2 x_2^2 + B_3 x_3^2 = 1 \quad (7-5)$$

式中 $B_1 = 1/n_1^2$ ， $B_2 = 1/n_2^2$ ， $B_3 = 1/n_3^2$ 。 B 称为**介质隔离率**。

晶体的对称性对光率体的形状有很大的影响。在这里诺埃曼 (Neumann) 原理仍然起作用。在一般情况下，光率体是一个三轴均不相等的椭球。当晶体存在着对称性时，光率体的形状和取向将受晶体对称性的制约。

立方晶体含有四个三次对称轴，这就把椭球体变成了圆球。由于所有中心切面均为圆，沿所有振动方向的折射率均相等，因此立方晶体是光学各向同性的，没有双折射特性。

对于六方、四方、三方晶体，平行于 c 轴的六次、四次和三次旋转对称轴使得三轴均不相等的椭球变为绕 c 轴的旋转椭球体。当以 x_3 作为旋转轴时，光率体的方程为

$$\frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{x_2^2}{n_o^2} + \frac{x_3^2}{n_e^2} = 1 \quad (7-6)$$

这时垂直于 c 轴的中心切面为一圆，并且也只有这一中心切面才是圆，其半径是 n_o 。因此，当波前的法线方向沿着主轴 c 方向时，晶体没有双折射，主轴 c 轴便被称为**光轴**，晶体便是单轴的。 n_o 和 n_e 分别称为**寻常光**和**异常光**折射率。当 $n_e =$

$n_0 > 0$ 时称为正光率体晶体；当 $n_e - n_0 < 0$ 时，则被称为负光率体晶体。

其余三个晶系，正交、单斜和三斜晶体的光率体则为三轴不等的椭球。可以证明，在三轴椭球中有两个中心切面为圆，如图 7-2 所示。因此，在这两个圆切面的法线方向上，不存在双折射。这两个方向被称为光轴，相应的晶体则称为双轴晶体。有趣的是，钛酸钡晶体在正交相时的光率体为三轴椭球，四方相时为旋转椭球，立方相时为圆球。

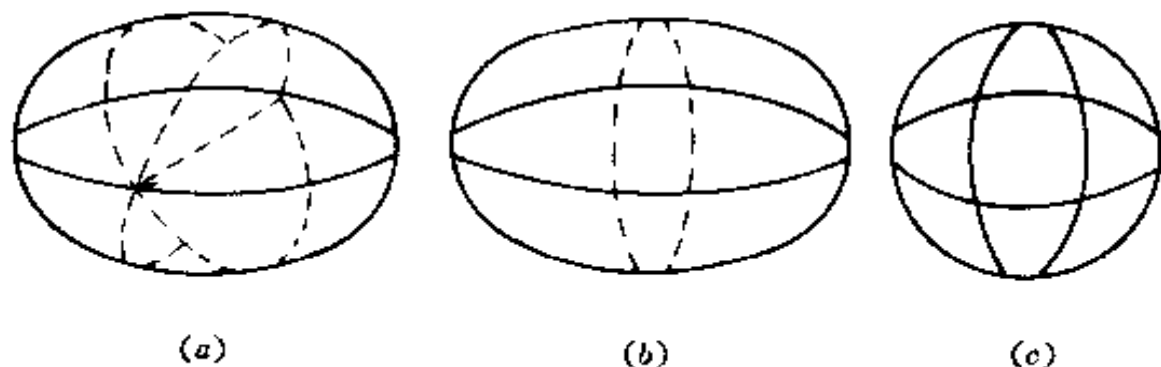


图 7-2 正交、单斜和三斜晶体的光率体
(a) 双轴晶体；(b) 单轴晶体；
(c) 均质体的光率体

§ 7.2 热光效应

温度发生变化时，晶体的光学参数：折射率 n 和双折射 Δn 均发生很大的变化。通常最强烈的热光效应出现在相变附近，例如由铁电相转变为非铁电相。光学性质随温度的强烈变化常常只发生在某一特定的温度范围内，并且双折射的变化常

比折射率的变化明显。

有些材料中热光效应是由于温度引起的光率体半轴长度的变化,而有些材料则是由于光率体轴的旋转。

§ 7.3 电光效应

外加电场所造成的晶体折射率的变化称为电光效应。一般情况下,电场 E_0 对晶体折射率的影响可用一个幂级数表示:

$$n = n^0 + aE_0 + bE_0^2 + \dots \quad (7-7)$$

式中 n^0 是外电场 $E_0=0$ 时晶体的折射率, a 和 b 是常数。上式中,由电场的一次线性项 aE_0 造成的折射率的变化称为一次电光效应、线性电光效应或普克尔(Pockels)效应。由电场的二次平方项 bE_0^2 造成的折射率的变化称为二次电光效应或克尔(Kerr)效应。一次电光效应也象压电效应一样,只能出现在不具有对称中心的晶体中。这是因为,若晶体中存在对称中心,当外电场方向反向时,晶体的物理性质应该保持不变,由式(7-7)应有

$$n^0 + aE_0 + bE_0^2 + \dots = n^0 - aE_0 + bE_0^2 \dots$$

因此,式(7-7)中系数 a 以及所有电场 E_0 的奇次项系数均为零。这样,具有对称中心的晶体没有一次及其它奇次电光效应,只能有二次及其它偶次电光效应。二次电光效应存在于任何物体中。

电场对晶体折射率的影响从数值上看不很大,但是利用晶体的双折射效应,可以用光学干涉仪非常精确地测定折射率发生的变化。两个互相垂直的面偏振光的折射率即使相差

百万分之一也可以很容易地测量出来。

如前所述,晶体的折射率是各向异性的,并可用光率体来表示。一般情况下,光率体可写成

$$B_{ij}x_ix_j = 1 \quad (7-8)$$

这样,电场造成的微小变化表现为光率体的形状、大小和取向的变化。这种变化用上式中常数 B_{ij} 的微小变化来表示非常方便。如果略去电场的高次项,则电场引起的常数变化 ΔB_{ij} 为

$$\Delta B_{ij} = r_{ijk}E_k + h_{ijkl}E_kE_l \quad (7-9a)$$

式中 r_{ijk} 是三阶张量。其分量描述的是一次线性的电光效应,称为一次电光常数或普克尔常数, r_{ijk} 的量纲是 m/V 。 h_{ijkl} 是四阶张量,其分量描述的是二次电光效应,称为二次电光常数, h_{ijkl} 的量纲是 m^2/V^2 。二次电光效应常常用极化强度 P 来表示更方便,即

$$\Delta B_{ij} = r_{ijk}E_k + g_{ijkl}P_kP_l \quad (7-9b)$$

式中 g_{ijkl} 也是二次电光常数或克尔常数,它的量纲为 m^4/C^2 。

普克尔常数 r_{ijk} 为三阶张量,共有 27 个分量。但是由于常数 $B_{ij} = B_{ji}$,这就使得 $r_{ijk} = r_{jki}$ 。这一关系将使 r_{ijk} 的 27 个常数中只有 18 个是独立的。如果对常数 B_{ij} 的角标进行缩减

$$\begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{31} \\ B_{12} & B_{22} & B_{23} \\ B_{13} & B_{23} & B_{33} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} B_1 & B_6 & B_5 \\ B_6 & B_2 & B_4 \\ B_5 & B_4 & B_3 \end{bmatrix} \quad (7-10)$$

则可将普克尔效应表示为

$$\Delta B_\lambda = r_{\lambda j}E_j \quad (\lambda = 1, 2, 3, \dots, 6; j = 1, 2, 3)$$

其矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \\ \Delta B_3 \\ \Delta B_4 \\ \Delta B_5 \\ \Delta B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} \quad (7-11)$$

晶体的对称性对普克尔常数 r_{ij} 的影响类似于对压电常数 d_{ij} 的影响。各种点群 r_{ij} 矩阵的形式与 d_{ij} 矩阵的形式相类似,读者可查阅有关晶体物理的参考书籍。

克尔系数 $g_{ij\mu}$ 为四阶张量,共有 81 个分量。但是由于常数 $B_{ij} = B_{ji}$, $P_i P_i = P_i P_i$,这就使得 $g_{ij\mu}$ 的 81 个常数中只有 36 个是独立的。如果对常数 B_{ij} 的角标按式(7-10)进行缩减,并用 $P_1^2 = P_1 P_1$, $P_2^2 = P_2 P_2$, $P_3^2 = P_3 P_3$, $P_4^2 = P_1 P_2$, $P_5^2 = P_1 P_3$, $P_6^2 = P_2 P_3$,则可将克尔效应表示为

$$\Delta B_\lambda = g_{\lambda\mu} P_\mu^2 \quad (\lambda = 1, 2, \dots, 6; \mu = 1, 2, \dots, 6) \quad (7-12a)$$

其矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \\ \Delta B_3 \\ \Delta B_4 \\ \Delta B_5 \\ \Delta B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & g_{14} & g_{15} & g_{16} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & g_{24} & g_{25} & g_{26} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & g_{34} & g_{35} & g_{36} \\ g_{41} & g_{42} & g_{43} & g_{44} & g_{45} & g_{46} \\ g_{51} & g_{52} & g_{53} & g_{54} & g_{55} & g_{56} \\ g_{61} & g_{62} & g_{63} & g_{64} & g_{65} & g_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^2 \\ P_2^2 \\ P_3^2 \\ P_4^2 \\ P_5^2 \\ P_6^2 \end{bmatrix} \quad (7-12b)$$

晶体的对称性对克尔常数 $g_{ij\mu}$ 的影响与弹性常数和电致伸缩常数的情况相似。各点群 $g_{ij\mu}$ 的矩阵形式可查阅有关参考书籍。事实上,许多实用的二次电光晶体属于立方钙钛矿型晶体

($m3m$)点群,其非零独立分量只有 $g_{11}=g_{22}=g_{33}$, $g_{12}=g_{13}=g_{23}$ 和 $g_{44}=g_{55}=g_{66}$ 。

与电光效应有关的另一个常用的参数称为半波电压即 $U_{\lambda/2}$ 。半波电压是晶体用于电光调制、偏转、显示等器件时的一个重要参数。当一束激光通过晶体时,外加偏置电压将使通过晶体的两种光(寻常光和异常光)的折射率发生变化,从而改变这两种光的相位差。显然相位差取决于所加的偏置电场强度 E 和晶体在通光方向上的厚度 l 。使电光晶体寻常光和异常光的相位差半波(π 弧度)所需的电场和厚度的乘积(El)称为半波电压。显然半波电压越低,则晶体的电光灵敏度越高。半波电压常用于评价和比较各种电光晶体的品质。

§ 7.4 弹光效应

弹性应变将使许多铁电和非铁电晶体的折射率发生变化。这种现象被称为弹光效应(Elasto-Optic effect)或压光效应(Piezo-Optic effect)。如果晶体弹性应变是由晶体内部通过压电效应产生的,或从外部施加在晶体上的声波造成的,则这一现象常被称作声光效应(Acousto-Optic effect)。

如果沿着晶体的主轴方向施加单轴应力 X ,且光波的电位移矢量也沿着晶体的主轴方向,则折射率与应力的关系也可用一个幂级数表示

$$n = n^0 + a' X + b' X^2 + \dots \quad (7-13)$$

式中 n^0 是应力 $X=0$ 时的折射率。应力的情况与电场的情况不同,对于具有对称中心的晶体,电场反向时,晶体内部离子间的相对位置没有什么变化,晶体的折射率不发生变化,但应

力反向,即从张应力变成压应力时,晶体内部离子的相对位置不同。从而使晶体的折射率发生变化。这样具有对称中心的晶体,虽然没有一次电光效应,却会产生一次弹光效应。事实上,即使象玻璃、聚合物等各向同性的物体也会具有一次弹光效应。

一般来看,应力造成折射率的微小变化,同样可用光率体的形状、大小和取向的变化来描述,即用式(7-8)中光率体解析式中的常数 B_{ij} 的变化来描述。如果略去应力的高阶项,则应力 X 所引起的常数变化 ΔB_{ij} 为

$$\Delta B_{ij} = \pi_{ijkl} X_k \quad (7-14)$$

式中 π_{ijkl} 是四阶张量,其分量描述的是弹光效应,称为弹光常数。 π_{ijkl} 的量纲是 m^2/N 。有时弹光效应可以用应变 x_k 来表示,这时

$$\Delta B_{ij} = p_{ijkl} x_k \quad (7-15)$$

显然

$$\pi_{ijkl} = p_{ijrs} S_{rskl}$$

$$p_{ijkl} = \pi_{ijrs} C_{rskl}$$

弹光常数 π_{ijkl} , p_{ijkl} 是四阶张量,共有 81 个分量。但是由于 $B_{ij} = B_{ji}$, $x_k = x_k$, 因此只有 36 个分量是独立的。若 B_{ij} 的角标按式(7-10)进行缩减, x_k 的角标按第五章的方式缩减,则 π_{ijkl} 可以表示为

$$\Delta B_\lambda = \pi_{\lambda\mu} x_\mu \quad (\lambda, \mu = 1, 2, \dots, 6) \quad (7-16)$$

其矩阵形式为

$$\begin{bmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \\ \Delta B_3 \\ \Delta B_4 \\ \Delta B_5 \\ \Delta B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{13} & \pi_{14} & \pi_{15} & \pi_{16} \\ \pi_{21} & \pi_{22} & \pi_{23} & \pi_{24} & \pi_{25} & \pi_{26} \\ \pi_{31} & \pi_{32} & \pi_{33} & \pi_{34} & \pi_{35} & \pi_{36} \\ \pi_{41} & \pi_{42} & \pi_{43} & \pi_{44} & \pi_{45} & \pi_{46} \\ \pi_{51} & \pi_{52} & \pi_{53} & \pi_{54} & \pi_{55} & \pi_{56} \\ \pi_{61} & \pi_{62} & \pi_{63} & \pi_{64} & \pi_{65} & \pi_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{bmatrix}$$

(7-17)

晶体的对称性对弹光常数 π_{ij} 的影响与弹性常数的情况相似，可查阅有关参考书籍。

弹光效应最重要的应用是进行光调制和光偏转。当弹光晶体中激发起高频弹性正弦波时，通过晶体的光束将发生衍射。在各种类型的衍射中，布拉格衍射最有利用价值。这是因为在一级布拉格衍射光束中集中了大部分的衍射能量。

§ 7.5 非线性光学效应

透明介质材料在一般光线的作用下，折射率与光强无关。光是一种电磁波，普通光的电场强度约为 10^3V/m 。若光强很高，例如采用高功率激光，其电场强度可达 $10^6—10^8 \text{V/m}$ 以上，则某些材料的折射率便不再是常数了。材料中的束缚电子在激光的高电场强度作用下，将产生很大的非线性，材料的极化强度 P 不再与电场强度 E 成正比，而要用 E 的幂级数来表示：

$$P_i = \eta_{ij} E_j + \eta_{ijk} E_j E_k + \eta_{ijkl} E_j E_k E_l \quad (7-18)$$

式中 η_{ij} 是二阶张量，表示正常的线性极化率； η_{ijk} 是三阶张量，代表二阶非线性效应； η_{ijkl} 是四阶张量，表示三阶非线性效应。

目前以式(7-18)中的第二项为代表的二阶非线性效应是研究得较透彻、应用也比较广泛的非线性效应。因此这里只讨论二阶非线性效应。

在一般情况下,可认为电场 E_j 和 E_k 有不同的幅值和频率, $E_j = E_1 \cos \omega_1 t$, $E_k = E_2 \cos \omega_2 t$, 则二阶非线性效应可表示为

$$P_i = \eta_{ijk} E_1 \cos \omega_1 t \cdot E_2 \cos \omega_2 t \quad (7-19)$$

对上式作进一步变换可得

$$P_i = \frac{\eta_{ijk}}{2} E_1 E_2 [\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (7-19a)$$

在实际应用方面比较重要的一种情况是

$$E_1 = E_2, \quad \omega_1 = \omega_2 \quad \text{这时:}$$

$$P_i = \frac{\eta_{ijk}}{2} E_1^2 [1 + \cos 2\omega_1 t] \quad (7-19b)$$

式中第一项相当于由光学非线性效应产生的恒定极化分量,可称为光整流;第二项就是通过二阶光学非线性效应产生的二次谐波分量(SHG)。由于二阶光学非线性常数 η_{ijk} 很小,因此,只有在非常强的高能激光激发下才能观察到明显的二次谐波的产生。

非线性光学常数 η_{ijk} 是一个三阶张量,因此,也象压电常数一样,只有非中心对称的晶体才能出现非线性光学效应。晶体对称性对 η_{ijk} 所产生的制约也象对压电常数 d_{ijk} 的情况相似。对于实用的非线性光学材料,除了对称性方面的要求外,材料应透明,能够较为方便地制备大块晶体,晶体应有高的双折射并且在高能激光作用下不致发生光损伤。此外,还有一个很重要的条件,为了能够有效地获得二次谐波,晶体应能实现

相位匹配。

为了获得最高的二次谐波转换效率,要求基频光和倍频光在晶体中的传播速率相同,即晶体在 ω 和 2ω 下的折射率相等,否则基频光在晶体中传播时,沿途所诱发出的倍频光将因相位不同发生干涉作用而削弱,甚至抵消。然而由于晶体中的色散效应,这一条件在一些材料中很难得到满足。通常倍频光的传播速度低于基频光的传播速度,或倍频光的折射率 $n_{2\omega}$ 大于基频光的折射率 n_{ω} 。由于色散造成的这一问题可利用晶体的双折射加以补偿。

对于负光率体材料,可旋转晶体的取向,使得输入的基频光对应于寻常光束,而输出的倍频光对应异常光束。而对于正光率体材料则刚好相反,应使输入的基频光对应于异常光束,而输出的倍频光对应于寻常光束。这样就可利用寻常光和异常光折射率的不同,补偿了色散所造成的折射率变化。对于有些双折射材料,有时还需加热来获得基频光和倍频光之间精确的相位匹配条件。外加直流电场和机械应力是另外两种获得相位匹配的方法。

相位匹配在非线性光学中是一个十分重要而又复杂的问题。有的非线性光学晶体,如钽酸锂(LiTaO_3)具有较大的二阶非线性光学常数,但却因为难于实现相位匹配条件而得不到应用。

值得指出的是,许多有希望的非线性光学材料都是铁电体。这是由于这类材料双折射的特点及双折射受温度影响强烈的缘故。进一步讨论非线性光学晶体的相位匹配条件已超出了本书范围,读者如有需要可参阅有关专著。

习 题

- 7-1. 试证明折射率 n 并非张量, 而 n^2 为张量。
- 7-2. 根据表 7-1 所给折射率, 估算金红石、石英、刚玉晶体的禁带宽度。
- 7-3. 什么是色散现象?
- 7-4. 根据公式(7-3)估算, 若需用于 400nm—800nm 范围的光电材料, 其禁带宽度有何限制。
- 7-5. 何为光率体?
- 7-6. 有几种晶体的介电常数张量为

$$(a) \begin{bmatrix} 200 \\ 020 \\ 002 \end{bmatrix} \quad (b) \begin{bmatrix} 310 \\ 130 \\ 004 \end{bmatrix} \quad (c) \begin{bmatrix} 310 \\ 130 \\ 003 \end{bmatrix} \quad (d) \begin{bmatrix} 311 \\ 131 \\ 113 \end{bmatrix}$$

指出分别可能所属的晶系, 问哪种晶体的介电常数主轴及光轴与波长有关?

- 7-7. 何为普克尔效应、克尔效应? 分别出现在何种晶体中?
- 7-8. 证明: 对于闪锌矿型晶体(点群为 $\bar{4}3m$), 线性电光张量 γ_{ijk} 只有一个独立元素。若沿晶体 $[100]$, $[111]$, $[110]$ 方向分别施加电场 E , 试求介电常数张量的主轴及其值, 并求出施加 E 后的光轴。
- 7-9. 设计一实验, 用来测量晶体的半波电压。
- 7-10. 何为弹光效应、声光效应?
- 7-11. 试论证: 凡是电致伸缩系数较大的透明介质, 也必定具有较大的弹光效应。
- 7-12. 在非线性光学中, 相应匹配非常重要。通常获得相位匹

配的方法是什么？运用了晶体的什么物理性质？

主要参考书目

- [1] Nye, J. F. : *Physical Properties of Crystals*, 8th ed. , Oxford, Oxford University Press, 1979
- [2] Wahlstrom, E. E. : *Optical Crystallography*, 4th ed. , New York, John Wiley and Sons, Inc. 1969
- [3] Burfoot, J. C. , Taylor, G. W. : *Polar Dielectrics and their Applications*, Berkeley, University of California Press, 1979
- [4] Kaminow, I. P. : *An Introduction to Electro-optic Devices*, New York, Academic Press, 1974
- [5] [日]小川智哉:《应用晶体物理学》,崔承甲译,北京,科学出版社,1985
- [6] F. T. 阿雷克, E. O. 舒尔茨-杜波依斯:《非线性光学和材料》,《激光手册》翻译组译,北京,科学出版社,1978