

# 目 录

## 绪 论

### 第一章 恒定电场中电介质的极化.....( 1 )

§1-1 静电学基本定律.....	( 1 )
1.1.1 一组电荷的作用力、电场和电势.....	( 1 )
1.1.2 高斯定理与两个平行极板间的电场.....	( 3 )
§1-2 介电常数和介质极化.....	( 6 )
1.2.1 介电常数.....	( 6 )
1.2.2 电极化强度.....	( 7 )
1.2.3 极化的微观描述.....	( 12 )
§1-3 有效电场.....	( 15 )
§1-4 克劳修斯-莫索纳方程.....	( 20 )
§1-5 极性液体介质的有效电场.....	( 29 )
§1-6 电子位移极化.....	( 40 )
1.6.1 具有一个点状核的球状负电壳体模型.....	( 40 )
1.6.2 圆周轨道模型.....	( 42 )
§1-7 离子位移极化.....	( 46 )
§1-8 转向极化.....	( 55 )
§1-9 热离子极化(离子松弛极化).....	( 62 )
§1-10 空间电荷极化.....	( 69 )

### 第二章 恒定电场中电介质的电导.....( 73 )

§2-1 电介质电导总论.....	( 73 )
§2-2 气体介质的电导.....	( 79 )

2.2.1 气体中的载流子浓度.....	(80)
2.2.2 气体中离子的迁移率.....	(83)
§2-3 液体介质的电导.....	(85)
2.3.1 液体介质的离子电导.....	(86)
2.3.2 液体介质的电泳电导.....	(91)
§2-4 固体介质的电导.....	(95)
2.4.1 固体介质的离子电导.....	(96)
2.4.2 固体介质的电子电导.....	(112)
§2-5 固体介质的表面电导.....	(120)
§2-6 直流电场下介质的绝缘电阻与能量损耗.....	(124)
<b>第三章 交变电场中电介质的损耗.....</b>	<b>(127)</b>
§3-1 复介电常数和复折射率.....	(127)
3.1.1 复介电常数.....	(127)
3.1.2 电磁波在介质中的传播及复折射率.....	(130)
§3-2 介质损耗.....	(134)
§3-3 弛豫现象.....	(146)
§3-4 Kramers-Krönig 关系式.....	(145)
§3-5 德拜方程.....	(148)
§3-6 电介质的弛豫机构与松弛时间.....	(154)
3.6.1 极性液体的德拜模型.....	(154)
3.6.2 极性固体的德拜理论.....	(158)
3.6.3 离子型固体介质的弛豫机构与松弛时间.....	(161)
§3-7 介质损耗与温度的关系.....	(169)
§3-8 计及漏电导时的介质损耗.....	(173)
§3-9 有损耗电介质的等效电路.....	(177)
<b>第四章 介质极化与损耗理论的应用.....</b>	<b>(182)</b>
§4-1 气体电介质的极化和损耗.....	(182)

§4-2 液体电介质的极化和损耗	(188)
4.2.1 纯液体的极化	(188)
4.2.2 混合液体的极化	(194)
4.2.3 液体介质损耗	(195)
§4-3 固体电介质的极化和损耗	(200)
4.3.1 原子和分子构成的固体介质的极化与损耗	(200)
4.3.2 离子构成的固体电介质的极化与损耗	(216)
<b>第五章 自发极化与铁电晶体</b>	<b>(252)</b>
§5-1 自发极化与铁电体概论	(252)
§5-2 铁电晶体分类	(258)
§5-3 离子晶体产生自发极化的条件与居里-外斯定理	(265)
§5-4 位移型铁电体自发极化的微观理论	(271)
§5-5 有序-无序型铁电体自发极化的微观机理	(289)
§5-6 铁电体的电畴结构	(297)
§5-7 铁电体的热力学理论概述	(304)
§5-8 反铁电体、压电体与热释电体	(311)
<b>第六章 非均匀系统和各向异性晶体的介电特性</b>	<b>(323)</b>
§6-1 非均匀系统的介电特性	(323)
§6-2 张量的概念	(332)
§6-3 各向异性晶体性质的张量表示	(347)
<b>第七章 强电场下的介质击穿</b>	<b>(374)</b>
§7-1 电介质击穿总论	(374)
§7-2 气体介质的击穿	(377)
7.2.1 碰撞游离理论及流柱理论	(378)
7.2.2 沿固体介质表面的气体放电	(397)



# 第一章 恒定电场中电介质的极化

## 本章内容提要

本章重点研究电介质在恒定电场作用下，所发生的电极化过程。全章采用的主要研究方法是先给出必要的静电力学基本定律和公式，在此基础之上从宏观与微观两种角度，分析与讨论电介质极化的共同规律，然后，结合具体物质结构类型，分别讨论各种形式极化的机理并导出各自所遵循的规律。重点在于了解宏观极化特性与微观物质结构及组成之间的联系，以揭示相应物理现象的本质。从工程应用角度，还详细介绍了若干极化理论、公式的适用范围，以帮助读者在实际工作中正确应用理论与公式，同时掌握相应的物理概念。

电介质作为一类重要的电子材料，广泛应用于各种电子、电工仪器设备中，它的性质决定于在电场作用下其物质内所发生的物理现象和过程。在远离击穿强度的电场作用下工作的电介质，通常可用两个基本参数来表征：介电常数“ $\epsilon$ ”和电导率“ $\gamma$ ”（或交流电压下的“ $\text{tg}\delta$ ”值）。这些基本参数的大小，就是对在电场作用下电介质所发生的物理现象的定量评价，其中介电常数 $\epsilon$ 是表征电介质极化的基本物理量。研究电介质的极化过程，广泛涉及到静电力学定律和有关物质结构的知识，以探求极化与物质结构间的关系。

### §1-1 静电力学基本定律

#### 1.1.1 一组电荷的作用力、电场和电势

若有两个点电荷 $q_1$ 和 $q_2$ , 彼此相距 $r$ , 则根据库仑定律, 其间的作用力为:

$$\vec{F} = K \frac{q_1 q_2}{\epsilon_r r^2} \vec{r}_{12} \quad (1-1)$$

式中 $\epsilon_r$ 为相对介电常数;  $K$ 为比例常数, 其大小与所采用的单位制有关, 如电量 $q$ 用库仑, 距离 $r$ 用米, 力 $F$ 用牛顿, 则由实验测定

$$K \approx 9 \times 10^9 \text{ 牛}\cdot\text{米}^2/\text{库}^2,$$

但在实际问题中, 直接应用库仑定律的机会较少, 常用的是其它推导出来的公式。为简化起见, 在国际单位制(SI)中, 将 $K$ 写成

$$K = 1/4\pi\epsilon_0, \quad \vec{F} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \vec{r}_{12},$$

或  $\epsilon_0 = 1/4\pi K = 1/36\pi \times 10^9 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ 库}^2/\text{牛}\cdot\text{米}^2$   
 $\equiv 8.85 \times 10^{-12} \text{ 法拉}/\text{米}.$

$\epsilon_0$ 称为真空介电常数。

任一电荷系统的周围均有库仑力 $F$ 的作用, 其能影响的区域称为电场。设有一点电荷 $Q$ , 在距离该点电荷为 $r$ 处的电场强度为

$$E = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (1-2)$$

一组电荷所产生的电场具有叠加性质, 如果有点电荷 $q_1$ 与 $q_2$ , 其在P点所产生的电场强度分别为 $E_1$ 与 $E_2$ , 于是, P点的总的电场强度应为:  $\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ 。推广之, 若有几个点电荷共同作用于P点, 则P点的总的电场强度应为各个点电荷分别

作用在P点的电场强度的矢量和，即：

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 + \cdots + \vec{E}_n. \quad (1-3)$$

这种“电场叠加定理”对下面分析电介质中电场的作用十分有用。

在静电学中，电场强度可以理解为电势的梯度，因此，与一个点电荷Q相距r处的电势即可表示为

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

电势 $\varphi$ 的单位为伏特。一组电荷所产生的电势是由其中各个电荷所产生的。了解如何计算组成物质的各种电荷所产生的电势是非常重要的，因为电介质的许多电学性质的讨论都是与电势计算相关的。

### 1.1.2 高斯定理与两个平行极板间的电场

电场强度是矢量，若能设法变为标量（如电荷或电荷密度）来解决电场问题将方便得多，高斯定理正是实现这一变换的重要公式。设所取曲面包围的区域内没有电荷，那么，从曲面一侧进入的任何一条电力线，一定在曲面上其它一点离开曲面。只有当这空间区域内有电荷存在时，电力线才能发自或终止这一空间区域内，此时严格的数学表述为

$$\left. \begin{aligned} \oint E \cos \theta dA &= 4\pi Kq, \\ \oint E_\perp dA &= 4\pi Kq. \end{aligned} \right\} \quad (1-5)$$

式中  $E_\perp dA = E \cos \theta dA$  为垂直穿过曲面上任一面积元  $dA$  的电通量。因此，式 (1-5) 可表述为：穿出一个闭合曲面的总的电

通量是与该曲面所包围的电荷量成正比的。代入  $K$  值后，式 (1—5) 可写成  $\oint E_{\perp} dA = q/\epsilon_0$ ，这一表达式适用于单一电荷。如对任何电荷分布要写出其表达式，只须将此式加以推广，即

$$\oint E_{\perp} dA = \frac{\Sigma q}{\epsilon_0} \quad (1-6)$$

因为电位移  $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ ，将此关系式代入式 (1—5) 并计及有介质的情况，即得到

$$\oint_s D dA = q = \int_V \rho dV \quad (1-7)$$

高斯定律与库仑定律均根据相同实验结果得出，但由于高斯定理的各个表达式的右端只涉及标量（电荷量  $q$  或电荷密度  $\rho$ ），故在许多情形下用以解决电场问题是方便得多的。

作为高斯定理的具体应用，可以方便地计算出“无限大”的均匀带电平行极板间的电场。平行极板系统的电场分布示于图 1—1。两片均匀带电极板各自的电场如图 1—2 所示。

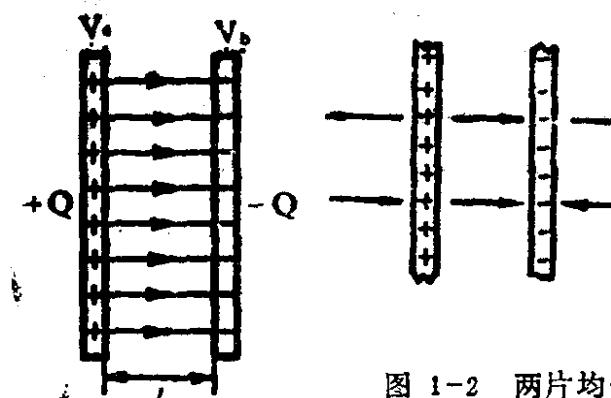


图 1-2 两片均匀带电平行极板各自的电场

图 1-1 均匀带电平行极板的电场

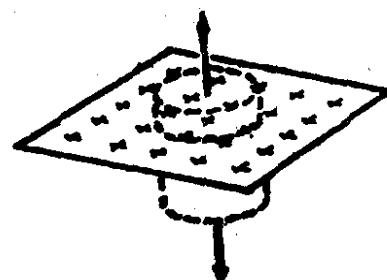


图 1-3 正极板作出封闭圆柱面

现取出两片极板中的任何一片极板，利用高斯定理来计算均匀带电平面的电场。

作一封闭圆柱面，经过平面的中部（见图1—3），轴线和平面正交，底面积为A。显而易见，通过圆柱的曲面部分的电通量是等于零的，而通过两底面的电位移线均与底面正交，且都是向外的。

设E为两底面上的场强，则通过两底面的电通量，等于通过整个封闭面的电通量，为：EA+EA。柱面所包围的电荷为 $\sigma_0 A$ （ $\sigma_0$ 为每单位面积上的电荷，称为电荷面密度，由于均匀带电，此面的 $\sigma_0$ 处处相等），按照高斯定理得

$$EA+EA=\frac{\sigma_0 A}{\epsilon_0} \text{ (真空中)}$$

所以  $E=\frac{\sigma_0}{2\epsilon_0}$  (1—8)

由式(1—8)算出的场强，实际上是一个极板单独产生的场强，即相当于 $E_A$ 或 $E_B$ 。现在再计算图1—2所示两个平行极板间的电场。显然，两平板所产生的电场E是每一平板单独产生的场强 $E_A$ 和 $E_B$ 的矢量和：

$$\vec{E}=\vec{E}_A+\vec{E}_B$$

在两平板间， $E_A$ 和 $E_B$ 都从A板（荷正电）指向B板（荷负电），故总的场强为

$$E=E_A+E_B=\frac{\sigma_0}{2\epsilon_0}+\frac{\sigma_0}{2\epsilon_0}=\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (1—9)$$

在两平板的外侧， $E_A$ 和 $E_B$ 是反方向的，所以总电场强度为

$$E=E_A-E_B=0$$

由此可见，均匀地分别带有正、负电的两平行极板，只要板面的线度远大于两极板间的距离时，除了边缘附近以外，电场全

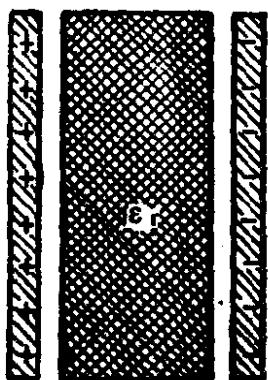
部集中在两极板之间而且是均匀场，其强度为 $\sigma_0/\epsilon_0$ （真空中）。

## §1-2 介电常数和介质极化

### 1.2.1 介电常数

电介质 (Dielectric) 有着广泛的应用，但用得最多的还是利用它来组成电容器。电容器 (Capacitor) 是由两片金属极板和夹于其间的电介质组成的，如图1—4所示。

电容器的电容量 (Capacitance) 与极板尺寸及其间电介质的介电性质有关。对图1—4所示的最简单的平行极板电容器来说，其电容量为



$$(\text{CGS}) \quad C = \frac{\epsilon A}{4\pi d}$$

$$(\text{SI}) \quad C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (1-10)$$

图 1-4 平行平板

在SI单位制中，电介质的介电常数 (Dielectric Constant) 为 $\epsilon$ ，且 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ 。 $\epsilon_0$ 为真空介电常数，其值为 $\epsilon_0 = 1/36\pi \times 10^9 \approx 8.85 \times 10^{-12}$ 法拉/米； $\epsilon_r$ 为电介质的相对介电常数 (Relative dielectric constant)，它是一个纯数。极间距离d和极板面积A分别以米、米<sup>2</sup>表示，则由式 (1-10) 决定的电容量单位为法拉。

在CGS制中， $\epsilon_0=1$ ，故式中 $\epsilon$ 即代表电介质的介电常数，而d与A分别以厘米与厘米<sup>2</sup>表示，故电容量C在CGS制中的单位是厘米。1厘米 $=1.11 \times 10^{-12}$ 法拉。

估计一下电介质的存在对电容量的影响。设采用同样几何形状、尺寸的电极系统 (d与A不变)，考虑两种情形下的电容量：两极板间充满电介质，电容量为 $C_1$ ；两极板间处于真空，电容

量为 $C_0$ 。由式 (1—10), (SI)  $C_1 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$ ,  $C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$ (真空下 $\epsilon_r = 1$ )，于是

$$\epsilon_r = \frac{C_1}{C_0} \quad (1-11)$$

由此可以得到结论：当以电介质代替真空，电容器的电容量将增大，增大的倍数就是该电介质的相对介电常数 $\epsilon_r$ 。从这个意义上说，相对介电常数就是相对电容率 (Relative Permittivity)，它是一个无量纲的大于 1 的纯数。例如，当以云母片充填在两极板间，则同样电极系统下的电容量将增大 7 倍 (云母的相对介电系数 $\epsilon_r$ 为 7)。

为了方便起见，我们在下面将把 $\epsilon_r$ 写成 $\epsilon$ ，并把相对介电常数缩略为介电常数。

介电常数 $\epsilon$ 是综合反映电介质极化行为的宏观物理量。电介质在电场作用下的极化能力愈强，其介电常数 $\epsilon$ 值则愈大，在相同尺寸的电极系统中，用 $\epsilon$ 大的电介质组成电容器的电容量亦愈大。反之，若做成相同电容量的电容器，则用 $\epsilon$ 大的电介质比用 $\epsilon$ 小的电介质做成的电容器体积要小，这对于现代电子工业所要求的小型化有着重要的意义。

常见的一些电介质的介电常数见表1—1。

### 1.2.2 电极化强度

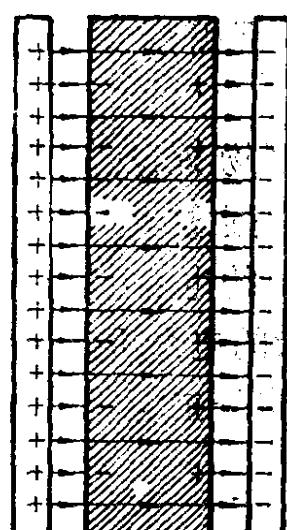
当电介质置于外电场作用之下，例如，将电容器的两个极板分别接到电源正极和负极时，只要两极间夹持有电介质，那么，电介质在电场作用下发生的一个重要物理过程便是电介质的极化 (Polarization)。极化的宏观特征是：电介质贴近极板的两个表面上出现与相邻极板所带电荷异号的束缚电荷，即与正极板贴紧的介质表面上出现负电荷，与负极板贴紧的介质表面上出现正

表1—1 常见电介质的相对介电常数

介质名称	分子式	$\epsilon_r$	介质名称	分子式	$\epsilon_r$
金刚石	C <sub>n</sub>	5.7	玻璃	SiO <sub>2</sub> 或B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12—18
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	114	(引入高价金属离子:Pb, Ti)		
白云母	K <sub>2</sub> O·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	6—7.3	聚乙烯	(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2.3—2.4
氧化铝瓷 (含95% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.2 (IMC)	聚四氟乙烯	(CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	1.9—2.2
			聚苯乙烯	(CH <sub>2</sub> -CH) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.5—2.6
			氧化硅薄膜	SiO	5.8—6.8

电荷, 如图1—5所示。

束缚电荷的出现, 产生了以下两种结果:



(1) 由于束缚电荷与邻近极板上的自由电荷(由电源供给)异号, 因此, 在电的作用上, 束缚电荷实际上抵消了极板上的一部分自由电荷。如该系统为恒压系统, 若要保持两极板间电压恒定, 电源则势必向极板多提供部分电荷以补偿异号束缚电荷的抵消作用, 这样一来, 任何一个极板上所储存的总的电荷将有所增加。设极板上储存的总的电荷为Q, 电荷面密度为 $\sigma$ , 则有

$$\left. \begin{aligned} Q &= Q_0 + Q' \\ \sigma &= \sigma_0 + \sigma' \end{aligned} \right\} \quad (1-12)$$

式中包含了三种电荷, 即总电荷或真实电荷 (total Charge or true charge), Q、 $\sigma$ ; 自由电荷 (free charge),  $Q_0$ 、 $\sigma_0$ ; 束缚电荷 (bound charge),  $Q'$ 、 $\sigma'$ 。

根据电容量的定义，应有

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{Q_0 + Q'}{V}$$

或  $C = \frac{(\sigma_0 + \sigma')A}{V}$

当两极板间没有介质而为真空时， $Q' = 0$ ,  $\sigma' = 0$ , 此时的电容量为  $C_0 = \frac{Q_0}{V}$  或  $C_0 = \frac{\sigma_0 A}{V}$ 。于是由式 (1-11) 得到

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{\frac{(\sigma_0 + \sigma')A}{V}}{\frac{\sigma_0 A}{V}} = \frac{\sigma_0 + \sigma'}{\sigma_0} \quad (1-13)$$

式中， $V$  为电压。

由式 (1-13) 可知，由于介质极化出现了束缚电荷，使维持恒定电压的电容器极板上储存了更多的电荷，这就是工程上利用介质电容器作为储能元件的理论依据。在静电学中，储能的大小可由静电能密度方程的积分形式来表示，即： $\omega = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2$ 。

(2) 束缚电荷的出现，是介质极化的宏观标志。在定量方面，介质极化可以这样来描述：

对于由彼此相距为  $l$  的二个异号电荷  $\pm q$  组成的电偶极子，可以用偶极矩  $\vec{\mu}$  来表示其极性强弱，偶极矩定义为

$$\vec{\mu} = q \vec{l}, \quad (1-14)$$

偶极矩的方向规定为由负电荷指向正电荷。在介质理论中，常用偶极矩的大小来表示组成介质的分子所具有的极化特性。

研究介质宏观极化特性的方法，无疑应将电介质作为整体对待而暂时撇开电介质的微观分子结构。如果设极化了的电介质每单位体积的偶极矩为 $P$ ，则

$$\vec{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{\Delta V} \quad (1-15)$$

根据统计平均的概念，可以认为电介质中的每一分子都具有相同的平均值 $\mu$ ，于是式(1-15)即可写成

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad (1-16)$$

式中， $N$ 为电介质每单位体积中的分子数， $P$ 就称为极化强度(Polarization)。

正如上述，束缚电荷( $\sigma'$ )的出现，标志着介质的极化，而此时已经引出极化强度 $P$ 作为介质极化的宏观物理量，因此， $\sigma'$ 与 $P$ 之间以及 $\epsilon$ 与 $P$ 之间必有某种联系。

可以证明，当电介质表面的法线与电场方向成 $\theta$ 角时， $P$ 与 $\sigma'$ 在数值上有如下关系：

$$P \cos \theta = \sigma' \quad (1-17)$$

特殊地，当介质表面法线与电场方向平行时，即有

$$P = \sigma' \quad (1-18)$$

将式(1-9)代入式(1-13)得

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + \sigma'}{\epsilon_0 E}$$

于是  $\sigma' = \epsilon_0(\epsilon - 1)E$  (1-19)

计及式 (1-18)，得

$$P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E \quad (1-20)$$

由于  $\vec{D} = \epsilon_0\epsilon\vec{E}$ ，故上述这一关系式与静电学中对电感应强度（或电位移）D的定义式  $\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$  是完全一致的。这一关系式在SI制中，对各向同性电介质是普遍适用的，但如果选用CGSE制，则应改写为  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$ 。如果是各向异性的晶体介质，则此关系式是不适用的。

有时为了研究上的方便，还引出极化系数 (Susceptibility) 的量，它也是用来反映介质宏观极化特性的，记为  $\chi$ 。实际上，极化系数是由式 (1-20) 引出的一个量，只须令  $\epsilon - 1 = \chi$ ，

或

$$\epsilon - 1 = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \chi \quad (1-21)$$

即

$$P = \chi\epsilon_0 E \quad (1-22)$$

式 (1-22) 表明感应极化强度与外加电场强度具有线性关系，通常将具有这种线性关系的电介质称为线性电介质，以区别于非线性电介质，后者如为铁电晶体介质，在 P 与 E 之间是不存在这种线性关系的。

最后，值得指出的是：由于在与两带电极板贴紧的两个介质表面上出现了束缚电荷，它们实际上形成了一种所谓“退极化电场”(Depolarization field)，记为  $E_d$ 。之所以称为退极化电场，是因为在电介质内部它趋向于对抗外电场，如图1—6所示。图中极化强度P的方向，应与分子偶极矩  $\mu$  的规定的方向一致，即从负的束缚电荷指向正的束缚电荷。

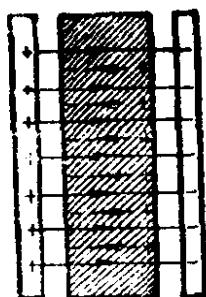


图 1-6 退极化电场

### 1.2.3 极化的微观描述

不言而喻，要从微观角度来考察介质极化的起源，必然地要联系组成电介质的分子、原子结构状况。一般可考察如图1—7所示的四种最基本的极化单元模型。

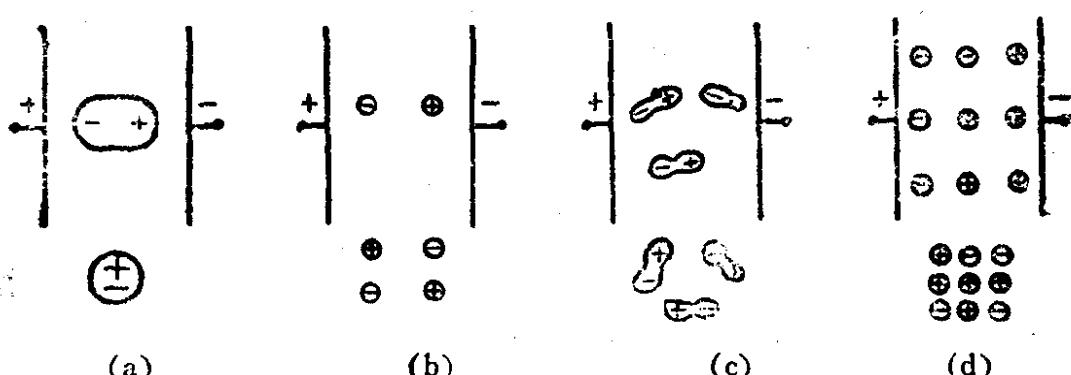


图 1-7 微观极化模型

图1—7(a)情形，表示在没有受到电场作用时，组成电介质的分子或原子，其中原子核所带正电荷的中心与绕核分布的电子所带负电荷的中心相重合，对外呈中性。但当介质受到电场作用时，其中每个分子或原子中的正、负电荷中心产生相对位移，由中性分子或原子变成了偶极子。具有这类极化机制的极化形式称为电子位移极化或电子形变极化，“形变极化”一词用来说明在电场作用下，电子云发生形变而导致正、负电荷中心分离的物理过程。

图1—7(b)情形，表示由不同的原子（或离子）组成的分子，如离子晶体中由正离子与负离子组成的结构单元，在无电场作用时，离子处于正常结点位置并对外保持电中性。但在电场作用下，正、负离子产生相对位移（正离子沿电场方向移动，负离子逆电场方向移动），破坏了原先呈中性分布的状态。电荷重新

分布，实际上就相当于从中性“分子”（实际上是正、负离子对）变成了偶极子。具有这类机制的极化形式即称为离子位移极化或简称离子式极化。

图1—7(c)情形，代表着极性电介质，其组成质点是具有偶极矩 $\mu_0$ 的极性分子，但在没有电场作用条件下，极性分子混乱排布，固有偶极矩矢量各方向的分布几率相等，所有分子固有偶极矩的矢量和为零，整个介质仍保持电中性，但在电场作用下，每个极性分子在电场中都受到转动力矩的作用而产生旋转，并且有沿电场方向排布的趋向，其结果就是电介质极化，这类极化形式即叫做转向极化，这是极性介质在电场作用下所发生的一种主要极化形式。

最后，图1—7(d)所示非均匀介质的情形，在电场作用下，原先混乱排布的正、负自由电荷发生了趋向有规则的运动过程，导致正极板附近集聚了较多的负电荷。空间电荷的重新分布，实际形成了介质的极化，这类极化称为空间电荷极化，它是非均匀介质或存在缺陷的晶体介质所表现出的主要极化形式之一。对于实际的晶体介质，其内部自由电荷在电场作用下移动，可能被晶体中不可能避免地存在着的缺陷（如晶格缺位、杂质中心、位错等）所捕获、堆积造成电荷的局部积聚，使电荷分布不均匀，从而引起极化。

以上就是从微观角度，按不同物质结构类型所揭示的有关极化的物理本质。

综上所述，不管在实际上发生何种极化，其结果都可归结为介质中偶极子的形成。既然是偶极子，也就可用偶极矩 $\mu$ 来表征其微观（分子或原子）的极化特性。但问题是对于一个微观分子来说，作用的电场是多大呢？容易证明，一个分子所受到的电场作用，除了平均宏观电场( $E = V/d$ )的作用以外，还要计及该考察分子与周围的其它分子间的相互作用。换句话说，实际作用

在分子上的电场，并不就是平均宏观电场 $E$ ，而是有效分子电场或称局部电场 (local electric field)，本书用 $E_i$ 代表有效电场。

一般分子偶极矩 $\mu$ 的大小取决于有效电场 $E_i$ ；并与之成正比关系，即可表示为：

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_i \quad (1-23)$$

式中， $\alpha$  为比例系数，它的物理含义是每单位电场强度的分子偶极矩，称为极化率 (polarizability)，这是描述分子极化特性的一个重要微观物理量， $\alpha$ 越大，分子的极化能力越强。如果对照上述四种基本极化机制，就可以相应地规定： $\alpha_e$  为电子 (位移) 极化率， $\alpha_a$  为离子 (位移) 极化率， $\alpha_d$  为转向极化率， $\alpha_s$  为空间电荷极化率。故一般地说，总的极化率可以认为是每一种极化机制所决定的极化率的总和：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_s \quad (1-24)$$

下面利用式 (1-16) 和式 (1-23) 便可将宏观的极化强度  $P$  与微观的极化率 $\alpha$  联系起来，得到

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_i \quad (1-25)$$

计及式 (1-20)，可得

$$P = \epsilon_0 (e - 1) E = N \alpha E_i \quad (1-26)$$

此式称为克劳修斯方程 (Clausius equation)。由克劳修斯方程又可得到

$$\epsilon = 1 + \frac{N \alpha}{\epsilon_0} \frac{E_i}{E} \quad (1-27)$$

式 (1-27) 具有明确的指导意义，这就是：

(1) 在介质的实际应用中，通常希望具有大的介电常数值，

要达到提高介电常数的目的，由式(1—27)可见有三种途径，即①提高N值，即提高电介质的密度或选用密度较大的电介质材料；②选取由分子极化率 $\alpha$ 大的质粒所组成的电介质；③选取或研制介质内部具有大的有效电场 $E_i$ 的介质材料。金红石( $TiO_2$ )和钙钛矿型离子晶体具有高的介电常数值，就是因为它们的组成质粒 $Ti^{4+}$ 和 $O^{2-}$ 具有高的极化率 $\alpha$ ，同时还具有大的内电场 $E_i$ 。

(2) 在一般情况下，有效电场 $E_i$ 总是大于平均宏观电场E的，其间关系可以表示为： $E_i = E + \gamma P$  ( $\gamma$ 为分子互作用因子)，且式(1—27)的右端第二项总为正值，因此，电介质的介电常数总是正的，其值大于1，特殊地，对真空情形，有： $E_i = E$ ， $N \approx 0$ ，故 $\epsilon = 1$ 。

在1.2.2一节中，已指出静电能密度方程为 $\omega = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2$ ，

该方程包含了两个因子，一个是与材料微观性质有关的介电常数 $\epsilon_r$ ，另一个因子实际上是在所考虑的介质中某一点的局部电场强度E(此时应写成 $E_i$ )。不言而喻，要提高由电介质组成的电容器的储存电能量的能力，只有设法提高介质的介电常数和局部电场才可实现。

### §1-3 有效电场

上一节我们建立了联系宏观参数( $\epsilon$ )与微观参数( $N$ 、 $\alpha$ 、 $\vec{E}_i$ )之间关系的克劳修斯方程。为了具体计算其中的有效电场 $E_i$ ，需要根据电介质的物理行为建立某种物理模型。

根据前面的讨论已经知道，有效电场(effective field) $E_i$ 与平均宏观电场E大不相同，前者考察对象是一个分子，而后者考察对象是一整块连续介质。因此，要计算 $E_i$ ，必须确立以下观念：对一个分子来说，它总是与除它自身以外的其它分子相隔

开，同时又总是与其周围的分子具有相互的作用，即使没有外部电场的作用，介质中每一分子已经处于周围分子的作用之下，当外部施加电场时，由于感应作用，分子发生极化，并产生感应偶极矩，成为偶极分子 (Dipolar molecule)，它们又转而作用于被考察分子，从而改变了原来分子间的相互作用。因此，作用在被考察分子上的有效电场就与宏观电场不同，它应当是两部分电场作用的叠加：外加宏观电场与周围极化了的分子对被考察分子相互作用电场。

一般地说，分子有效电场的计算是十分复杂的，这里我们只介绍由洛伦兹 (Lorentz) 最早提出的近似计算方法。

设想在介质中“割取”一个球，所考察的分子处于球心 O，如图1—8所示。

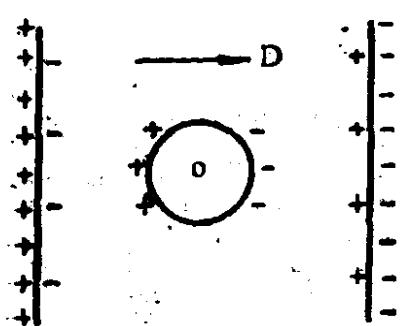


图 1-8 求取分子有效电场的洛伦兹模型

球的半径应比分子间距离大得多，这样就可视球外的介质为介电常数为  $\epsilon$  的连续介质，换句话说，球外分子的影响可以采用宏观方法处理，即想象把球“挖空”，使球外的影响归结为空球 ( $\epsilon=1$ ) 表面(实为界面) 介质的极化。但是，球的半径又必须比电极间距离小很多，以保证不致因球的存在而引起介质中电场的畸变，这样，即可近似地认为球内球外的电场都是均匀的。要同时满足上述两种条件，球的大小可考虑能容纳几十个到几百个分子那样的半径 (约  $10^{-6} \sim 10^{-6}$  厘米量级)。

于是，基于这种模型，计算作用在考察分子所受到的电场强度，只须应用 §1—1 中所介绍的电场叠加原理，即：

$$\vec{E}_r = \vec{E} + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (1-28)$$

式中： $\vec{E}$  为外加宏观电场强度；

$\vec{E}_1$  为球外连续介质在球心O点产生的电场强度；

$\vec{E}_2$  为球内除被考察分子以外的其它分子的偶极矩在球心O点产生的电场强度。

$E_1$  的计算：

设想取出“极化了的”球。由于球以外远分子的作用可当作连续介质处理，故这部分远分子的作用可归结为球面形成的束缚电荷的作用。因此，就要计算球面上每一单元束缚电荷  $dq'$  在球心O造成的电场强度的矢量和，见图1—9。

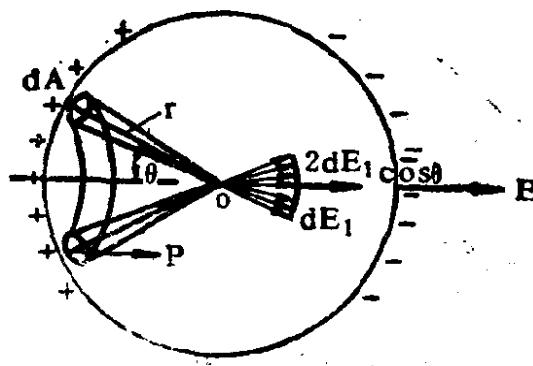


图 1-9 洛伦兹内电场的计算

图中  $r$  为球的半径， $\theta$  为极化强度矢量与面积元  $dA$  的法线方向之间的夹角。 $dA$  实际上代表着一个围绕球表面的环状面积，其大小为：

$$dA = 2\pi r \sin \theta r d\theta = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$$

由式(1—17)，有  $\sigma'' = p \cos \theta$ 。当把面积元上的电荷  $\sigma'' dA$  看成是点电荷时，则按照库仑定律(见式1—2)，在距离  $r$  处的径向电场强度为

$$dE_d = \frac{\sigma'' dA}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

这部分电场的垂直于外加电场方向的分量彼此抵消，而只剩

下平行分量：

$$dE_1 = \frac{\sigma'' dA}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta$$

因此，有

$$\begin{aligned} E_1 &= \oint_{\text{球}} \frac{\sigma'' dA}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta = \int_0^\pi \frac{P \cos\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cos\theta \\ &= \int_0^\pi \frac{P \cos^2\theta \cdot 2\pi r^2 \sin\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} d\theta \end{aligned}$$

于是得

$$E_1 = \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (1-29)$$

在CGS制中， $E_1 = \frac{4\pi}{3} P$

将式 (1-29) 代入式 (1-20)，得

$$E_1 = \frac{E}{3} (\epsilon - 1) \quad (1-30)$$

事实上，被考察分子是为部分分子所围绕的，这些分子必然对考察分子发生作用，然而，要具体计算出这种作用电场强度却是十分复杂的，但是，如果当物质结构能够满足某些对称条件时，便可认为在洛伦兹球内的每一个分子偶极矩对球心分子的作用，平均来说能为另一分子的作用所抵消，因此， $E_2$  便可认为等于零。

莫索缔 (Mosotti) 曾提出上述抵消效应的假设，故认为球内分子对考察分子作用的贡献可略而不计，但在大多数情况下，这种假设是不成立的，不过对低气压的气体介质以及非极性液体介质来说，还是可以认为  $E_2$  等于零。对于具有立方点阵结构的



此，

$$E_2 = 0$$

(1-31)

以上结果虽然是由简立方晶体导出的，但可以证明，对于体心立方、面心立方、氯化钠型以及金刚石型结构的晶体， $E_2$  也是为零的。

对于  $E_2 = 0$  的情形，分子有效电场即为

$$E_i = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (1-32)$$

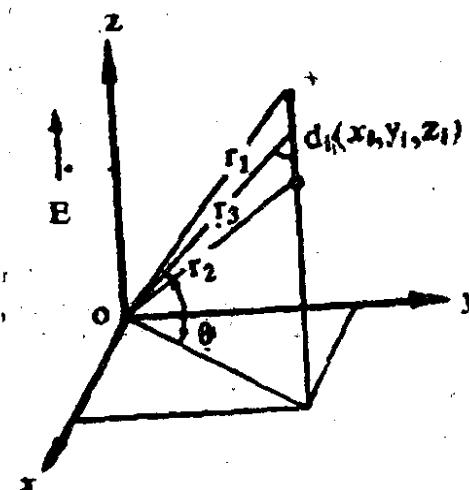


图 1-10 点偶极子在O点产生的电场  
时的有效电场常称为“洛伦兹场” ( $E_L$ )。

由于式 (1-32) 是根据洛伦兹所提出的模型导出的，故对于  $E_2 = 0$

将式 (1-20) 代入式 (1-32) 便得

$$E_i = E + \frac{E}{3}(\epsilon - 1) \quad (1-33)$$

或

$$E_i = \frac{E}{3}(\epsilon + 2) \quad (1-34)$$

由于电介质的介电常数  $\epsilon$  总是大于 1 的，故由式 (1-33) 或 (1-34) 可知，分子有效电场总是大于平均宏观电场的，显然，这是计入分子互作用的必然结果，由  $E_i = E + \gamma P$  可知，在所讨论的情形下， $\gamma = \frac{1}{3\epsilon_0}$ 。

#### §1-4 克劳修斯—莫索缔方程

计及式 (1-20) 和式 (1-25)，有

$$P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E = N\alpha E,$$

代入式(1—34)，则有

$$\epsilon_0(\epsilon - 1)E = N\alpha \frac{E}{3}(\epsilon + 2),$$

经整理得到

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (1-35)$$

此式即为著名的克劳修斯—莫索缔方程(Clausius—Mosotti equation)。

克劳修斯—莫索缔方程(简称克—莫方程)是研究电介质极化的基本关系式，它的重要意义在于：该方程将表征极化特性的宏观参数—介电常数 $\epsilon$ 与微观参数—分子极化率 $\alpha$ 联系了起来，同时提供了计算介电性能参数的方法。

克—莫方程的具体应用：

1. 非极性介质 由于其中发生的极化形式，仅有电子位移极化，故此时在总的极化率中只有电子极化率 $\alpha_e$ 的贡献。在这种情况下，克—莫方程不仅适用而且具有最简单的形式：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha_e \quad (1-36)$$

对多原子分子，应有关系： $\alpha_e = \sum N_i \alpha_{e,i}$ 。电子位移极化所需时间极短，约 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 秒，因此，即使电场以光频变化时，电子极化亦能及时跟上，此时可应用麦克斯韦尔电磁理论通过光折射率 $n$ 求取介电常数 $\epsilon$ 。利用关系式

$$n = \sqrt{\epsilon_\infty \mu_m}$$

式中 $\mu_m$ 为物质的导磁率，对非铁磁性物质， $\mu_m \approx 1$ 。故有

$$\epsilon_\infty = n^2 \quad (1-37)$$

这里 $\epsilon_\infty$ 表示光频介电常数，当引用式(1—37)所决定的关系时，克一莫方程便具有如下形式：

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha_s \quad (1-38)$$

或

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha_s \quad (1-39)$$

式(1—39)称为洛伦兹—洛伦茨方程(Lorentz—Lorenz equation)。

### 介电常数的温度系数

由于式(1—38)的右边含有一个与温度密切有关的量—单位体积的分子数N，即导致光学介电常数 $\epsilon_\infty$ 与温度有关。这种与温度的依赖关系，通常用介电常数的温度系数 $\beta_s$ 来表示。 $\beta_s$ 定义为温度每变化一度，介电常数的相对变化量。根据这一定义，有

$$\begin{aligned} \beta_s &= \frac{1}{\epsilon_\infty} \frac{d\epsilon_\infty}{dT} = \frac{(\epsilon_\infty - 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3\epsilon_\infty} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT} \\ &= -\frac{(\epsilon_\infty - 1)(\epsilon_\infty + 2)}{3\epsilon_\infty} \beta_v \\ &= -\frac{(\epsilon_\infty - 1)(\epsilon_\infty + 2)}{\epsilon_\infty} \beta_L \end{aligned} \quad (1-40)$$

式中 $\beta_v$ 、 $\beta_L$ 分别是电介质的体膨胀系数与线膨胀系数，且 $\beta_v \approx 3\beta_L$ 。式中计算的值，若为负的，表示介电常数的温度系数是负的，或称为负温度系数(NTC)，即介电常数值随温度升高而下降；若 $\beta_s$ 为正值，则称为正温度系数(PTC)，即介电常数值随温度升高而增大。对非极性低气压的气体介质，情况比较复杂，其中的分子有效电场 $E_e$ 差不多与平均宏观电场相等，因为低气压分子与分子间的距离很大，其间相互作用相应很小。于是有

$$E_i \approx E$$

式 (1—27) 变为

$$\epsilon \approx 1 + \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} \quad (1-41)$$

估计一下空气的介电常数:  $N = 2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} = 2.7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , 电子位移极化率  $\alpha_e$  取平均值, 为  $10^{-4.0}$  法·米<sup>2</sup>量级, 将这些数值代入式 (1—41), 得到

$$\epsilon \approx 1 + \frac{2.7 \times 10^{25} \times 10^{-4.0}}{8.85 \times 10^{-12}} = 1 + 0.00025 = 1.00025$$

真空相对介电常数  $\epsilon_r = 1$ , 由上述结果可见, 空气的相对介电常数值与真空相对介电常数十分接近。

## 2. 极性气体介质及极性液体在非极性液体中的稀释溶液

极性气体介质与极性液体介质在物质组成方面的共同点是组成质点是具有固有偶极矩的极性分子。极性分子间的相互作用一般很大, 基于洛伦兹模型与莫索缔假设 ( $E_2 = 0$ ) 导出的克一莫方程对极性介质是不适用的。特殊地, 对于极性气体, 由于分子间距离较大, 同时单位体积内的分子数又较少, 加之分子呈混乱状态分布, 因此, 作为一种近似, 可以认为  $E_2 = 0$ , 于是克一莫方程仍然可以应用, 只是在总极化率中除考虑电子极化率  $\alpha_e$  外, 还须计入极性分子的转向极化率  $\alpha_d$ , 于是克一莫方程可写成:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N(\alpha_e + \alpha_d) \quad (1-42)$$

式中,  $\alpha_d = \frac{\mu_0^2}{3kT}$ ,  $k$  为波耳兹曼常数,  $T$  为绝对温度。于是式 (1—42) 即可写为

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \left( \alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (1-43)$$

由于在推导极性分子转向极化率 $\alpha_d$ 时，主要根据了德拜当时所提供的较严格的计算方法，并在计算过程中，引用了朗杰万函数： $L(a) = (\coth a - \frac{1}{a})$ ，其中  $a = \frac{\mu_0 E}{kT}$ ，故式(1-43)称为朗杰万一德拜方程 (Langevin-Debye's equation)，或称德拜方程。

对于极性液体来说，由于其中存在着很强的偶极互作用，克一莫方程自然是不适用的，但对极性液体在非极性液体中的稀释溶液却是适用的，这主要是因为此时可近似地视极性分子为周围大量非极性分子所隔离，如果认为  $E_2 = 0$  将不会带来很大的误差，这种情形下应用克一莫方程应当计及组成溶液的各成分对极化的贡献：

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad (1-44)$$

式中  $N_1 \alpha_1$  为溶剂分子密度与极化率（仅含电子极化）的乘积； $N_2 \alpha_2$  为溶质分子密度与极化率（含电子极化与转向极化）的乘积。

3. 离子晶体介质 这类介质只要在微观结构上具有某种对称性，以保证  $E_2 = 0$ ，则克一莫方程是适用的，其具体形式为

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_{e+} + \alpha_{e-} + \alpha_a) \quad (1-45)$$

式中  $\alpha_{e+}$  为晶体中正离子的电子极化率； $\alpha_{e-}$  为负离子的电子极化率； $\alpha_a$  为离子极化率。

考虑到式 (1-38)，上式又可写为

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} + \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha_e \quad (1-46)$$

上式最清楚不过地表明了：当离子晶体受到电场作用时，总的介电常数是由两部分极化，即电子位移极化与离子位移极化贡献的。

#### 4. 克一莫方程能换写成利用可直接测量的量来表达的更简洁的公式

在由式 (1-35) 表示的克一莫方程的右边包含了一个既与环境温度有关而又不易直接测定的参数N，使在许多场合下应用克一莫方程不够方便，因此，常作如下简单处理，引出较为简洁易算的表达公式：

将克一莫方程两边各乘以电介质的克分子体积M/ρ (M—分子量；ρ—电介质密度)，有

$$\frac{M \epsilon - 1}{\rho \epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha \frac{M}{\rho}$$

由此即得到

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \alpha \equiv P_s \quad (1-47)$$

式中：N<sub>0</sub>为阿佛加德罗常数，N<sub>0</sub>=6.06×10<sup>23</sup>。

P<sub>s</sub>称为克分子极化强度 (molar polarization)。

显然，利用式 (1-47) 来计算某种介质的分子极化率α就容易得多，因为M、ρ都是容易测定的量，而N<sub>0</sub>与ε<sub>0</sub>为已知常数，这样唯一的未知数ε便可方便求出。在实际应用中，还常常将由

式 (1-47) 求得的克分子极化强度P<sub>s</sub>作成是 $\frac{1}{T}$ 的函数关系图，

从图直接判断分子的极性。见图1—11。

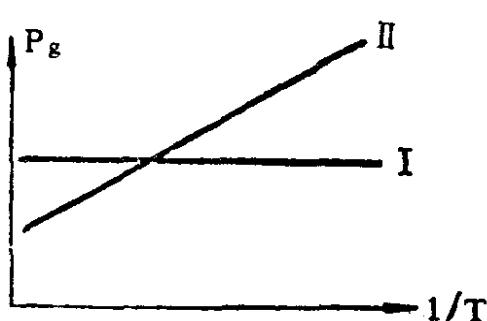


图 1-11 克分子极化强度  
与温度的关系

由图所示可有以下两种情形：

(1)  $P_g$  与温度无关，这表明组成介质的分子是非极性的，不具有固有偶极矩，此时得到图1—11中所示的与横轴相平行的直线 (I)。

(2)  $P_g$  与温度有关。这种关系主要反映为

$$P_g = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \left( \alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right)$$

此时，作为  $1/T$  的函数的  $P_g$  在图中应为一斜直线 (II)。凡有图示直线 II 的特性的分子是极性的，具有固有偶极矩。其大小可由图中该斜直线斜率方便地算出。

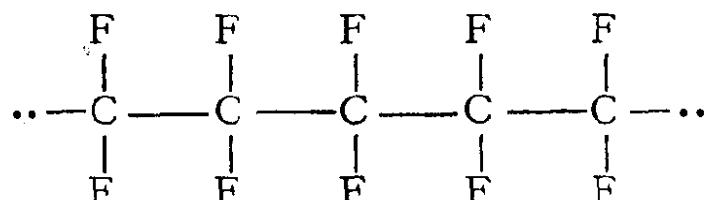
如果我们只是考虑由纯电子极化所造成的克分子极化，则又可将式 (1—47) 改写为

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \alpha_e \equiv P_R \quad (1-48)$$

此处  $P_R$  称为克分子折射度 (又叫“分子折射”：molar refraction)。

例：求取聚四氟乙烯 ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub> 的电子极化率及其电容器的电容温度系数。

聚四氟乙烯的结构式为



它是一种非极性固体介质，由表1—2查得 $n^2=2.1$ ,  $M=100$ ,  $\rho=2.2 \sim 2.3$ 克/厘米<sup>3</sup>。

应用式(1—48)可以方便求出聚四氟乙烯分子的极化率：

$$\alpha_e = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \cdot \frac{3\epsilon_0}{N_0} = \frac{1.1}{4.1} \cdot \frac{100}{2.2} \cdot \frac{3 \times 8.85 \times 10^{-12}}{6.06 \times 10^{23}}$$

$$= 5.34 \times 10^{-10} \text{法} \cdot \text{米}^2$$

电容量温度系数可用下式决定：

$$\beta_c = \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} = \frac{1}{\epsilon} \frac{de}{dT} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{D} \frac{dD}{dT} \quad (1-49)$$

式中 $\frac{1}{D} \frac{dD}{dT}$ 为温度每变化1℃电极间距离的相对变化。显然，它与电极金属的线膨胀系数有关。设电极与介质紧密贴紧，则当温度升高时，电极的膨胀使电极间距离减小，且可认为这种减小是金属电极厚度增量的两倍： $\frac{\Delta D}{\Delta T} = -2 \frac{\Delta l}{\Delta T}$ ，其中 $\Delta l$ 为电极厚度的增量，它的大小可由金属的线膨胀系数 $\beta_L$ 和电极原来厚度 $l$ 来表示：

$$\frac{\Delta l}{\Delta T} = \beta_L \cdot l, \text{ 即 } \frac{1}{l} \frac{dl}{dT} = \beta_L$$

而 $\frac{1}{A} \frac{dA}{dT} \approx 2\beta_L$ ，于是

$$\frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \approx \beta_e + 2\beta_L - \beta_L = \beta_e + \beta_L$$

将式(1—40)代入后得到

$$\beta_c = \left[ 1 - \frac{(\epsilon_\infty - 1)(\epsilon_\infty + 2)}{\epsilon_\infty} \right] \beta_L$$

$$= \left[ 1 - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{n^2} \right] \beta_L$$

$$= \left[ 1 - \frac{(2.1 - 1)(2.1 + 2)}{2.1} \right] \beta_L$$

$$= -1.148 \beta_L$$

制造电容器电极用的铝，其线胀系数为 $23.8 \times 10^{-6} \text{ } 1/\text{ } ^\circ\text{C}$ ，代入上式得到

$$\beta_c = -0.273 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{ } ^\circ\text{C}}$$

此值要比金属化聚苯乙烯电容器的电容温度系数（约 $-1.7 \times 10^{-4}$ ）要小，说明聚四氟乙烯电容器电容量的温度稳定性比聚苯乙烯电容器要好，在要求电容量温度稳定性较高的场合，即可考虑选用聚四氟乙烯薄膜材料或其它 $\beta_c$ 值小的介质材料（如空气、真空等）作为电容器介质。

**表 1—2 非极性固体电介质的性质**

项 目	电 介 质				
	金 刚 石	苯	聚 乙 烯	聚 四 氟 乙 烯	聚 苯 乙 烯
分 子 式	C	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$(\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n$
分 子 量 M	12	128	28	100	104
密 度 $\rho(\text{g/cm}^3)$	3.5	1.15	0.92-0.95	2.2-2.3	1.04-1.06
线膨胀系数 $\beta_e (10^{-4}/\text{ } ^\circ\text{C})$	—	—	1-5	4-5	1
光折射率 n	2.4	1.58	1.55	1.43	1.5-1.6
光折射率平方 $n^2$	5.7	2.5	2.4	2.1	2.3-2.5
介电常数 $\epsilon$	5.7	2.5	2.3-2.4	1.9-2.2	2.5-2.6
介电常数的温度系数 $\beta_\epsilon (10^{-4}/\text{ } ^\circ\text{C})$	—		3-13	8.5-11	2.5

## §1-5 极性液体介质的有效电场

德拜方程(1-43)经过简单的数学推导与整理后，便可写成以下形式：

$$\varepsilon = 1 + \frac{\frac{N}{\epsilon_0}(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})}{1 - \frac{N}{3\epsilon_0}(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})} \quad (1-50)$$

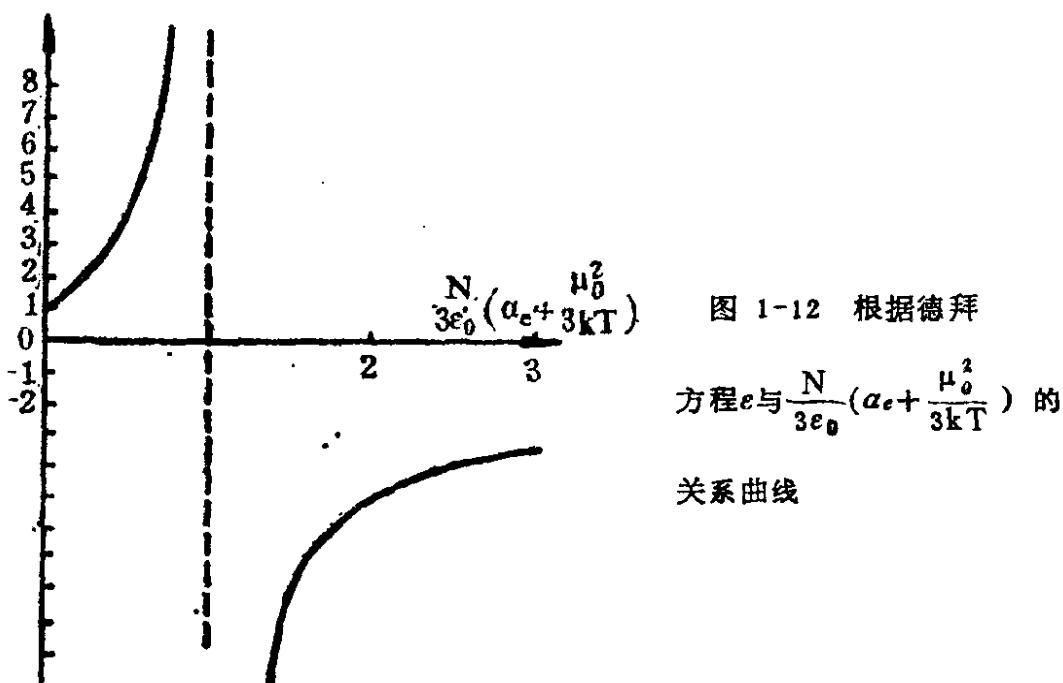
由式(1-50)可见，在温度下降时，式中偶极分子极化率 $\frac{\mu_0^2}{3kT}$ 的值将增加，当于某一温度下，分母中的 $\frac{N}{3\epsilon_0}(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})$ 的值等于1时，便出现介电常数 $\varepsilon$ 为无穷大的情况；当温度继续降低， $\varepsilon$ 有可能变为负值。 $\varepsilon$ 按这样情形变化时，应能作出 $\varepsilon$ 与 $\frac{N}{3\epsilon_0}(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})$ 的函数关系，如图1-12所示。然而图1-12所示关系，在极性介质的实验中并未发现，这就说明德拜方程不适用于极性液体。

德拜曾经试图引入一个特定的假设，来挽救他的理论，即假设液体中分子偶极矩能成功地抵消。然而，这种假设是没有根据的，例如水或冰的结构已经清楚地知道，其中的分子偶极矩不可能成对地抵消。事实上，在极性液体的情形下， $E_2 \neq 0$ 。

如果把式(1-50)中的分母第二项的 $N(\alpha_e + \frac{\mu_0^2}{3kT})$ 视为临界(单位体积)极化率 $\beta_c$ ，那么，当介质极化率增加到临界值( $\beta_c$ )时， $\varepsilon$ 就成为无穷大，而再大时即变为负值。这在物理意义上可理解为：当极化率 $\beta > \beta_c$ 时，材料结构变为不稳定，介质形成一个不需要外电场的作用而自发具有电矩，这实际上认为强

极性液体是一种铁电介质（或强性介质）的假设，未被采用，因为其中既不出现自发极化，又不出现表征铁电介质的反常电性能（见第五章）。

因此，必须重新建立物理数学模型以计算极性液体介质中的分子有效电场。在这方面，翁萨格（Onsager）作了比较成功的尝试。



### 翁萨格模型概说

在翁萨格模型中，把介质中某一分子看作是位于与分子大小相仿的真实空腔中心的可极化的点偶极子，其偶极矩为  $\vec{\mu}$ ，如图 1—13 所示。

在图示空腔以外的其余部分被视为介电常数为  $\epsilon$  的连续线性介质。

翁萨格提出：把作用在空腔中心分子上的有效电场看成是两部分的叠加，即

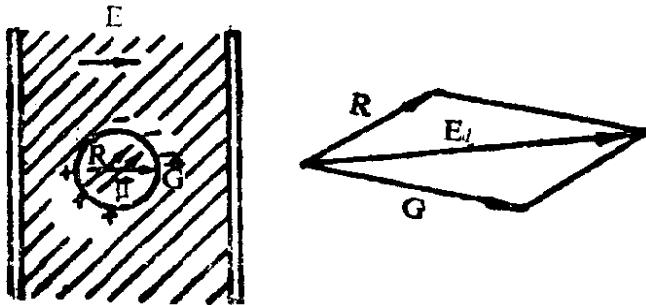


图 1-13 翁萨格 (Onsager)  
模型

$$\vec{E}_i = \vec{G} + \vec{R} \quad (1-51)$$

其第一部分电场为空腔电场  $G$ , 它是在假想把被考察中心分子撤走而只留下半径为  $a$  的真空球时, 由外加电场  $E$  在空球内引起的电场。由于球腔内介电常数为 1, 球外介电常数为  $\epsilon$ , 故外电场在其界面附近产生畸变, 如图 1-14(a) 所示。可见, 空腔电场  $\vec{G}$  直接与外加电场有关, 其方向与宏观电场  $\vec{E}$  亦相同。

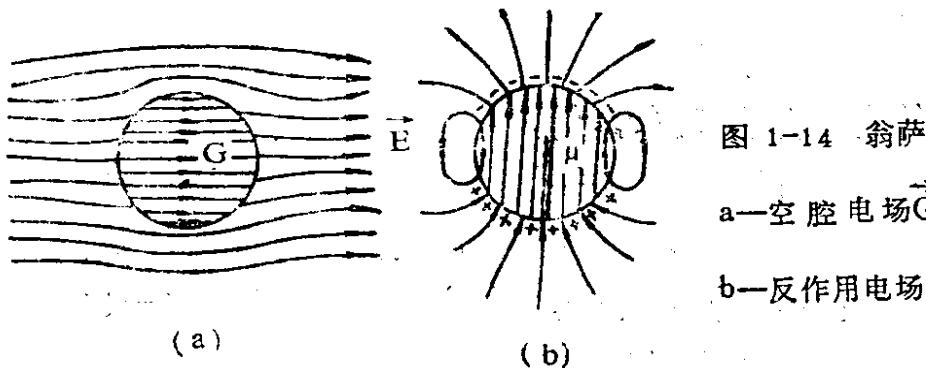


图 1-14 翁萨格内电场

a—空腔电场  $\vec{G}$

b—反作用电场  $\vec{R}$

### 空腔电场 $\vec{G}$ 的计算

空腔电场  $G$  可以利用简单的边界条件, 从拉普拉斯方程  $\nabla^2 \Phi = 0$  推导出来, 故空腔电场  $G$  的求取, 实际上是求解静电场的问题。

球面坐标系中的拉普拉斯方程的形式为

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

$$\frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}) = 0 \quad (1-52)$$

式中， $r$ 是由坐标原点到电位为 $\Phi$ 的一点的距离； $\theta$ 是Z轴与电位为 $\Phi$ 的该点所引矢径之间的夹角； $\varphi$ 为方位角， $\Phi$ 为电位。

若设电场 $E$ 沿Z轴加上，则由于圆球内产生的电场 $\vec{G}$ 相对于Z轴具有对称性，故电位中与方位角 $\varphi$ 无关，此时，拉普拉斯方程可简化为

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta}) = 0 \quad (1-53)$$

确定拉普拉斯方程的解，必须要确定其边值条件。

设方程(1-53)的解，在球内为 $\Phi_1$ ；在球外为 $\Phi_2$ 。它们应满足以下边值条件：

(1) 球内电位分布 $\Phi_1(r, \theta)$ ，

当 $r \rightarrow 0$ 时， $\Phi_1(r, \theta)$ 为有限值。 (1-54)

(2) 球外电位分布 $\Phi_2(r, \theta)$ ，

当 $r \rightarrow \infty$ 时， $\Phi_2(r, \theta) = -Er \cos \theta$  (1-55)

(3) 在 $r=a$ 的界面上，没有聚集电荷，故电位应满足：

$$\Phi_1(a, \theta) = \Phi_2(a, \theta) \quad (1-56)$$

那么，在空球交界面处应满足：

$$\epsilon_0 \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \Big|_{r=a} = \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (1-57)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (1-58)$$

可以证明，满足(1-54)~(1-58)的解，具有以下形式：

$$\Phi_1 = -Gr \cos \theta \quad (r \leq a) \quad (1-59)$$

$$\Phi_2 = -E_r \cos\theta - \frac{M \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r^2} \quad (r \geq a) \quad (1-60)$$

式中M为一常数，实际上它就是一个电矩，表示空球表面束缚电荷对球外的影响，形如一个电矩为M的点偶极子的作用。

将式(1-59)、(1-60)代入式(1-57)、(1-58)，则分别得到

$$-\epsilon_0 G = \epsilon_0 \epsilon E + \frac{2M}{4\pi a^3} \quad (1-61)$$

$$G = E + \frac{M}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a^3} \quad (1-62)$$

由式(1-61)和式(1-62)可以解出空腔电场G为

$$\vec{G} = \frac{3\epsilon_0 \epsilon}{2\epsilon\epsilon_0 + \epsilon_0} \vec{E} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} \quad (1-63)$$

$$\vec{M} = -4\pi a^3 \frac{\epsilon_0 \epsilon (\epsilon_0 \epsilon - \epsilon_0)}{2\epsilon_0 \epsilon + \epsilon_0} \vec{E} \quad (1-64)$$

由式(1-63)看出，因为相对介电常数 $\epsilon$ 总是大于1的，因此，空腔电场G总是比外加电场E来得强。如果极性液体的 $\epsilon$ 大时，G的值又比洛仑兹场小得多。

### 反作用电场R的计算

令偶极子轴与Z轴方向一致。假设反作用电场是均匀的（如不均匀，则边界条件将不满足）。在这种情形下，电场 $\vec{R}$ 与偶极子轴和Z轴相平行，且应满足下列边界条件：

当 $r \rightarrow \infty$ 时， $\Phi_2(r, \theta) = 0$ ；

当空球半径 $a \rightarrow \infty$ 时， $\Phi_1(r, \theta) = \frac{\mu \cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ，式中 $\mu$ 为极性

分子的总电矩，它等于分子的固有偶极矩 $\mu_0$ 与感应电矩 $\alpha_e E_i$ 的矢量和，即

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \alpha_e \vec{E}_i \quad (1-65)$$

而边界处 ( $r=a$ ) 应满足边界条件 (1-57) 和 (1-58)，则有

$$\frac{2\mu}{4\pi a^3} + \epsilon_0 R = A \frac{2\mu}{4\pi a^3} \quad (1-66)$$

$$-\frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 a^3} + R = -A \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (1-67)$$

对式 (1-66)、式 (1-67) 求解，得到

$$\vec{R} = \frac{2(\epsilon - \epsilon_0)}{2\epsilon + \epsilon_0} \frac{\vec{\mu}}{4\pi\epsilon_0 a^3} = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{\mu}}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (1-68)$$

$$A = \frac{3\epsilon_0\epsilon}{2\epsilon_0\epsilon + \epsilon_0} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1}$$

于是，极性液体的翁萨格有效电场表达式为

$$\vec{E}_i = \vec{G} + \vec{R} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\vec{\mu}}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (1-69)$$

下面导出翁萨格方程 (Onsager's equation)。

考虑到在翁萨格模型中， $N = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} a^3} = \frac{3}{4\pi a^3}$

代入式 (1-39)，有

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0} = \frac{\frac{3}{4\pi a^3} \alpha_e}{3\epsilon_0} = \frac{\alpha_e}{4\pi\epsilon_0 a^3}$$

$$\text{因此, } \mu = \mu_0 + 4\pi\epsilon_0 a^3 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} E_i \quad (1-70)$$

式中  $\mu_0$  为一个气相分子的偶极矩。

由式 (1-69) 和 (1-70) 解出  $E_i$  和  $\mu$ :

$$\begin{aligned} E_i &= (\mu - \mu_0) \frac{n^2 + 2}{(n^2 - 1)4\pi\epsilon_0 a^3} \\ \mu &= \frac{\frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E + \frac{n^2 + 2}{(n^2 - 1)4\pi\epsilon_0 a^3} \mu_0}{\frac{n^2 + 2}{(n^2 - 1)4\pi\epsilon_0 a^3} - \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)4\pi\epsilon_0 a^3}} \\ &= \frac{\frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E + \frac{n^2 + 2}{(n^2 - 1)4\pi\epsilon_0 a^3} \mu_0}{\frac{6\epsilon + 3n^2}{(n^2 - 1)(2\epsilon + 1)4\pi\epsilon_0 a^3}} \end{aligned}$$

经整理后, 得到

$$\vec{E}_i = \frac{\epsilon(n^2 + 2)}{2\epsilon + n^2} \vec{E} + \frac{2(\epsilon - 1)(n^2 + 2)}{3(2\epsilon + n^2)} \frac{\vec{\mu}_0}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (1-71)$$

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon(n^2 + 2)}{2\epsilon + n^2} \alpha \vec{E} + \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \vec{\mu}_0 \quad (1-72)$$

由式 (1-72) 可见,  $\mu$  由两部分组成, 其中一部分与外电场有关, 为感应极化贡献; 另一部分则与外电场无关, 令这一分量为

$$\mu_1, \mu_1 = \frac{(n^2 + 2)(2\epsilon + 1)}{3(2\epsilon + n^2)} \mu_0, \text{ 不言而喻, } \mu_1 \text{ 的出现是在无外电}$$

场作用时由于分子互作用的贡献，这种属于一个液体分子的偶极子的偶极矩比气相分子偶极矩 ( $\mu_0$ ) 大30%左右。

现讨论弱电场时，极性液体的介电常数 $\epsilon$ 的计算方法。

考虑到

$$\begin{aligned} P &= N\mu = \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} N\alpha E + \frac{(n^2+2)(2\epsilon+1)}{3(2\epsilon+n^2)} N\mu_0 \\ &= \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} N\alpha E + N\mu_1 \\ &= \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} N\alpha E + N \cdot \alpha G \\ &= \frac{\epsilon(n^2+2)}{2\epsilon+n^2} \cdot N\alpha E + N \cdot \frac{\mu_0^2}{3kT} \cdot \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} E \end{aligned}$$

利用  $P = D - \epsilon_0 E = \epsilon_0 \epsilon E + \epsilon_0 E$  关系和等量

$$\begin{aligned} &(\epsilon-1)(2\epsilon+n^2) - 3\epsilon(n^2-1) \\ &= (\epsilon-n^2)(2\epsilon+1) \end{aligned}$$

及  $\alpha = \frac{\mu_0^2}{3kT}$ ，便得到如下翁萨格方程：

$$\frac{(\epsilon-n^2)(2\epsilon+n^2)}{\epsilon(n^2+2)^2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1-73)$$

或

$$\epsilon = \frac{N\mu_0^2}{9kT} \frac{(n^2+2)^2}{2\epsilon_0} + \frac{1}{2} n^2 \left(1 + \frac{n^2}{\epsilon}\right) \quad (1-74)$$

$$\mu_0^2 = \frac{9\epsilon_0 k T}{N} \frac{(\epsilon-n^2)(2\epsilon+n^2)}{\epsilon(n^2+2)^2} \quad (1-75)$$

考虑到

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{3(\epsilon - n^2)}{(\epsilon + 2)(n^2 + 2)} \quad (1-76)$$

翁萨格方程又可写成

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N \mu_0^2}{\epsilon_0 3kT} \frac{\epsilon(n^2 + 2)}{(2\epsilon + n^2)(\epsilon + 2)} \quad (1-77)$$

当  $n^2 \approx 1$  时，翁萨格方程 (1-77) 可写成：

$$\epsilon \approx 1 + \frac{\mu_0^2 N}{3kT \epsilon_0} \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} \quad (1-78)$$

当  $n^2 \ll \epsilon$  时，翁萨格方程 (1-77) 又可写为：

$$\epsilon \approx \frac{N \mu_0^2}{9kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{2\epsilon_0} + \frac{1}{2} n^2 \approx \frac{N \mu_0^2}{9kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{2\epsilon_0} \quad (1-79)$$

当  $\mu_0 = 0, \epsilon = n^2$  时，翁萨格方程式 (1-77) 便转化为克—莫方程：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha. \quad (1-80)$$

显然， $\mu_0 = 0, \epsilon = n^2$  的情形，就是非极性液体的情形，此时仅有电子式极化而无转向极化。

对翁萨格理论的简要讨论：

1. 翁萨格理论颇为成功地解决了极性液体介质极化电场的计算问题，所得极化电场  $G = \frac{3\epsilon E}{2\epsilon + 1} \approx 1.5E$  (当极性介质  $\epsilon \gg 1$  时)，这在物理概念上是合理的。

2. 利用翁萨格方程计算出的介电常数，不论极化率为怎样的有限值，都不会出现负值或无限大的不合理的结果。

3. 由翁萨格方程计算出的某些极性液体的介电常数与实测

值比较接近，如在图1—15中，虚线是德拜方程，实线是翁萨格方程（1—74），圆点系对一般极性液体介质（丙酮）实测结果，由图可见，圆点基本落在实线上。这说明翁萨格方程比德拜方程有所改进，适用于一般极性液体介质。因为在导出德拜方程时，实际上忽略了偶极分子间的互作用，认为极性分子（偶极矩为 $\mu_0$ ）可以自由转向，这对极性气体和弱极性液体不会导致很大误差，但对于极性液体，由于偶极子间互作用较大而不可忽略，翁萨格将这部分作用计入“反作用电场”，不言而喻，这是翁萨格理论比之德拜理论确是前进了一步，但是，在翁萨格模型理论中，把每个极性分子周围（空球以外介质）看成是连续均匀介质，这实际上等于只考虑了分子间远程力相互作用而忽视了分子的近程力作用，因此，对于极性分子远程力较大、近程力较小的极性液体介质能给出较为满意的结果，而对于由氢键联系的近程力较强的强极性液体（如水、酒精等）所得结果与实测结果偏差较大（如图1—15的×点），这是翁萨格理论的不足之处。

由翁萨格得到的一般方程，联系了电介质的微观参数与宏微量之间的关系，可以用来直接比较实验值和计算值，因此，虽然翁萨格所根据的模型简单，但是，他所提出的理论得到了广泛的应用。翁萨格理论作为解决极性介质极化问题的第一个近似理论，始终受到电介质理论领域内理论工作者和实验工作者们的重视。

正如上述，翁萨格由于把围绕所给分子的媒质看成了具有宏观介电常数 $\epsilon$ 的连续媒质，没有考虑分子与它最邻近的分子的相互作用，同时他未考虑对于许多液体实际存在的非偶极分子的相互作用，因此，对存在有强烈的分子互作用的许多介质来说，在实验结果与按翁萨格方程的计算结果之间发现了最大偏差，要进一步发展极化理论，就必须考虑分子间相互作用，这只有在应用统计方法时才有可能。柯克伍德（Kirkwood）理论就是这样的

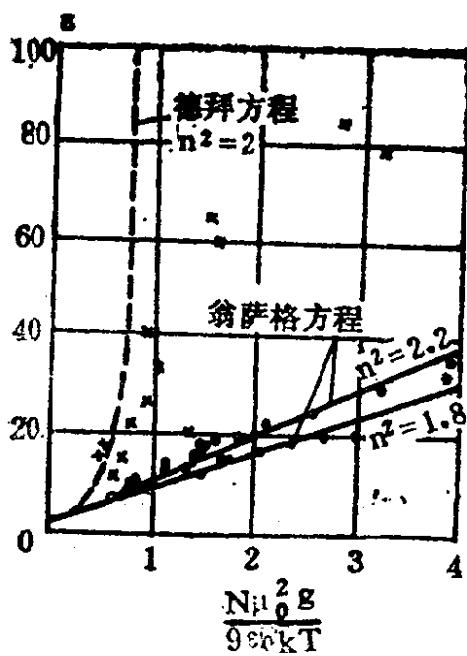


图 1-15 翁萨格方程计算结果与  
实测结果的比较

(·—一般极性液体，如丙酮等；  
×—氢键联系的强极性液体，如  
水和酒精等)

一种统计理论。该理论比较复杂，此处从略。为了便于比较，只列出柯克伍德公式 (Kirkwood's formula)：

$$\frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon + n^2)}{\varepsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{N\mu_0^2 g}{3\varepsilon_0^3 3kT} \quad (1-81)$$

式中，g为柯克伍德校正系数，其值与极性分子近结构有关。

按照柯克伍德公式计算出的极性液体介质的介电常数值比翁翁格公式更为接近实验结果，这说明柯克伍德理论又前进了一步，但由于其中所含校正系数g到目前为止，只能根据实测介电常数来推算出，这样，就大大降低了柯克伍德公式的实用价值。

为了便于将德拜方程翁萨格方程以及柯克伍德方程应用于某些极性液体介质的计算结果与实测结果相比较，列出表1-3。

属于极化统计理论的还有弗洛里赫 (H. Fröhlich) 理论。柯克伍德和弗洛里赫两种理论可参阅 “успехи Физических Наук” (1961.5) 所载的“分子凝聚系统偶极极化的近代理论”。

表1—3 几种极性液体的介电常数理论计算与实测值

项 目	水 $H_2O$	硝基苯 $C_6H_5-NO_2$	乙 醇 $C_2H_5-OH$	丙 醇 $C_3H_7-OH$	氯 苯 $C_6H_5-Cl$	三氯甲烷 $CHCl_3$	丙 酮 $CH_3CO-CH_3$	
$\mu_0 \times 10^{3.0} C \cdot m$	6.23	13.2	5.67	5.53	5.20	3.59	9.50	
分子量	18	125	46	66	112.5	119.2	58.05	
密度 $kg/m^3$	99	120	79	80	110.6	146.9	79.1	
$N_0 \times 10^{27} / m^3$	33.7	5.82	10.4	8.07	5.96	7.56	8.25	
折射率 $n$	1.32	1.553	1.362	1.385	1.525	1.416	1.359	
$n^2$	1.77	2.405	1.85	1.92	2.325	2.09	1.84	
介电常数	德拜 翁萨格 柯克伍德 实测值	-2.83 31.6 67.82 81	-3.75 30.1 — 36.45	-13.5 9.85 9.67 25.8	-337 7.28 8.1 22.2	12.8 6.05 — 10.3	4.52 3.95 — 5.1	-2.64 17.2 — 21.45

## §1-6 电子位移极化

电子位移极化机理已如1.2.3节及图1—7所示。为了具体计算电子极化率 (Electronic Polarizability)，需要采用一定的模型。事实证明，恰当地采用简化的模型比试图运用复杂的方法更容易得到清晰的物理概念与可靠的结果。对电子极化来说，可以任意选择“具有一个点状核的球状负电壳体”模型或“圆周轨道”模型或别的什么模型。

### 1.6.1 具有一个点状核的球状负电壳体模型

任何组成介质的中性原子，均可看作是由一个电荷为  $+Q$  的正电核和周围具有均匀电荷密度的、半径为  $r$  的带负电的球状电

子云组成，如图1—16所示。

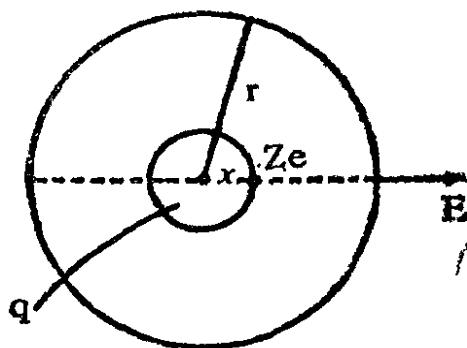


图 1-16 电子极化的球状电  
子云模型

设外加电场E不改变电子云的球形外状。在外电场的作用下，核的中心沿电场方向移动到离原中心的距离为x的一个新位置处。显然，在当电场驱动力 $F=QE$ 与原子体系内弹性恢复力 $F'$ 相等时，该位置则为平衡位置。

根据高斯定理，恢复力（实质上

就是正、负电荷间的库仑引力）只是由总电荷Q包含在半径为x的小球内的那部分电荷q所引起。q由下面的关系式决定：

$$\frac{Q}{\frac{4\pi}{3}r^3} = \frac{q}{\frac{4\pi}{3}x^3}, \quad q = \frac{x^3}{r^3} Q$$

于是，当平衡时有 $F=F'$ ，即：

$$QE_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 x^2} \cdot Q \cdot \frac{x^3}{r^3} Q$$

解出x为

$$x = \frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{Q} E_i \quad (1-82)$$

因此，由于电场的作用，感应产生的偶极矩等于：

$$\vec{\mu} = Qx = 4\pi\epsilon_0 r^3 \vec{E}_i \quad (1-83)$$

及电子极化率为

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (1-84)$$

电子极化率量值的估计：

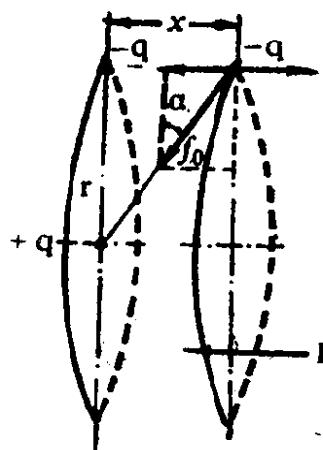
由于 $Q=Ze$  ( $Z$ —原子序数； $e$ —电子电荷)，对最简单的氢

原子， $Q = |e| = 1.6 \times 10^{-19} C$ ，氢原子半径 $r = 0.5 \text{ \AA}$ ，则由式(1—84)决定的 $\alpha_e = 0.139 \times 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ ，即电子极化率 $\alpha_e$ 具有 $10^{-40}$ 量级，单位为法·米 $^2$ 。如设 $E_i = 10^3 \text{ V m}^{-1}$ ，则由式(1—82)可以估计出相对位移 $x$ 的量级为 $10^{-14} \text{ m}$ ，即大约为原子半径( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )的 $10^{-4}$ 倍，或者说是原子半径大小的万分之一，可见，在电子位移极化情形下，核的中心与电子云中心相对位移是极其微小的，了解这一点，对正确建立极化概念是十分有用的。

## 1.6.2 圆周轨道模型

采用玻尔原子模型来计算电子极化率：一个点电荷 $-q$ 沿着围绕核的圆周轨道运行，在电场作用下，轨道沿电场反方向移动距离 $x$ ，见图1—17。

在电场作用下，电荷移动 $x$ ，当电场力与恢复力相等时达到平衡，此时有



$$qE = Kx, \quad x = \frac{qE}{K},$$

式中 $K$ 为弹性联系系数。所产生的感应偶极矩为：

$$\mu = qx = \frac{q^2}{K}E$$

图 1—17 电子极化的圆周轨道模型

其中比例系数即为极化率，即

$$\alpha = \frac{q^2}{K} \quad (1-85)$$

显然，只要能根据所用模型计算出 $K$ 值，即可方便地求出极化率 $\alpha$ 。

由图1—17可见，弹性回复力等于电子与核间的引力 $F_0$ 。在电

场强度方向的投影：

$$F = F_0 \sin \theta = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0(r^2+x^2)} \cdot \frac{x}{(r^2+x^2)^{1/2}}$$

$$= \frac{q^2 x}{4\pi\epsilon_0(r^2+x^2)^{3/2}}$$

式中  $r$  为圆周轨道半径。

当  $x \ll r$  时，上式变为  $F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} x$

此式表明当位移  $x$  很小时，回复力与位移  $x$  成正比，其比例系数就是  $K$  值，因此，在将  $K = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$  代入式 (1-85)

后即得：

$$\alpha = \frac{\frac{q^2}{q^2}}{\frac{4\pi\epsilon_0 r^3}{4\pi\epsilon_0 r^3}} = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (1-86)$$

所得结果与采用球状模型得出的结果完全一致。较为严格的量子力学计算所给出的结果，在数量级上与式 (1-84) 或式 (1-86) 符合：

$$\alpha_e = \frac{9}{2} \times 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (1-87)$$

即氢原子的电子极化率为  $0.626 \times 10^{-40}$  法·米<sup>2</sup>，可见，应用经典物理方法与量子力学方法所得极化率的量级都是  $10^{-40}$  法·米<sup>2</sup>，这与实验结果是吻合的。

式 (1-84)、(1-86) 以及 (1-87) 都反映出一个共同规律，即：电子极化率  $\alpha_e$  的值，是随着原子半径  $r$  的增大而增大的。因为原子半径的变化在门捷列夫周期表中是有一定规律的，故  $\alpha_e$  值的变化亦相应表现出规律性，见表 1-4 和表 1-5。对同族元素，其  $\alpha_e$  值有规律地自上而下地增大，这是因为轨道上电子总数

增多，相应外轨道半径增大，电子与核联系变弱，在电场作用下，电子云易于变形，故极化率逐一变大。而在同一周期中，元素从左至右，电子极化率可能增大亦可能减小，因为从左至右，原子所含电子数增多，每一电子在电场作用下都对极化有所贡献，电子数目增多，自然使 $\alpha_e$ 具有增大的趋势，但同时库仑引力增大又可能导致原子半径减小，使 $\alpha_e$ 有减小趋势，故 $\alpha_e$ 究竟是增大还是减小，需视以上两种因素哪一种占有优势。

任何离子都具有一定的电子结构，故同样可以用电子极化率来表征其电子极化能力强弱。离子的电子极化率的变化规律与上述原子的大致相同，它随离子半径及价电子数增加而增大。见表

表 1—4 同族元素的  
电子极化率

周期	元素类： (元素类：0)	$\alpha_e (10^{-40} F \cdot m^2)$
1	He	0.22
2	Ne	0.43
3	Ar	1.80
4	Kr	2.74
5	Xe	4.44

表 1—5 同周期元素的电  
子极化率

周期：2	元素的类			
	IV	V	VI	VII
元素	C	N	O	F
$\alpha_e$ ( $10^{-40} F \cdot m^2$ )	1.07	1.07	0.71	0.44

1—6。

最后有两点是值得注意的，即

(1) 凡是 $\alpha_e / 4\pi\epsilon_0 r^3$ 值大的粒子对极化都有较大贡献。因为由式(1—26)可知 $P = N\alpha_e E$ ，如果N大， $\alpha_e$ 大，在一定内电场下，P就大，故当粒子半径r小时，单位体积内的极化粒子数N将

表 1—6 离子的半径与电子极化率

离子	$\alpha_e$ ( $10^{-40}$ $F \cdot m^2$ )	r ( $10^{-10}$ m)	$r^3$ ( $10^{-30}$ $m^3$ )	$\frac{\alpha_e}{4\pi\epsilon_0 r^3}$	离子	$\alpha_s$ ( $10^{-40}$ $F \cdot m^2$ )	r ( $10^{-10}$ m)	$r^3$ ( $10^{-30}$ $m^3$ )	$\frac{\alpha_s}{4\pi\epsilon_0 r^3}$
$Li^+$	0.088	0.78	0.475	0.166	$Rb^+$	2.01	1.49	3.31	0.547
$Be^{2+}$	0.039	0.34	0.039	0.891	$Sr^{2+}$	1.58	1.27	2.05	0.692
$B^{3+}$	0.022	0.26	0.018	1.14	$Y^{3+}$	1.13	1.06	1.19	0.857
$C^{4+}$	0.0133	0.20	0.008	1.50	$Zr^{4+}$	0.889	0.87	0.66	1.21
$O^{2-}$	3.06	1.32	2.30	1.20	$Te^{2-}$	1.07	2.11	9.40	1.02
$F^-$	1.09	1.33	2.36	4.417	$I^-$	10.32	2.20	10.64	0.684
$Na^+$	0.22	0.98	0.94	0.210	$Ca$	0.56	1.06	1.19	0.444
$Mg^{2+}$	0.127	0.78	0.475	0.240	$Ba^{2+}$	1.88	1.43	2.92	0.579
$Al^{3+}$	0.074	0.57	0.186	0.360	$La^{3+}$	1.76	1.22	1.82	0.869
$Si^{4+}$	0.043	0.39	0.059	0.657	$Ce^{4+}$	1.33	1.02	1.06	1.13
$S^{2-}$	6.55	1.74	5.27	1.12	$Cu^+$	2.01	1.0	1.0	1.81
$Cl^-$	3.83	1.81	5.93	0.579	$Zn^{2+}$	0.127	0.83	0.572	0.199
$K^+$	0.971	1.33	2.35	0.382	$Ag^+$	2.05	1.13	1.44	1.28
$Cs^+$	2.84	1.65	4.49	0.552	$Cd^{2+}$	1.07	1.03	1.09	0.88
$Sc^{3+}$	0.43	0.80	0.51	0.750	$Hg^{2+}$	2.21	1.12	1.41	1.41
$Ti^{4+}$	0.30	0.64	0.262	1.04	$Cu^{2+}$	0.744	0.82	0.552	1.21
$Se^{2-}$	7.13	1.91	8.97	0.922	$Pb^{2+}$	4.8	1.32	2.3	1.89
$Br^-$	5.33	1.93	7.53	0.638					

增大。因此，要想得到介电常数大的电介质，常常在介质内加入比值  $\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$  大的离子，例如  $Pb^{2+}$ 、 $O^{2-}$ 、 $Ti^{4+}$  等（见表 1—6），这一原则在工程实际中具有重要的指导意义，事实上，在物质组成中含有这些离子的无机陶瓷材料一般都具有较高的介电系数。

(2) 电子极化的建立时间极短, 约 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 秒, 这就决定了电子极化几乎是瞬时完成的, 不产生能量损耗, 同时电子极化率 $\alpha_e$ 与温度是无关的, 因为温度变化不会影响原子或离子的半径。

在恒定电场中, 任何电介质都要发生电子位移极化, 而不管其物质组成如何。

## §1-7 离子位移极化

实验发现, 离子晶体介质的介电常数值比 $n^2$ 值要大得多, 如

$$\text{KCl: } n^2 = 2.13, \epsilon = 4.68$$

$$\text{TiO}_2: n^2 = 7.3, \epsilon = 110 - 114$$

$$\text{CaF}_2: n^2 = 1.99, \epsilon = 8.43$$

$$\text{钠一钙一硅玻璃: } n^2 = 2.28 - 2.31, \epsilon = 12 - 18$$

这一结果说明: 在广泛应用的离子晶体介质中, 除存在电子位移极化机制以外, 还存在别种极化机制。因为组成质点是正、负离子, 在电场作用下, 正离子将偏离其平衡位置顺电场方向发生位移, 负离子则相反, 这样就必然地发生了极化, 我们就把这种由于正、负离子发生相对位移而形成的极化, 称之为离子位移极化 (ionic polarization)。

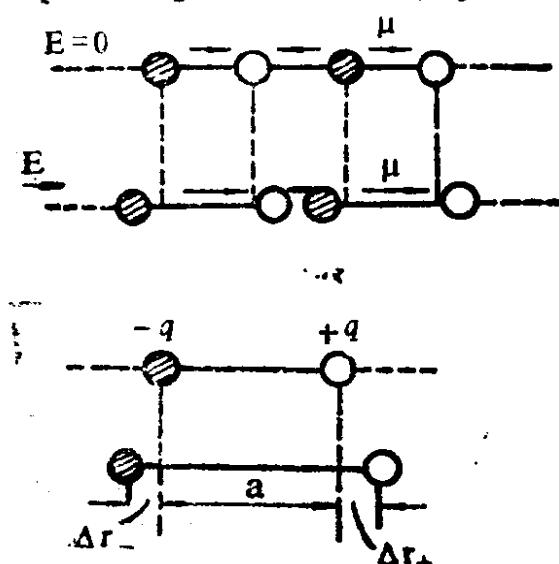


图 1-18 正、负离子间相对位移

最简单的离子晶体 (例如 NaCl型) 结构及离子在电场作用下所发生的相对位移如图1—18所示。

当位移 $\Delta r$ 不很大时, 可把正、负离子间的回复力看作是准弹性力。当电场力与弹性回复力相等时, 正、负离子在新的位置上处于平衡态, 此时有:

$$qE_i = K\Delta r$$

正负离子位移所形成的偶极矩 $\mu$ 为

$$\mu = \alpha_i E_i = q \Delta r$$

于是

$$\alpha_i = \frac{q^2}{K} \quad (1-88)$$

由此可见，欲确定离子位移极化率 $\alpha_i$ ，与电子位移极化情形（式1-85）一样，关键在于如何求取正负离子间的准弹性联系系数 $K$ 。

$K$ 值可用两种方法求取：

1. 根据正负离子对的固有谐振频率用实验方法求取 $K$ 值。

设正、负离子质量分别为 $m_1$ 和 $m_2$ ，其固有谐振角频率 $\omega_0$ 和固有谐振频率 $v_0$ 为：

$$\omega_0 = 2\pi v_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (1-89)$$

式中 $m$ 为离子对的折合质量：

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad , \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

因此

$$K = 4\pi^2 v_0^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad ,$$

利用波动力学及物理化学中的简单关系

$$v_0 = \frac{C}{\lambda} \quad , \quad m_1 = \frac{M_1}{N_0} \quad , \quad m_2 = \frac{M_2}{N_0}$$

则离子间的准弹性联系系数 $K$ 可由下式决定：

$$K = \frac{4\pi^2 c^2 M_1 M_2}{\lambda^2 (M_1 + M_2) N_0} \quad (1-90)$$

式中 $c$ 为光速； $\lambda$ 为对应于谐振频率 $v_0$ 的波长； $M_1$ 与 $M_2$ 分别为正

负离子的原子量，而 $N_0$ 则为阿佛加德罗常数。

将式(1—90)代入式(1—88)后得到

$$\alpha_i = \frac{q^2}{K} = \frac{N_0 q^2 \lambda^2 (M_1 + M_2)}{4\pi^2 c^2 M_1 M_2} \quad (1-91)$$

式中 $\lambda$ 可由离子对的吸收光谱求出，其它各参数均为已知常数，故离子极化率(ionic polarizability)利用式(1—91)可以方便地加以计算。

2. 根据离子间相互作用能量推求K值。设 $u(r)$ 和 $u(r + \Delta r)$ 分别是正负离子发生位移前和位移后的互作用能量，因此，可写出以下关系：

$$\begin{aligned} u(r + \Delta r) - u(r) &= \int_0^{\Delta r} F d\Delta r = \int_0^{\Delta r} K \Delta r d\Delta r \\ &= \frac{1}{2} K (\Delta r)^2 \end{aligned} \quad (1-92)$$

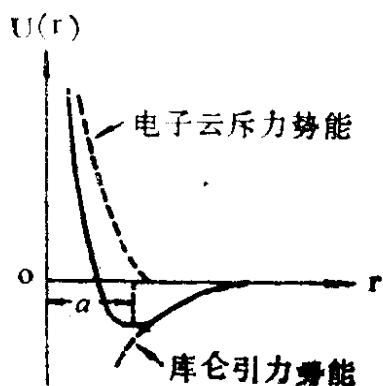
注意到对一定的离子晶体结构，其 $r$ 与 $u(r)$ 均为常量，于是在对式(1—92)两边对 $\Delta r$ 微分两次，便可得到K值为：

$$K = \left. \frac{\partial^2 u(r + \Delta r)}{\partial (\Delta r)^2} \right|_{\Delta r \rightarrow 0} \quad (1-93)$$

在由正负离子组成的“分子”系统中，既存在两个异性离子间的库仑引力势能，也存在正负离子核周围电子云间的排斥能，前者大小为 $-q^2/4\pi\epsilon_0 r$ ，而后者为 $b/4\pi\epsilon_0 r^2$ ，因此，一对离子间的互作用能为

$$u(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1-94)$$

$u(r)$  随  $r$  的变化曲线见图 1-19。



由图 1-19 可见，当  $r=a$  时离子处于平衡状态， $u(r)$  应具有极小值，即  $\frac{\partial u(r)}{\partial r} \Big|_{r=a} = 0$ ，由此关系可以从式 (1-94) 解出

$$b = \frac{q^2 a^{n-1}}{n}$$

图 1-19 离子间互作用势能 式中  $n$  为晶体离子间电子云排斥能指数，它是晶格参数之一，可由实验确定其值，一般晶体的  $n$  值在 9~12 之间。

将  $b$  值代入式 (1-94)，得到

$$u(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{q^2 a^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n r^n} \quad (1-95)$$

因此，由式 (1-93)

$$\begin{aligned} K &= \frac{\partial^2 u(a + \Delta r)}{\partial(\Delta r)^2} \Big|_{\Delta r \rightarrow 0} = \left[ -\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 (a + \Delta r)^3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{(n+1)q^2 a^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 (a + \Delta r)^{n+2}} \right]_{\Delta r \rightarrow 0} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ -\frac{2q^2}{a^3} + \frac{(n+1)q^2}{a^3} \right] = \frac{(n-1)q^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \end{aligned} \quad (1-96)$$

于是离子极化率为

$$\alpha_i = \frac{q^2}{K} = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{n-1} \quad (1-97)$$

由结晶学知道，离子晶体内离子处于密堆集状态，此时可近似认为正负离子间距离（即晶格常数） $a$ 等于正离子半径 $r_+$ 与负离子半径 $r_-$ 之和，因此，式（1—97）又可写成

$$a_i = \frac{4\pi\epsilon_0(r_+ + r_-)^3}{n-1} \quad (1-98)$$

上面的结果，虽由孤立的一对正负离子导出的，模型不十分精确，但却给出了十分清晰的物理概念，同样也表明了离子极化率与离子半径的立方成正比，毫无疑问，其量级与 $\alpha_e$ 亦相同，为 $10^{-40} F \cdot m^2$ 。

以上系一维计算，若对三维晶体计算导出离子极化率，其方法原理与一维情况下类似，所不同的是需要结合晶体的具体结构情况，分别计入周围离子（可能是同性的，也可能是异性的）的作用，如以氯化钠晶体为例，其结构示意图见图1—20。

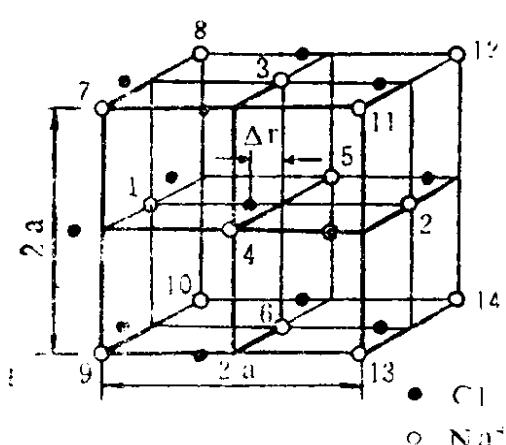


图 1-20 氯化钠(NaCl)晶体结构

在图1—20中，若取某一负离子作为考察离子并作为坐标原点，那么，与之最邻近的是6个正离子，距离为 $r$ ，这6个离子与被考察离子O之间的库仑引力势能为 $-6e^2/4\pi\epsilon_0 r$ ；

与之稍远的是距离为 $\sqrt{2}r$ 的12个负离子；再远的则是与之相距为 $\sqrt{3}r$ 的

8个正离子，它们与考察离子间的库仑引力势能分别是 $12e^2/4\pi\epsilon_0 r\sqrt{2}$ 和 $-8e^2/4\pi\epsilon_0 r\sqrt{3}$ ，所以氯化钠晶体内某个离子与周围离子的库仑引力势能为：

$$u_1(r) = -\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - 3 + \dots\right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



的有效电场，可以认为就是洛伦兹场。于是此时有变形了的克—莫方程：

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N (\alpha_{++} + \alpha_{--} + \frac{e^2}{K}) \quad (1-104)$$

式中， $e$ 为电子的电荷， $K$ 为弹性联系系数。

如果将电子位移极化贡献的介电常数和离子位移极化贡献的介电常数分开，则有

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{1}{3\epsilon_0} N \frac{e^2}{K} \quad (1-105)$$

式中， $\epsilon_\infty$ 为电子位移极化贡献的（高频）介电常数。

表1—7列出氯化钠型离子晶体的介电常数的实验值和由上式计算得到的值。

表 1—7 碱卤晶体的介电常数\*

晶体	$\epsilon$		$\frac{r_-}{r_+}$	$\frac{a_-}{a_+}$	晶体	$\epsilon$		$\frac{r_-}{r_+}$	$\frac{a_-}{a_+}$
	计算值	实验值				计算值	实验值		
LiF	91.5	9.2-10.0	1.71	32.3	KBr	8.2	4.60-4.81	1.45	5.4
LiCl	<0	11.05	2.32	126.7	KI	9.2	4.94-5.58	1.65	8.6
LiBr	<0	12.10	2.52	164.2	RbCl	—	4.60-5.20	1.21	2.3
LiI	<0	11.03	2.83	244.5	RbBr	8.2	4.70-4.87	1.32	3.0
NaCl	9.4	5.62-6.36	1.85	20.4	RbI	7.5	4.81-5.58	1.48	4.5
NaBr	12.9	5.99-6.33	2.00	26.9	CsCl	—	7.20	1.09	1.5
NaI	14.1	6.15-6.60	2.25	40.1	CsBr	—	—	1.19	1.97
KF	9.7	6.05	1.00	1.2	CsI	—	5.65	1.33	2.93
KCl	7.1	4.50-4.98	1.36	4.2					

\*表列计算值系应用克—莫方程算得，其中涉及的晶体指数n值是按波恩和斯列依杰夫数据。若n按吉耳杰和勃兰特， $\epsilon$ 的计算值与表列数值将有差别。

比较表中所列各晶体的 $\epsilon$ 计算值和实验值，可以看出这两者之间均有一定偏差，若仔细分析后则会发现，对不同的晶体其偏差的幅度明显有别，而且大致可以分成以下三种情况，即：

(1) 锂盐晶体、其特点是：正、负离子半径的比值与电子极化率的比值两者相差很大，用上式算出的 $\epsilon$ 值与实验值相差也大。其原因就在于正、负离子处的有效电场是不同的，若不计及这一因素，将引入很大误差。

(2) 钠盐晶体、其特点： $r_-/r_+$ 与 $\alpha_-/\alpha_+$ 两者比较接近了一些， $\epsilon$ 的计算值与实验值也比较接近了，但相差仍然较大，说明克一莫方程在应用于这种晶体时仍有修改的必要。

(3) 钾、铷盐晶体，这些晶体的特点是， $r_-/r_+$ 与 $\alpha_-/\alpha_+$ 两个比值相近， $\epsilon$ 的计算值与实验值符合得较好，因此，可以认为在符合上述的条件之下，在处理晶体中有效电场及极化参数( $\alpha_a$ 、 $\epsilon$ )时，才可以假设极化时离子的电子云相互畸变不大而近似地保持球形，并采用点偶极子的模型来计算。因而，应用克一莫方程不致引起过大误差。

根据以上分析，可以得到这样的结论，即：

(1) §1—3一节中讨论克一莫方程的具体应用场合时，所说具有立方对称的晶体可以应用克一莫方程的论点，过于笼统和粗糙，实际上需要从微观角度依据不同情况慎重处理。

(2) 当正、负离子半径相差比较远时，一律将正、负离子视为点电荷的模型已不再适用，需要考虑在正、负离子配置中电子云相互渗透的因素，因此必须对介电常数的计算公式加以修正  
(将在第四章中论及)

下面讨论离子晶体的介电常数与温度的关系。

温度对离子晶体介电常数的影响，可以用介电常数的温度系数 $\beta_\epsilon$ 来表征。 $\beta_\epsilon$ 的求取，可利用式(1—104)对温度求导得到，于是有

$$\begin{aligned}
 \frac{3}{(\epsilon+2)^2} \frac{d\epsilon}{dT} &= \frac{1}{3\epsilon_0} (\alpha_{+-} + \alpha_{++} + \frac{e^2}{K}) \frac{dN}{dT} \\
 &+ \frac{-1}{3\epsilon_0} N \frac{e^2}{K^2} \frac{dK}{dT} \\
 &= \frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT} + \frac{-1}{3\epsilon_0} N \frac{e^2}{K^2} \frac{dK}{dT}
 \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}
 \beta_\epsilon &= \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{3\epsilon} \frac{1}{N} \frac{dN}{dT} \\
 &+ \frac{-(\epsilon+2)^2}{9\epsilon_0 \epsilon} N \frac{e^2}{K^2} \frac{dK}{dT} \\
 &= -\frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{\epsilon} \beta_e + \frac{-(\epsilon+2)^2}{9\epsilon_0 \epsilon} N \frac{e^2}{K^2} \frac{dK}{dT}
 \end{aligned} \tag{1-106}$$

由式(1-106)可以看出，当温度升高时，由于电介质的密度减小，使得电子位移极化和离子位移极化所贡献的极化强度都减弱，从而使第一项为负值。但是温度的升高却又使得离子晶体的弹性联系减弱，离子位移极化加强，其结果使得第二项变为正值。第一项与第二项在数值上相差并不多，故综合结果使得离子晶体的 $\beta_e$ 值较小，这就是离子晶体的介电常数随温度升高虽有增大但增加不多的原因，例如：氯化钠晶体的 $\beta_e$ 约为 $3.4 \times 10^{-4}$  $1/^\circ\text{C}$ ；氯化钾晶体的 $\beta_e$ 约为 $3.03 \times 10^{-4} 1/^\circ\text{C}$ 。对大多数离子晶体

B.是正的。

以上讨论的碱卤晶体，一般是不会用来作电介质的，但由于介理论最早多以碱卤晶体为研究对象，研究得也最深入，以碱卤晶体结构模型所引出的基本极化理论对推广应用于实际采用的更为复杂的离子晶体仍具有理论指导意义。

对于工程上应用十分普遍的陶瓷介质，除了电子位移极化贡献外，主要的贡献就是由组成中的正负离子在电场作用下发生的可逆位移引起的离子位移极化。如果在陶瓷晶相中存在晶格缺陷（往往不可避免），那么，就可能还形成一些联系较弱的离子；在玻璃相中，由于引入的一价碱金属离子（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等），也都属于联系较弱的离子，这类弱系离子在电场作用下发生离子松弛极化，这种极化与离子位移极化有着质的差别，关于离子松弛极化的机理详见§1—9。

对于只含形成剂氧化物（如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ）的纯玻璃，由于键能高，结构牢，在电场作用下，电子位移极化与离子位移极化表现得比较纯粹，但 $\epsilon$ 不高。引入一价金属离子可使 $\epsilon$ 提高数倍，但介质损耗同时有明显增大，可见存在别的极化形式，因为单是离子位移极化，是不产生能量损耗的。

离子位移极化建立所需时间与离子晶格振动的周期具有相同的数量级，为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ 秒，比电子位移极化的速度慢2~3个数量级，但同电子位移极化一样，同属于快极化，在极化过程中不伴随有能量的损耗。

## §1-8 转向极化

由电介质分类知道，极性电介质是由具有固有偶极矩 $\mu_0$ 的极性分子组成的。在电场作用下，电介质发生极化，对极化的贡献除电子位移极化外，最主要的则是极性分子转向极化的贡献。

显然，在无电场作用时，极性介质中的极性分子的偶极矩，由于分子热运动的影响，其在各个方向的分布几率是相等的，故就整个电介质来说，其宏观偶极矩为零。但是，当极性分子受到外电场作用时，每个偶极子都会发生转矩，在转矩的作用下，极性分子具有竭力沿电场方向排列的倾向，因为当偶极矩与外施电场方向相同时，偶极子的位能最小，其结果是就电介质整体来看，偶极矩不再等于零而出现沿外电场方向的宏观偶极矩，这样的极化现象就称为偶极转向极化(Polar orientational polarization)。

值得注意的是，电场是驱使极性分子转向的因素，但同时又受到热运动的阻碍。热运动总使偶极子的排布趋向混乱，是阻碍偶极子转向而沿电场方向排列的因素，因此，偶极转向极化是一种与热运动有关的极化形式，可以预料，反映极性分子极化的微观量—极化率 $\alpha_s$ 定与温度T有关。

极性分子转向极化率 $\alpha_s$ 的推导：

设每一偶极矩在电场中的位能为u，它等于

$$u = -\vec{\mu}_0 \cdot \vec{E}_i = -\mu_0 E_i \cos\theta \quad (1-107)$$

式中， $\mu_0$ 为极性分子的固有偶极矩； $E_i$ 为作用在极性分子上的有效电场强度； $\theta$ 为 $\vec{E}_i$ 与 $\vec{\mu}_0$ 间的夹角。

如不计及动能且极性分子相互作用能与单个偶极子在热运动平衡状态下所具有的能量 $kT$ 相比是很小的，根据玻尔兹曼统计，偶极子与电场 $\vec{E}_i$ 的夹角在 $\theta \sim \theta + d\theta$ 之间的极性分子数 $dn$ 等于

$$dn = A \exp\left(\frac{-u}{kT}\right) d\Omega \quad (1-108)$$

式中，A为比例常数， $d\Omega$ 为对应于 $d\theta$ 所张的立体角，k为玻尔兹曼常数，T为绝对温度。

偶极子定向情形示意于图1—21。

由图1—21可见，立体角 $d\Omega$ 等

于

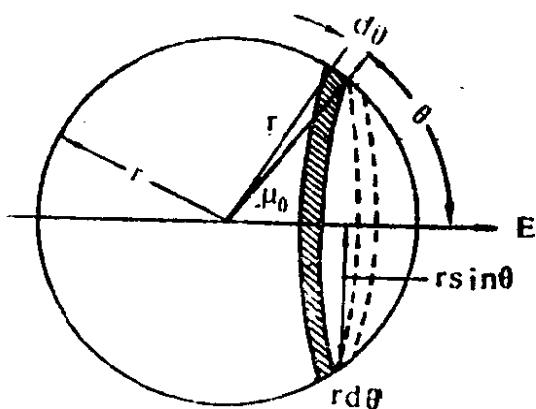


图 1-21 偶极子定向对应于 $d\theta$ 的立体角

$$d\Omega = \frac{2\pi r(\sin\theta)rd\theta}{r^2} = 2\pi\sin\theta d\theta \quad (1-109)$$

于是有

$$dn = A \exp\left(\frac{\mu_0 E_i \cos\theta}{kT}\right) 2\pi\sin\theta d\theta \quad (1-110)$$

每一极性分子的偶极矩在电场方向的分量等于 $\mu_0 \cos\theta$ ，故沿电场方向总的偶极矩（电矩）

$$M = \int_{\Omega} \mu_0 \cos\theta dn = \int_0^\pi 2\pi\mu_0 \cdot A \exp\left(\frac{\mu_0 E_i \cos\theta}{kT}\right) \cdot \cos\theta \sin\theta d\theta,$$

$$\text{极性分子总数为 } \int_{\Omega} dn = \int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu_0 E_i \cos\theta}{kT}\right) 2\pi\sin\theta d\theta$$

于是，沿电场方向的平均偶极矩将等于

$$\bar{\mu}_{Ei} = \frac{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu_0 E_i \cos\theta}{kT}\right) \mu_0 \cos\theta 2\pi\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu_0 E_i \cos\theta}{kT}\right) 2\pi\sin\theta d\theta} \quad (1-111)$$

为了计算式(1-111)中的积分，令

$$\frac{\mu_0 E_i}{kT} = a, \quad \cos\theta = y,$$

则  $dy = -\sin\theta d\theta$ , 将这些符号代入上式得:

$$\begin{aligned}
 \frac{\mu_0}{\mu_{Ei}} &= \frac{\mu_0 \int_{-1}^{+1} y e^{ay} dy - \mu_0 \int_{-1}^{+1} \frac{1}{a} y de^{ay}}{\int_{-1}^{+1} e^{ay} dy - \int_{-1}^{+1} \frac{1}{a} de^{ay}} \\
 &= \frac{\mu_0 \left[ y e^{ay} - \frac{1}{a} e^{ay} \right]_{-1}^{+1}}{\left[ e^{ay} \right]_{-1}^{+1}} = \mu_0 \left[ \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} \right] \\
 &= \mu_0 \left[ \coth a - \frac{1}{a} \right] = \mu_0 L(a) \quad (1-112)
 \end{aligned}$$

式中  $L(a)$  朗杰万函数 (Langevin function), 它等于

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} - \frac{2a^5}{945} - \dots \quad (1-113)$$

在一般情形下,  $E_i \leq 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\mu_0 \approx 10^{-3.0} \text{ C} \cdot \text{m}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ , 则  $a$  值大小约为

$$a = \frac{\mu_0 E_i}{kT} = \frac{10^{-3.0} \times 10^7}{1.38 \times 10^{-23} \times 300} = 0.0024 \ll 1$$

即  $a \ll 1$ , 当  $a \ll 1$  时, 式 (1-113) 可只保留第一项, 即

$$L(a) \approx \frac{a}{3} = \frac{\mu_0 E_i}{3 k T} \quad (1-113a)$$

于是,

$$\bar{\mu}_{E_i} = \frac{\mu_0^2 E_i}{3kT} \quad (1-114)$$

由  $\mu = \alpha E_i$  关系, 便得到极性分子转向极化率

$$\alpha_d = \frac{\bar{\mu}}{E_i} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1-115)$$

由式 (1-115) 可见, 转向极化率  $\alpha_d$  确与温度有关, 且与绝对温度  $T$  成反比。

朗杰万函数曲线示于图1—22, 由图中可以看出: 当  $a \rightarrow \infty$  时, 即  $\mu_0 E_i \gg kT$ ,  $L(a) \rightarrow 1$ , 由式 (1-112) 可得

$$\bar{\mu}_{E_i} = \mu_0 \quad (1-116)$$

此时转向极化出现饱和现象, 一般来说, 这种现象出现在分子电场  $E_i$  很强的情况下。在“饱和”状态下, 即使增大  $E_i$ , 由于极性分子已全部沿电场方向定向, 故偶极矩在电场方向保持为一常数, 而不会有太大改变。这一结果表明: 电场的定向作用远远超过分子热运动的无序化作用。

应当指出: 以上关于转向极

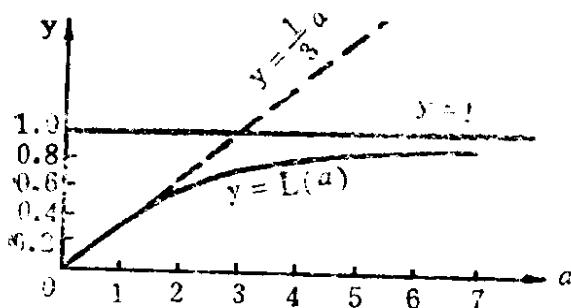


图 1-22 朗杰万函数

化率  $\alpha_d$  的导出是根据  $a = \frac{\mu_0 E_i}{kT} \ll$

1, 即  $\mu_0 E_i \ll kT$  的条件, 实际上, 这一条件是容易满足的, 例如代入一些电介质的固有偶极矩实测值 (列于表1—7), 并考虑

取  $E_i \leq 1 \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$  (室温), 计算出  $\mu_0 E_i = 3.463 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \times 10^7 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} = 3.463 \times 10^{-23} \text{ J}$  (对 HCl), 而  $kT =$

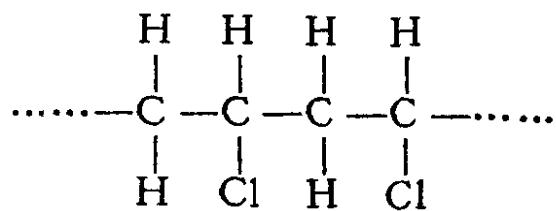
$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 300 \text{ K} = 414 \times 10^{-23} \text{ J}$ , 可见, 在室温附近, 能满足  $\mu_0 E_i \ll kT$  的条件。

表 1—7 一些电介质的固有偶极矩 (实测值)

物质名称	分子式	$\mu_0$ (库·米)	物质名称	分子式	$\mu_0$ (库·米)
氯化氢	HCl	$3.5 \times 10^{-30}$	氯 苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	$5.17 \times 10^{-39}$
氟化氢	HF	$6.7 \times 10^{-30}$	碘 苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	$4.30 \times 10^{-39}$
水	H <sub>2</sub> O	$6.23 \times 10^{-30}$	硝基苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	$5.10 \times 10^{-39}$
丙 酮	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>	$9.47 \times 10^{-30}$	酚	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	$5.20 \times 10^{-39}$

转向极化由于受到分子热运动的无序化作用、电场的有序作用以及极性分子间的长程作用，使得这种极化的建立需要较长的时间，约为  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  秒，甚至更长，故属于慢极化形式，极化过程伴随有能量的损耗。

大量实验研究表明，在电场作用下，发生偶极转向极化的介质，并不局限于极性气体（例如氯化氢，也不只是在极性液体，如丙酮、五氯联苯等液体中，在不少固体介质中也同样发现有偶极转化极化的存在，而不管是有机介质材料还是无机介质材料。只要有机介质中含有极性基，例如羟基OH，实际上就具备了在电场作用下发生偶极转向极化的机制。含有羟基的无定形固体介质，如纤维素，一些树脂、漆等与含有别种极性基的有机高分子化合物，如聚氯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂以及氧化后的石蜡等，它们都可能由于极性基团的旋转，造成偶极转向极化。例如聚氯乙烯塑料，其分子结构式为



由结构式看得出，聚氯乙烯的结构具有不对称性，且含有氯基（-Cl）极性基，故而属于极性高分子聚合物，这类极性高分子聚合物的介电常数是电子位移极化和偶极转向极化贡献的。高分子聚合物的极化与所谓玻化温度（高分子链开始旋转的温度）有关，当外界温度远比玻化温度低时，高聚物的大分子链处于僵硬状态，若加上外电场，此时除电子位移极化外，极性基也只能偏离某个很小的角度；当温度高于玻化温度时，大分子中的极性基和极性链节都可以沿电场方向定向。无机电介质也有可能出现偶极转向极化，例如，晶体介质就可能存在偶极转向极化机制。这种机制往往就是在晶体中形成的，与晶格中离子空位有关的点偶极子。以NaCl简单晶体为例，其中存在的阳离子空位，是一种典型的晶格缺陷。阳离子空位的行为有如一个负电荷，所以是库仑电势的源。如果晶格的温度足够高，有可能使离子作相对地移动，在阳离子空位附近的其中一个阴离子受阳离子空位的库仑电势的作用，会从晶格被挤出，留下一个阴离子空位，这样，它和邻近的阳离子空位一道形成一个偶极子：



这个偶极子是沿着六个晶体学方向 ( $\pm 1, \pm 1, \pm 1$ ) 中的某一个取向的。

上述的空位耦合仅仅是可能存在的晶体偶极子中的一种类型，这个概念是Breckenridge在1954年提出的。一般说，当有不同价态的离子置换了基质离子时，也会产生类似的偶极子，如：一个两价原子（例如Ca）置换了碱金属卤化物中的一个一价阳离子的位置时，它释放两个电子，成为带两个正电荷的离子( $M^{++}$ )，新的 $M^{++}$ 阳离子有一个过剩正电荷，所以它与一个带负电的空位耦合，即与碱金属离子的空位 $\boxed{M}^+$ 耦合，或者与一个填隙卤素离子耦合，都形成偶极子。对于这样形成的晶格中点

偶极子来说，其在外电场作用下的平均偶极矩可以证明为：

$$\overline{\mu_E} = \frac{\mu^2}{3kT} E,$$

这与上面所介绍的朗杰万理论是一致的。

### §1-9 热离子极化（离子松弛极化）

热离子极化是除偶极转向以外的又一种与热运动有关的极化形式，在以下的讨论与推导中，我们将会发现某些处理方法上两者虽可类比，但是两者的极化机制是根本不同的。转向极化由介质中存在的极性分子或极性基团在电场作用下发生向电场方向的旋转而引起，而热离子极化则是介质中存在的某些联系较弱的离子，在电场的作用下发生沿电场方向的跃迁运动引起的，因此，热离子极化只能在由离子组成的或含有离子杂质的介质中出现，例如，工程上常用的玻璃介质，由于改性的需要或者是满足工艺上的需要，总加入有碱金属或碱土金属离子，这些离子在材料内部处于束缚较弱的状态，因而就有热离子极化存在。

现在设法导出热离子极化率 $\alpha_r$ ：

以无定形玻璃（主要由 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{B}_2\text{O}_3$ 组成）为例。玻璃中含有束缚较弱的碱金属离子： $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Li}^+$ 等。它们在热运动的影响下，处于不断振动的状态，如其热运动能超过束缚能，这些离子将离开原来位置而发生一定位移，经过一段与离子尺寸可比的路程，将又被束缚在新的位置上振动。由于无定形玻璃结构的不规则性，其能阶图是有不同的高低起伏的，见图1—23。

假设离子的运动仅局限在图示的有限区域，并且其位能具有有限空间中的相对最小值。再假定离子也可能处于邻近位置，此时离子的位能具有相同深度的相对最小值。根据这些假设，容易取出如图1—24所示能阶模型，考察位置1和位置2离子的位能

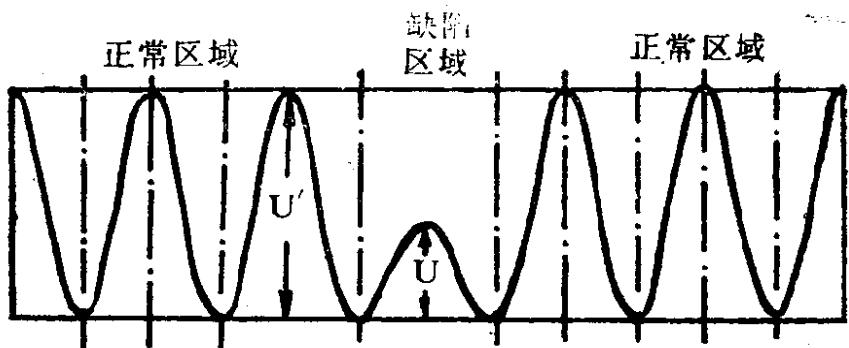


图 1-23 无定形无机玻璃中的能阶

与运动情况，这两个可能位置间的距离设为 $\delta$ 。

显然，只有那些热运动能量 $kT$ 大于或等于局部位垒 $U$ 的离子，才能从平衡位置 1 越过位垒跃迁到位置 2，或相反。

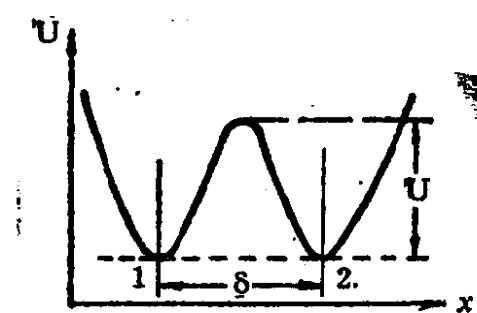


图 1-24 局部位垒

设位于 1 或 2 位置上的弱系离子每单位体积内有 $n_0$ 个，它们都以每秒 $v$ 次的频率作振动，则根据玻尔兹曼能量分布定则可知，离子的振动能 $kT$ 大于束缚能量 $U$ 的几率为

$$n_0 v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (1-117)$$

只有满足 $kT > U$ 这一条件的离子才可在有限的平衡位置间产生跃迁，但在无电场作用的情形下，其跃迁的方向是任意的，因此，我们可以平均地认为离子是三维空间的三个垂直的 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 坐标轴方向运动，那么在每一轴向跃迁的离子应为总跃迁数的 $1/3$ ，其中沿轴的正向和负向各占一半，因此，在无电场作用时，单位体积内沿 $x$ 轴正方向跃迁的离子数（即由位置 1 → 位置 2 的离子数）为

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{n_0}{6} v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (1-118)$$

而沿 $x$ 轴负向的跃迁离子数为

$$n_{2 \rightarrow 1} = \frac{n_0}{6} v e^{-\frac{U}{kT}} \quad (1-119)$$

当沿x轴正向加上电场时，介质内部能阶发生改变，如果电场是均匀的，那么，全部位能随距离的变动曲线是图1—24所示曲线与电场中位能的斜直线相加的结果，见图1—25。

由图1—25可见，在电场的影响下， $1 \rightarrow 2$  的位垒低于 $2 \rightarrow 1$  的位垒，相应地，离子沿 $\vec{E}$ 方向跃迁的几率 $e^{-(U-\Delta U)/kT}$ ，将大于反电场 $\vec{E}$ 方向跃迁的几率 $e^{-(U+\Delta U)/kT}$ 。其结果必然是在“1”位置状态的离子数 $n$ 将少于 $n_0/6$ ，而在“2”位置状态的离子数将多于 $n_0/6$ ，即出现了离子分布不均匀的情况，在稳定状态下，单位体积内由于热离子分布不均匀而引起的偶极矩为

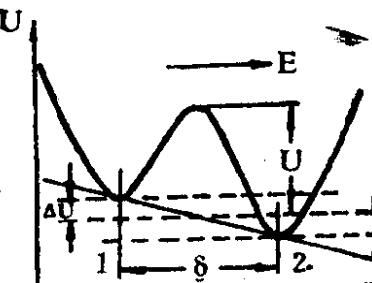


图 1-25 加有电场能阶的变化

$$P = \Delta n q \delta \quad (1-120)$$

式中， $\Delta n$ 为在极化过程中，“1”位置离子跃迁到“2”位置的过剩离子数，它等于稳定状态下 $n_2$ 与 $n_1$ 差值之一半，即： $\Delta n = \frac{n_0}{6} - n_1 = n_2 - \frac{n_0}{6}$ ，有 $\Delta n = \frac{n_2 - n_1}{2}$ 。要求出 $\Delta n$ ，只要利用稳定状态下离子分布不再变化 ( $n_{1 \rightarrow 2} = n_{2 \rightarrow 1}$ ) 的条件即可。此时，

$$n_{1 \rightarrow 2} = n_1 v e^{-(U-\Delta U)/kT}$$

$$n_{2 \rightarrow 1} = n_2 v e^{-(U+\Delta U)/kT}$$

于是在稳定状态下有：

$$n_1 v e^{-(U-\Delta U)/kT} = n_2 v e^{-(U+\Delta U)/kT} \quad (1-121)$$

而其中



$$\vec{P} = \Delta n q \delta = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12 k T} \vec{E} \quad (1-124)$$

于是，平均热离子极化率

$$\bar{\alpha}_T = \frac{P}{n_0 E} = \frac{q^2 \delta^2}{12 k T} \quad (1-125)$$

由上面的分析可知，促使离子发生越过位垒的跃迁运动的因素是热运动，由于受热运动起伏的影响，某些离子可作局部性的迁移。而电场的作用，只是使跃迁离子发生过剩定向迁移。电荷分布的不均匀性从加上电场时开始增大，直到在电场作用下移动的过剩离子被反方向的离子扩散所补偿为止。当稳定状态建立时，反映热离子极化强弱的宏观量  $P$  与微观量  $\alpha_T$  均与温度  $T$  有关（见式1—124与式1—125）。当温度升高时， $P$  和  $\alpha_T$  减小，其原因就是在温度提高时，热运动对于离子的定向迁移运动的阻碍作用增大。

这种与热运动有关的极化，其建立时间较长，也属于慢极化类型。因此，在电场频率较快的情况下，极化会有滞后现象发生，从这个意义讲，热离子极化常被称之为松弛极化（relaxation polarization）。

这类松弛极化在无机电介质中表现得最为典型，因为从一般意义上讲，任何无机电介质的内部，都多少含有一定数量的带电质粒与周围质点间的联系较弱，因此，就具有产生热离子极化的内在条件。

例如工程上实际应用的玻璃介质。这种玻璃在普通组成的玻璃中加入碱金属或碱土金属的氧化物，使原先的玻璃结构发生改变。加入碱金属氧化物 ( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) 后的玻璃结构如图1—26所示。

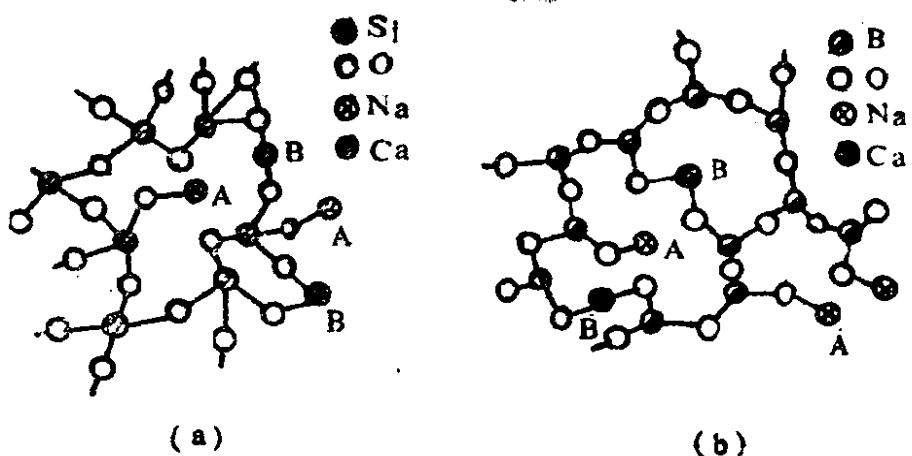


图 1-26 加入碱金属氧化物的玻璃结构

(a) 硅玻璃 (b) 硼玻璃

当玻璃中引入碱金属氧化物时，引进了过剩的氧，此时已不是每一个原子与两个硅原子相联系。一部分氧原子与碱金属的一价原子相联系（用一个键）。这种原子把一个电子给了最近的氧原子，而成为正离子。换句话说，由于碱金属氧化物的引入，使玻璃结构点阵中，出现了一价碱金属正离子，使原先连续的玻璃网状结构，在个别地方中断于一价正离子而不再保持为连续网，因此，一价离子在所处位置附近有了较大的移动自由度，这些一价离子正是上述的那种联系弱的带电质点，它们在电场作用下，能产生热离子极化，因此，这类玻璃的介电常数 $\epsilon$ 值在很大程度上取决于热离子极化。加入碱土金属氧化物的玻璃与前者略有不同，因为在玻璃结构点阵中形成的碱土金属离子是二价的，与附近的氧用二个键联系，因此，玻璃网状结构不致在引入的二价离子（如 $\text{Ca}^{2+}$ ）处中断，玻璃结构比较紧密，不会造成大的热离子极化，故而其介电常数也不会大。热离子极化时离子的运动与离子电导显然不同，后者是离子作远程区域的迁移。

离子松弛极化建立的时间约为 $10^{-2}-10^{-6}$ 秒，当电场频率为无线电频率（例如 $f=10^9$ 赫）时，这种极化就来不及建立，介电常数随频率的升高而减小，如图1—27所示。可是当温度升高时，

松弛过程加快，极化建立可能更充分些，因此， $\epsilon$ 有可能增高，但另一方面，由式(1—125)可知，随温度升高，极化率 $\alpha_T$ 将下降，因此， $\epsilon$ 可能出现峰值，超过峰值时，温度升高， $\epsilon$ 下降。对钛酸锶铋陶瓷( $\text{SrTiO}_3-\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}$ )的实验完全证实了上述推断，图1—28示出100个 $\text{SrTiO}_3$ 分子中含有6.25个 $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ 分子的钛酸锶铋陶瓷的 $\epsilon$ 与温度的关系。

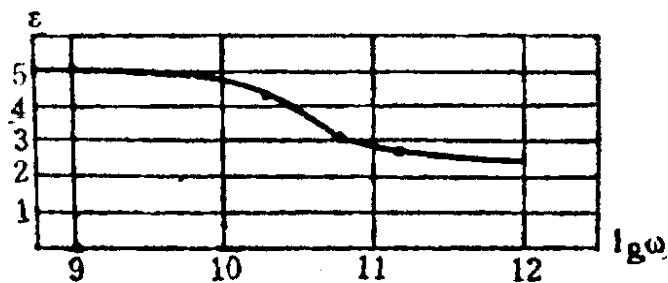


图 1—27 离子松弛极化的介质 $\epsilon$ 与 $\omega$ 的关系

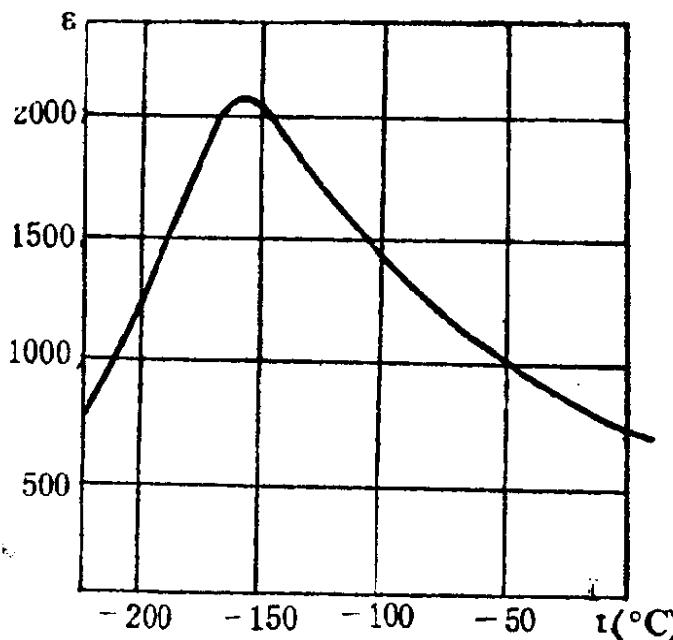


图 1—28  $\text{SrTiO}_3-\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ 瓷 $\epsilon$ 与 $T$ 的关系(1000HZ时)

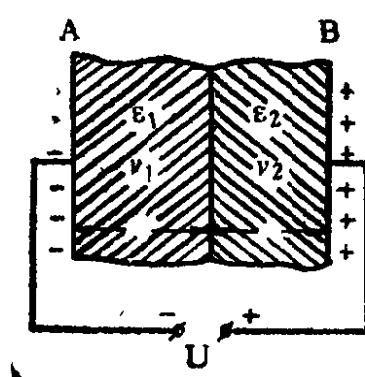
钛酸锶原属于钙钛矿型晶体，当加入少量钛酸铋后，出现了明显的松弛极化，其机理是由于铋离子格点位置可为半径相近( $1.2\text{\AA}$ )的锶离子所占据，但电价不等( $\text{Sr}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$ )，故只能

以两个 $\text{Bi}^{+3}$ 置换三个 $\text{Sr}^{2+}$ 的方式组合才能维持电性平衡，可是此时却出现了锶离子的空位，空位的出现就导致晶体中靠近锶离子空位的氧八面体发生畸变，使八面体中的钛离子变为弱联系离子，故而形成离子松弛极化。一般来说，陶瓷中的玻璃相往往具有产生离子松弛极化的条件，这一点上面已有述及。

## §1-10 空间电荷极化

空间电荷极化 (Space charge polarization) 是非均匀介质 (Non-uniform dielectric) 所表现出的主要极化形式之一。非均匀性具有广泛的内涵，事实上，工程用介质绝大多数是属于非均匀介质，要研究非均匀介质在电场作用下所发生的极化机理是十分困难的，其原因，只要指出下面一点即可明白：介质的不均匀性质，在大多数情况下具有多样性和不确定性，因此，给研究工作带来了困难。不过，对于最简单的双层介质情况，还是可以运用不太复杂的方法来分析与导出其极化的规律性的。

设有在均匀电场中的双层介质，如图1—29所示。



第一层和第二层介质的厚度及介电常数分别为 $d_1$ 和 $d_2$ 、 $\epsilon_1$ 和 $\epsilon_2$ ，并设两层介质均为有电导介质，其电导率分别为 $\gamma_1$ 和 $\gamma_2$ 。

设连接导线电阻等于零，这样，即可认为电容器在加上电场后是立即充电的，而不需要计及电极上积聚电荷时可能产生的

图 1-29 双层介质电容器 的不稳定充电过程。充电后两个电极上的电荷面密度分别用 $+\sigma_0$ 和 $-\sigma_0$ 来代表，我们称 $\sigma_0$ 为起始电荷面密度。

开始时，两层介质中的电场强度是按照介电常数分布的，

即：

$$\frac{E_1^0}{E_2^0} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (1-126)$$

但是，由于两层介质所具有的电导率不相同，起始时所建立的上述电场分布将很快发生改变，其变化的中间过程，我们并不感到兴趣，重要的是考察处于稳态时的电场分布情形。

当达到稳态时，第一层和第二层的传导电流密度服从于欧姆定律，即有

$$j_{10} = \gamma_1 E_1, \quad j_{20} = \gamma_2 E_2 \quad (1-127)$$

因为 $\gamma_1$ 与 $\gamma_2$ 不等， $j_{10}$ 与 $j_{20}$ 亦不相等，如果假设 $\gamma_2 < \gamma_1$ 而 $E_2^0 > E_1^0$ ，于是， $j_{20}$ 大于 $j_{10}$ ，这首先是因为第二层介质的电导率 $\gamma_2$ 较大，其次是因为由式(1-126)决定的过程开始时 $E_2^0 > E_1^0$ 。正因为传导电流不等，所以在两层介质的分界处开始积聚起自由电荷，在所假设的条件下，这部分电荷应当是正的( $j_{20} > j_{10}$ )。自由电荷在分界面上积聚，实际上就导致了电荷的重新排布，按照极化的概念，这种电荷重新分布的结果就产生极化，且称为空间电荷极化。

应当注意到，由于分界处自由电荷的出现，必然导致两层介质中电场分布的变化：第二层介质内的电场将减小，第一层介质内的电场将增大。两层内电场的改变，又将引起电流的改变。根据式(1-127)，第二层内的电流减小，第一层电流增大。这一过程只有在当两层内的传导电流相等，因而分界面上自由电荷的积聚停止时，才会结束。因此，稳态(Stable state)中的电场分布服从以下规律：

$$\frac{E_{1s}}{E_{2s}} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (1-128)$$

即电导率小的介质层内的电场强度将大于电导率大的介质层内的电场强度，稳态时的电场分布情形见图1—30。图中直线对横轴的倾斜角的正切，在数值上等于电场强度。从始态过渡到稳态时，第一层内直线斜度增大，第二层内的减小。

下面我们将式(1—126)放在具有更普遍的意义的基础上作进一步讨论，以引出在工程上颇有用处的所谓“两介质分界处法线的折射定律”。

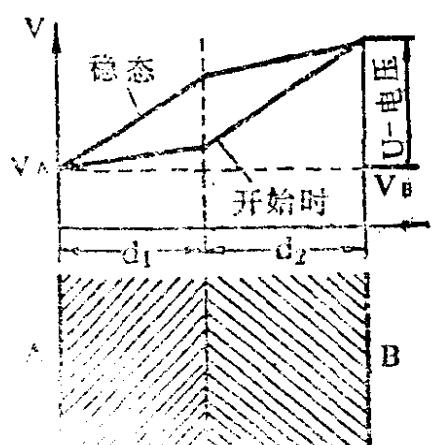


图 1-30 双层介质电容器中的电场分布

线分量， $ds$ 为圆柱底面积。

$$D_{n1} = D_{n2}, \quad \text{或} \quad \epsilon_1 E_{n1} = \epsilon_2 E_{n2}$$

因此，

$$\frac{E_{n1}}{E_{n2}} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (1-130)$$

即电场强度法线分量与介质的介电常数成反比。

与此同时，我们用下面的方法来推论分界处电场强度的切线分量怎样变动。在第一个介质内沿界面依照切线分量  $E_{t1}$  的方向经过一段路线  $d_1$ ，我们得电位降  $E_{t1} d_1$ 。然后穿过分界面进入第二个介质内，因为从第一个介质进入第二个介质时所经过的路程比起  $d_1$  来是无限小的（物理上认为第一与第二个介质在分界处紧密接触而无间隙），故在这路程上经过电位不变。在第二个介质

所研究的两层介质，其介电常数分别为  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$ 。可以应用高斯定理来研究两个介质分界处的电场。此时，由于在分界面上没有自由电荷，故总电位移通量应该是等于零的：即

$$D_{n1} ds - D_{n2} ds = 0 \quad (1-129)$$

式中  $D_{n1}$  与  $D_{n2}$  分别是通过所作截过介质分界面的封闭圆柱面，位移矢量进入第一层与第二层的位移矢量的法由式 (1—129) 得

$$(1-130)$$

内将沿相反路程移动，亦经过 $-dl$ ，在这路程上的电位降等于 $-E_{t2}dl$ ，再穿过分界面。于是，在整个闭合路程上的电位降应等于零：

$$E_{t1}dl - E_{t2}dl = 0 \quad (1-131)$$

由此得：  $E_{t1} = E_{t2}$  (1-132)

即当通过两介质的分界面时，电场强度的切线分量不变。

以上讨论的结果以示于图1-31。

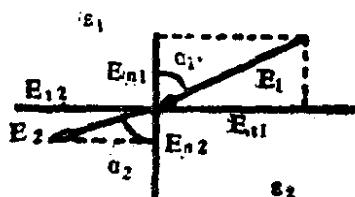


图 1-31 两介质分界处力线的折射

图中，设 $\epsilon_1 < \epsilon_2$ ，则 $E_1$ 与分界面法线形成的角度 $\alpha_1$ 要比 $E_2$ 与法线所成角度 $\alpha_2$ 来得小。 $E_1$ 可分解成法线分量( $E_{n1}$ )和切线分量( $E_{t1}$ )；在分界面的另一边， $E_2$ 可分解为法线分量( $E_{n2}$ )和切线分量

( $E_{t2}$ )，而其中切线分量 $E_{t2}$ 等于 $E_{t1}$ ，但法线分量 $E_{n2} = E_{n1} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}$

(见式1-130)。

由图可见，

$$\operatorname{tg}\alpha_1 = \frac{E_{t1}}{E_{n1}}, \text{ 而 } \operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{E_{t2}}{E_{n2}}$$

由此得

$$\frac{\operatorname{tg}\alpha_1}{\operatorname{tg}\alpha_2} = \frac{E_{n2}}{E_{n1}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (1-133)$$

这方程就是两个介质分界处的力线的折射定律。方程指明了具有不同介电常数的介质分界处，各个介质中的电场强度值是不同的，其大小与方向均取决于各自的介电常数。如 $E_1 > E_2$ ，则 $\alpha_1 < \alpha_2$ ，电场(合矢量)折离法线，即如图1-31所示；如 $E_1 < E_2$ ，则 $\alpha_1 > \alpha_2$ ，电场由第一介质通过第二介质时，其折射线折向法线。

## 第二章 恒定电场中 电介质的电导

### 本章内容提要

本章首先指出实际的电介质并非理想的绝缘体，因此需要研究在恒定电场作用下，介质中所发生的有限电导过程，并联系不同聚集态电介质的导电机构，推导出决定介质电导率 $\gamma$ 的公式。重点研究介质电导宏观参数 $\gamma$ 与分子微观参数——迁移率 $\mu$ 、载流子浓度 $n$ 之间的关系。

由于电介质能带结构中，禁带宽度 $E_g$ 较大，故电介质以离子电导为主。在计及杂质影响后，讨论了本征离子电导与杂质离子电导各自遵循的规律，同时阐述了如何从 $\gamma$ 与温度 $T$ 的关系上判断这两种性质的电导。一般介绍了电子电导。

### §2-1 电介质电导总论

原子间以离子键或共价键相结合，并附加有范德瓦尔斯力(van der waals force)作用的电介质与由金属键相结合的良导体不同，具有很高的绝缘性能，因此它是电子设备、电路以及元器件中用来作为不同电位导体间的绝缘以维持其电位所必不可少的组成部分。

理想的电介质，在恒定电场下应当没有传导电流流动，但遗憾的是，实际应用的电介质总或多或少地有传导电流流动，不过

其电流数值必竟是很小的，只能用微电流计(如镜式电流计)来测量才能显见。然而，重要的是，如果我们将同样的电压加于不同的电介质，利用微电流计测定可以发现：在一般情形下，每一种电介质中流过的电流值是不同的。因此，电介质可以用它传导电流的性质来表征。反映这一特性的物理参数是电介质的电导率或电导系数(*conductivity*)且用希腊字母 $\gamma$ 来表示。

研究电介质的电导特性，不仅有助于为绝缘结构的非破坏性试验及工程性应用提供有用资料，而且为深刻了解电介质物性及作为强电场下介质破坏的先导现象均具有重要意义。

下面引出电介质电导率 $\gamma$ 的表达式。

当电场不很强时，电介质中的导电电流服从欧姆定律，即电流密度 $\vec{j}$ 与电场强度 $\vec{E}$ 成正比：

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \quad (2-1)$$

式中， $\gamma$ 是电介质的体积电导率。此处顺便指出：电介质与导体不同，在电介质中有体积电导率和表面电导率之分，前者需测量流过电介质的电流，而后者当电介质表面有电位差时，电流沿着表面流动。于是，体积电导率由流过体积的电流决定，记之为 $\gamma_v$ ；表面电导率由流过表面的电流决定，记之为 $\gamma_s$ 。因此，式(2-1)实际上就是

$$\vec{j} = \gamma_v \vec{E} \quad (2-1a)$$

不过，为了简化起见，以后除非特别说明外，均用 $\gamma$ 代替 $\gamma_v$ ，其所代表的就是体积电导率。

设 $n$ 为电介质单位体积内载流子(*carrier*)的数目，每个载流子所带的电荷为 $q$ 。现考察在两个平行电极间取出的一个电介质，由于载流子在电场作用下的定向运动引起的电流强度或电流密度，见图2-1。

设载流子沿电场方向漂移的平均速度为 $\bar{v}$ ，则单位时间内通过垂直于电场方向，面积为 $S$ 的平面的电荷，也就是电流强度应为

$$I = nq\bar{v}S.$$

或电流密度

$$j = \frac{I}{S} = nq\bar{v}. \quad (2-2)$$

将式(2-1)代入式(2-2)，便可得到

$$\gamma = nq\frac{\bar{v}}{E},$$

我们把在单位场强下，载流子沿电场方向的平均漂移速度称为迁移率(mobility)，且用 $\mu$ 表示。在SI单位制中，迁移率的单位为：米<sup>2</sup>/伏·秒。于是，我们得到了同金属和半导体的情形相似的电导率的普遍表示式

$$\gamma = nq\mu. \quad (2-3)$$

如果介质中移动的载流子有 $m$ 种时，则通过电介质的电流密度 $j$ 由下式给出：

$$j = E \sum_{i=1}^m n_i q_i \mu_i. \quad (2-4)$$

式(2-4)表明：电介质中的电流，是其中所可能具有的各种载流子(迁移率各不相同)，在电场作用下形成的电流的总和，因此，电介质的电导率 $\gamma$ 亦相应地取决于其中各种导电机制贡献的

总和，即  $\gamma = \sum_{i=1}^m n_i q_i \mu_i$ 。

在许多情形下，还常用电导率 $\gamma$ 的倒数——体积电阻率

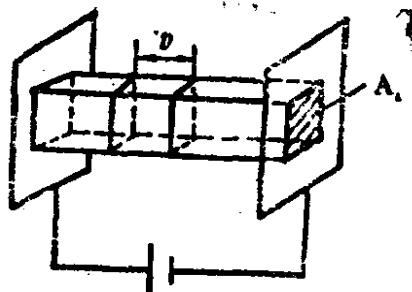


图2-1 平行极板间的载流子导电图

(resistivity)  $\rho$  来表示介质的电导特性，即

$$\rho = \frac{1}{\gamma}。 \quad (2-5)$$

$\rho$  的单位为欧·米，  $\gamma$  的单位是欧<sup>-1</sup>·米<sup>-1</sup>。

对理想的电介质，  $\rho$  应等于无穷大，但实际上，电介质的电阻率其量级处于  $10^9 \sim 10^{22}$  欧·米的范围内，按体积电阻率将一些电介质材料排在一条直线上，如图2-2所示，为了便于比较，在同一图中也列出了一些半导体材料和导体材料的体积电阻率值。由图看出，要在  $10^8$  或  $10^9$  欧·米量级附近来准确区别半导体与电介质是困难的，因为数值上多少有些交叉，正如在绪论中所说，应根据能带结构加以区别，对半导体而言，禁带宽度约为  $0.5 \sim 1.5$  eV，而电介质的禁带宽度一般为  $1.5 \sim 7$  eV，不过，通常使用的电介质，许多都是无定形或微晶态的组合，故不能简单地应用能带理论。表2-1列出了具有1电子伏量级的禁带宽度(如硅和锗)的半导体的电导率与具有5电子伏禁带宽度的绝缘体的电导率。根据统计热力学理论，从比较中我们可以说明以下两个重要概念，即

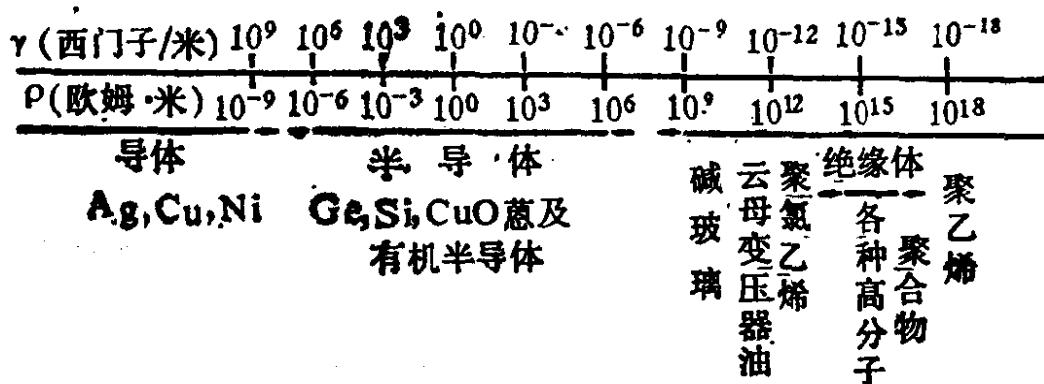


图2-2 按体积电阻率排列的各种材料

1. 由电子(或空穴)热激发带间跃迁中所产生的本征载流子对绝缘体的传导没有显著的贡献，甚至在较高温度( $500K$ )下也是如此。

表2-1 一些半导体与绝缘体的比较

物理性质	典型的半导体 (如Ge, Si等)	典型的绝缘体 (如NaCl, 聚合物等)
光吸收限 $\lambda(\mu\text{m})$	1.5(不透明)	<0.25(透明)
禁带能量宽度 $E_g(\text{eV})$	0.8	$\geq 5$
$E_g = \frac{hc}{e\lambda} = \frac{1.24}{\lambda}$		
自由载流子密度( $\text{m}^{-3}$ )	$T = 300\text{K}$	$T = 300\text{K}$
$n_p = N_0 e^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$		$T = 500\text{K}$
$N_0 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)$	$2.8 \times 10^{18}$	$10^{-18}$
$n = p = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$		
假定两种载流子活动时的本征电导	$10^{-4} \sim 1$	$< 10^{-8}$
自由载流子迁移率 $\mu$ ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ )		
电导率 $\gamma = nq\mu(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	$4.5 \times 10^{-5} \sim 0.45$	$< 10^{-45}$
有效质量比 $m^*/m_0$	0.1	1

续表2-1

假定电离杂质不活动时的非本征(杂质)传导	光介电常数 $\epsilon = n^2$	16	2.5
由玻尔氢原子模型得出的电离能 $E_i = R(\pi^* / \pi_0)e^{-2}$ (eV)	$5 \times 10^{-3}$	2	
杂质浓度 $n(m^{-3})$	$10^{18} \sim 10^{24}$	$< 10^{26}$	
电离杂质浓度 $n_i = N \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)(m^{-3})$	$10^{18} \sim 10^{24}$ 大多数中心在室温下是电离的	$< 2 \times 10^{-9}$	$< 10^3$
非本征电导率 $(\Omega \cdot m)^{-1}$	$1.6 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^5$	$< 10^{-35}$	$< 2 \times 10^{-22}$

2. 在室温或低于室温时，由杂质能级中电子(或空穴)的热激发所产生的非本征载流子对绝缘体的传导没有贡献。在较高温度下(500K)，由于杂质的热电离而产生的电导率可达到检测的极限值，即 $10^{-21}(\Omega\cdot m)^{-1}$ 量级的限值。

由上述分析，自然地可以得到以下两条结论，即：

1. 对电介质来说，导电载流子可以是离子和电子，但在大多数情形下，主要是离子而不是电子，因此，电介质的导电性质主要是离子导电性，这与导体和半导体的电子导电机构有着明显的区别。

2. 根据电导率的普遍表示式(式2-3)可知，要研究电介质的导电性质，应当着重了解载流子及其迁移过程，以决定载流子的产生、浓度以及迁移率大小，揭示作为宏观介电参数的电导率与微观导电机构间联系的规律性。

## §2-2 气体介质的电导

我们考察常温、常压下的气体介质。不言而喻，在恒定电场中，气体介质只有存在离子时才会产生电流。气体分子的电离是产生离子的主要根源，电离可因带电质粒与中性气体分子相碰撞而发生，或因外界因素，如光、热、幅射作用而发生。但在后一种情形下，如果电离发生在受到电离来源的作用的气体体积内，称为体积电离，如果外界因素作用使金属电极有电子逸出而落入气体中，则称为表面电离。体积电离的过程是：一部分气体分子各失去一个或几个电子，形成正离子和电子，或在有些情形下，电子与分子碰撞而产生负离子，显然，这种电离过程决定于气体的性质，故体积电导率能够表征电介质的性质。然而，在表面电离的情况下，气体可能得到的电流，主要地与电极金属的特性和金属所处的条件有关，因此，表面电离所引起的气体电导不是气

体本身的特征。

### 2.2.1 气体中的载流子浓度

气体介质的导电机构是正、负离子对。正、负离子对的来源可能是上面所提及的先有正离子和电子对，电子再附着在分子上成为负离子，或由于外部电离源作用，由电离过程产生的正、负离子对。事实上，在一定的条件下，在气体所占的空间内，一方面每秒钟将有一定数量的正、负离子对生成，另一方面，由于气体中的正、负离子的相互作用又发生离子的复合，即正、负离子复合为中性分子。在平衡状态下，在单位时间内、单位体积中离子的生成数(即离子生成速率)N，应等于复合数(即离子复合速率)N'，即

$$N = N' \quad (2-6)$$

离子的复合速率应与正、负离子的浓度 $n_+$ 、 $n_-$ 成正比，即

$$N' = \xi n_+ n_- \quad (2-7)$$

式中， $\xi$ 为复合系数，对于空气 $\xi = 1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ 。

设在一般情况下， $n_+ = n_- = n$ ，于是，

$$N' = \xi n^2. \quad (2-8)$$

利用式(2-6)的关系，便可得到在平衡状态下气体离子的浓度为

$$n = \sqrt{\frac{N}{\xi}}. \quad (2-9)$$

当其间充满气体介质的两平行极板加上恒定电场时，气体载流子的生成与复合情况示于图2-3。由于外加均匀电场的作用，极板间气体中的载流子浓度将发生变化，电离源产生的离子不仅在空间复合，而且有一部分在电场力的驱使下运动到极板上复合，这样就构成了电流。此时在平衡态下就有下列关系：

$$N = N' + N'', \quad (2-10)$$

式中 $N''$ 为单位体积中单位时间内到极板上复合的离子数。

设极板面积为  $s$ , 极板间距离为  $d$ , 则由到达极板上复合的离子所形成的电流为

$$i = N'' q s d,$$

电流密度为

$$j = \frac{i}{s} = N'' q d,$$

此时  $N'' = \frac{j}{qd}$ , (2-11)

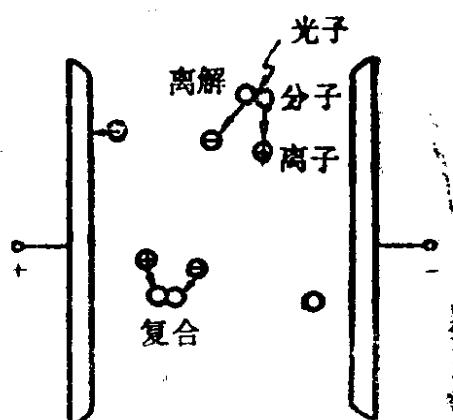


图2-3 气体中载流子的生成和复合示意

将此式和式(2-8)代入(2-10), 即得

$$N = \xi n^2 + \frac{j}{qd}. \quad (2-12)$$

讨论以下三种情形:

(1) 当电场很弱、电流密度很小时。此时  $\frac{j}{qd} \ll \xi n^2$ , 即  $N'' \ll N'$ , 即离子在空间的复合占主导地位, 于是可略去式(2-12)右边的第二项, 即得到

$$N = \xi n^2,$$

即  $n = \sqrt{\frac{N}{\xi}}$ , (2-13)

此结果说明在电场强度很小时, 载流子浓度具有与无电场作用时相同的数值(见式2-9)。

如果正、负离子的迁移率分别为  $\mu_+$  与  $\mu_-$ , 而电荷量  $q$  等于电子电荷  $e$ , 那么, 此时气体的电流密度和电导率, 根据式(2-4)和式(2-3)并计及式(2-13), 即分别有:

$$j = ne(\mu_+ + \mu_-)E = e \sqrt{\frac{N}{\xi}} (\mu_+ + \mu_-)E, \quad (2-14)$$



一般，气体介质多处于饱和电流区工作，因此，让我们估一下气体介质在这一区域( $E_1 \sim E_2$ 区间)的饱和电流的大小是有实际意义的。

实验证明，常温常压下，由外界电离因素所生成的载流子数是很少的，例如空气，在1厘米<sup>3</sup>体积内，1秒钟仅产生约4~6对离子。于是，离子对生成速率可取为 $N = 4 \times 10^6 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

设两极板间距离为1厘米，即 $d = 0.01 \text{ m}$ ，离子电荷 $q$ 用电子电荷 $e$ 代之，则应用式(2-16)可计算出通过空气的传导电流密度：

$$\begin{aligned} j &= Ned = 4 \times 10^6 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 1 \times 10^{-2} \\ &= 6.4 \times 10^{-15} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}. \end{aligned}$$

若极板面积设为10厘米<sup>2</sup>，则在弱电场(0.01~0.1伏/厘米)作用下所通过的电流为

$$i = \frac{j}{s} = \frac{6.4 \times 10^{-15}}{10 \times 10^{-4}} = 6.4 \times 10^{-12} \text{ A}.$$

由此可见，空气在通常情况下，所通过的电流是极其微小的，故属于优良的绝缘介质之一，其工作在饱和区的电导率为

$$\gamma = \frac{j}{E} = \frac{6.4 \times 10^{-15}}{10} = 6.4 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{， 电阻率 } \rho = \frac{1}{\gamma} = 1.56 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{m}.$$

通常所说电介质的电导率或电阻率，均指处于饱和区段的相应的数值。

## 2.2.2 气体中离子的迁移率

气体介质中的离子同分子一样，处于不停的热运动状态中。假设当离子与气体分子碰撞前为等加速运动，而在碰撞时，将其在电场 $E$ 作用下所获得的附加定向运动能，全部转化为不规则的热运动能，因而此时定向速度变为零。离子只是在自由行程上将被电场加速，其加速度为

$$a = \frac{F}{m} = \frac{qE}{m}.$$

当E为定值时，则离子在外电场作用下所获得的平均定向速度应为

$$\bar{v} = \frac{1}{2} a \bar{\tau},$$

式中 $\bar{\tau}$ 为平均自由行程时间。若气体分子的平均自由行程为 $\bar{\lambda}$ ，离子热运动平均速度为 $\bar{v}_T$ ，则 $\bar{\tau}$ 可由下列关系式决定：

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}_T}.$$

根据上面一些关系式， $\bar{v}$ 可表示成

$$\bar{v} = \frac{qE\bar{\lambda}}{2m\bar{v}_T}.$$

则气体中离子的迁移率为

$$\mu = \frac{\bar{v}}{E} = \frac{q\bar{\lambda}}{2m\bar{v}_T}. \quad (2-17)$$

如计及气体分子速度按马克斯韦尔(Maxwell)分布率分配，则上式的系数将不是 $1/2$ ，而是 $0.69$ ，即

$$\mu = \frac{0.69q\bar{\lambda}}{m\bar{v}_T}.$$

考虑到分子热运动平均速度与温度的关系

$$\frac{1}{2}mv_T^2 = \frac{3}{2}kT,$$

即

$$\bar{v}_T = \sqrt{3kT/m}$$

式中  $m = \frac{M}{N_0}$  ( $M$  为气体分子量, 摩;  $N_0$  为阿佛加德罗常数),

$k = \frac{R}{N_0}$  ( $R$  为普适气体常数), 代入上式后得到

$$\mu = \frac{0.69q\lambda N_0}{\sqrt{3RTM}}. \quad (2-18)$$

表2-2 列出了用实验方法直接测得的一些气体离子在常压下的迁移率。

表2-2  $t=18^\circ\text{C}$ ,  $p=1\text{atm}$  下各种正负离子的迁移率

气 体	$\mu_+(m^2/s \cdot V)$	$\mu_-(m^2/s \cdot V)$	$\mu_-/\mu_+$
氢 $\text{H}_2$	$5.91 \times 10^{-4}$	$8.26 \times 10^{-4}$	1.4
氧 $\text{O}_2$	$1.29 \times 10^{-4}$	$1.79 \times 10^{-4}$	1.4
氮 $\text{N}_2$	$1.27 \times 10^{-4}$	$1.84 \times 10^{-4}$	1.4
一氧化碳 $\text{CO}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-4}$	1.04
氯 $\text{Cl}_2$	$0.65 \times 10^{-4}$	$0.51 \times 10^{-4}$	0.8
水蒸汽(100℃时) $\text{H}_2\text{O}$	$0.62 \times 10^{-4}$	$0.56 \times 10^{-4}$	0.9

最后应当指出: 如按式(2-18)计算电子的迁移率, 就会发现其值很大, 可达  $0.37\text{m}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ , 约为离子迁移率的千倍以上, 主要原因是由于电子的质量与尺寸均小, 但是, 当电子被吸附在中性气体分子上成为负离子时, 迁移率便大大下降。就一般情况来说, 同种气体的正、负离子迁移率值比较接近, 而负离子的迁移率常略高于正离子的迁移率。

### §2-3 液体介质的电导

电容器、电缆、变压器以及油开关等电气设备中, 广泛地使用各种矿物油(如电容器油)、植物油(如蓖麻子油、亚麻仁油)和新近发展的合成液体(如十二烷基苯、硅油、酯类油)作为绝缘介

质或浸渍材料。另外，在电容器等电子、电气设备制造工艺流程中，还广泛使用一些纯有机液体作为绝缘漆和树脂的溶剂（如四氯化碳、苯、甲苯、二甲苯等）。这些液体介质在纯净的情况下，电导率一般是很小的，如经硅胶、白土精制后的矿物油，其电导率在80℃下仅为 $10^{-13}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ ，不过工程上采用的液体介质，由于其中含有杂质，而使电导率较大，有时可增大三、四个数量级，即通常在 $10^{-9} \sim 10^{-13}\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ 。

液体电介质导电载流子的类型，主要有离子和带电胶粒两种，相应地，就有离子电导和电泳电导之分。现分别加以讨论。

### 2.3.1 液体介质的离子电导

按离子的来源不同，离子电导可分成本征离子电导和杂质离子电导，它们具有各自的特点，但是就介质整体来说，其电导率 $\gamma$ 包含了本征离子电导和杂质电导两部分产生的贡献。因此，应分别研究本征离子和杂质离子的产生和在恒定电场中的迁移运动。

本征离子是通过组成液体本身的基本分子的热离解产生的，一般，在强极性液体介质中（如有机酸、醇、酯类等），才明显地存在这种离子。

杂质离子通常是由外来杂质分子（如水、酸、碱、有机盐等）或组成液体的基本分子老化的产物（如有机酸、醇、酚、酯等）的离解生成的。毫无疑问，对工程上实际应用的液体介质，其中的杂质离子应当是主要的离子来源。

我们将先根据液体结构的特性来分析离子电导的规律性。

近年来的研究表明液体的微观结构比较接近于固体，通过X光谱的分析发现液体分子具有短距离的有序性，即，相邻的液体分子具有一定的排列次序。大部分液体分子象固体中那样，在一定的稳定位置上作热振动，而有部分的（数量比固体的多）分子则

由于热运动的作用离开其稳定的位置而发生迁移。液体中势能的分布与固体中的多少有些类似，如图2-5a所示。

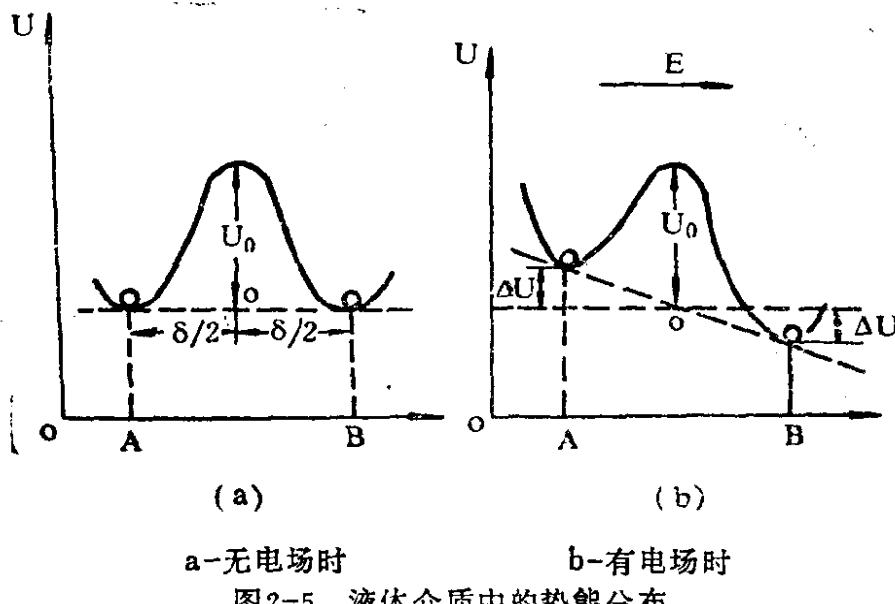


图2-5 液体介质中的势能分布

然而，我们必须注意液体的分子，在每一时刻所发生的跃迁数较多，因此，分子间的相对位置经常改变，这样就出现了在宏观上液体的流动性，这一点与固体情形有着根本性差别。与流动性相应的是液体的微观结构经常改变，故图中势能U只是一个平均值。

设离子在图示A、B两个位置上作热振动，当热振动能量等于或大于位置U时，离子就可能发生从A→B或B→A的迁移，其迁移几率为

$$W = \nu_e e^{-\frac{U}{kT}}$$

但在无外电场时，由于热运动的无规则性，使离子不可能形成定向迁移，故无电流产生。

当加上均匀恒定电场后，情况即发生明显变化，如图2-5b所示。

由于电场的定向作用，能引起离子沿电场方向的过剩迁移，但液体中的位置是变动的，那些过剩迁移的离子，可能以接力跑的方式，一直传到电极造成传导电流，这就是液体介质的热离子导电机理，与热离子极化的区别就在于此时不存在能使介质中离子被局部束缚在某一微小区域(与离子尺寸可比的路程)的高势垒。此时，每秒钟内沿电场方向产生的过剩迁移离子数可由下式决定：

$$\Delta n = \frac{n_0}{6} \nu \left( e^{-\frac{(U_0 - \Delta U)}{kT}} - e^{-\frac{(U_0 + \Delta U)}{kT}} \right).$$

当  $\Delta U \ll kT$  时， $e^{-\frac{\Delta U}{kT}} \approx 1 \pm \frac{\Delta U}{kT}$ ，则上式可改写为

$$\Delta n = \frac{n_0}{6} \nu e^{-\frac{U_0}{kT}} \left( -\frac{2\Delta U}{kT} \right) = \frac{n_0 q \delta \nu}{6 k T} e^{-\frac{U_0}{kT}} E, \quad (2-19)$$

式中， $n_0$  为离子浓度， $\delta$  为离子的平均自由程， $\nu$  为离子每秒钟的热振动次数， $q$  为离子电荷， $U_0$  为液体中离子跃迁时所须克服的平均位垒。离子每次跃迁的距离为  $\delta$ 。每秒钟内沿电场方向产生的跃迁数比相反方向的要多  $\Delta n$ ，那么，在电场作用下，离子在电场方向的宏观平均漂移速度  $v$  和离子的迁移率  $\mu$  则分别为

$$v = \frac{\Delta n \delta}{n_0} = \frac{q \delta^2 \nu}{6 k T} e^{-\frac{U_0}{kT}} E, \quad (2-20)$$

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{q \delta^2 \nu}{6 k T} e^{-\frac{U_0}{kT}}. \quad (2-21)$$

而离子电导电流密度和离子电导率分别为：

$$j = n_0 q \mu E = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{6 k T} \nu e^{-\frac{U_0}{kT}} E, \quad (2-22)$$

$$\gamma = n_0 q \mu = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{6 k T} \nu e^{-\frac{U_0}{kT}}. \quad (2-23)$$

由式(2-23)可以看出，离子电导率与温度密切有关。一般，可将式(2-23)写成如下简化形式：

$$\gamma = \frac{a'}{T} e^{-\frac{B}{T}}, \quad (2-23a)$$

当温度变化时指数项改变远比  $\frac{a'}{T}$  项变化来得显著，故可近似写成

$$\gamma = A e^{-\frac{B}{T}}, \quad (2-23b)$$

式中，A可以认为是与温度无明显关系的常数，而  $B = \frac{U_0}{k}$  (k为

波耳兹曼常数)，它对于一定的液体和一定种类的离子是一定值。

在温度变化范围不大时，还可应用以下的近似式：

$$\gamma = A e^{-\frac{B}{(273+t)}} = A e^{-\frac{B(273-t)}{(273^2-t^2)}},$$

当  $t^2 \ll 273^2$  时，可得

$$\gamma = C e^{at}. \quad (2-24)$$

式中t为摄氏温度；a为一常数， $a = \frac{B}{(273)^2}$ 。a和B常称之为介质电导的温度指数。

由式(2-23b)和式(2-24)可知，当温度升高时，离子电导率剧增，这一规律已为实验结果所证实。一些液体介质的电阻率  $\rho$  ( $\rho = \frac{1}{\gamma}$ ) 与温度t的关系示于图2-6。

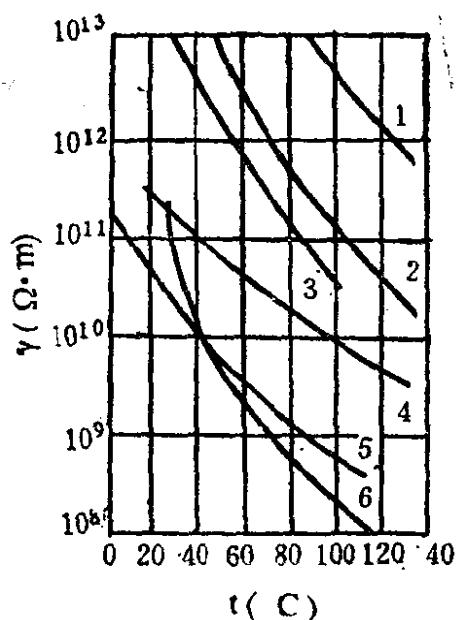


图2-6 几种液体介质的电阻率与温度的关系  
 1-变压器油(很洁净); 2-变压器油(洁净); 3-矿物油;  
 4-变压器油(工程纯); 5-蓖麻油; 6-五氯联苯。

由图2-6可见，液体介质特别是变压器油的净化，使电导大大减低，这种减低是由于杂质电导的减小。液体洁净程度对电导率的数值影响很大，有时能有几个数量级的变化，为了说明这一点，将几种工程用液体介质的电导率 $\gamma$ 的数值列于表2-3。

表2-3 几种工程用液体电介质的电导率

液 体	温 度	$\gamma(\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$	净化程度
变压器油	80℃	$0.5 \times 10^{-10}$	普通工业用
变压器油	80℃	$2 \times 10^{-13}$	洁 净
变压器油	80℃	$0.5 \times 10^{-13}$	很洁 净
蓖麻油	80℃	$1 \times 10^{-9}$	-
矿物油	80℃	$1 \times 10^{-11}$	洁 净
五氯联苯	80℃	$2 \times 10^{-9}$	-

由于液体介质中杂质离子的导电过程与本征离子的导电过程相同，所以当液体介质的电导由本征离子和杂质离子共同形成时，则式(2-23b)变为

$$\gamma = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} + A_2 e^{-\frac{B_2}{T}}, \quad (2-25)$$

式中， $A_1$ 与 $B_1$ 是对应于本征离子(基本液体分子离解生成的离子)的常数，而 $A_2$ 与 $B_2$ 则是对应于杂质离子的常数。

如果将式(2-23b)用对数表示，可以写成

$$\ln \gamma = \ln A - \frac{B}{T} \quad (2-26)$$

根据式(2-26)作出的  $\ln \gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  关系具有线性性质，即在图中(纵坐标： $\ln \gamma$ ；横坐标： $\frac{1}{T}$ )表现为一直线。有些液体的  $\ln \gamma = f(1/T)$  曲线有时成为两条直线构成的折线，这可以用杂质离子电导和本征离子电导同时存在来解释。在多数情况下，还是杂质离子电导占主导地位，因为杂质离子电导情形下的位垒总是比本征离子的位垒来得低。在某些情形下，前者常常掩盖了后者。

### 2.3.2 液体介质的电泳电导

形成电泳电导过程的载流子是呈乳化状态的胶体粒子或呈悬浮状态的细小水珠。例如，在工程用液体介质中，常因为需要改善介质的某些物理化学性质(如粘度、抗氧化稳定性等)，而引入一些树脂(如电缆胶为矿物油中混入松香)，这些树脂在液体中除有部分成溶解状态外，超过液体溶解度的一些树脂在液体中就形成了呈乳化状态的胶粒，悬浮在液体介质中，造成胶体溶液。再如，混入液体介质中的水分，亦将造成悬浮状胶体水粒。它们在液体中，吸附了离子而带有一定的电荷，这是使上述胶态系统稳定而不发生沉淀或分层现象的主要原因。从实验中发现：胶体的

介电常数 $\epsilon$ 大于液体的介电常数时，胶体带正电，反之胶体带负电。根据胶态系统的理论，任何胶体溶液中的胶粒对液体而言，具有一定的电位 $\varphi$ ，通常， $\varphi$ 约为0.05~0.07伏。

在外电场中，带有一定电荷( $q$ )的胶粒受到电场力 $F=qE$ 的作用，将向电极运动，不过这种电泳过程不同于电解，电泳不会形成新的物质，只是改变胶体系统不同部位分散相的浓度。

胶粒在液体中运动，要受到摩擦力(设为 $F'$ )的作用，摩擦力的大小可应用斯托克斯定律来决定。如假设胶粒是球形的，其半径为 $r$ ，它上面所带的电荷量应为：

$$q = C\varphi = 4\pi\epsilon_0\epsilon r\varphi, \quad (2-27)$$

式中 $C$ 为球形胶粒具有的电容量， $\epsilon$ 为液体的介电常数。

此时，按照斯托克斯定律，胶粒在液体中运动时所受到的摩擦力为：

$$F' = 6\pi r\eta v,$$

式中 $v$ 为球形胶粒运动的速度， $\eta$ 为液体的粘度，在SI单位制中， $\eta$ 的单位是牛顿·秒·米<sup>-2</sup>，即帕·秒；在cgs制中， $\eta$ 的单位是达因·秒·厘米<sup>-2</sup>，即泊，1泊=0.1帕·秒。

在稳定运动状态下，电场力为液体的摩擦力所平衡，此时有 $F=F'$ ，即

$$qE = 6\pi r\eta v,$$

解出 $v$ ，并将式(2-27)代入，则有

$$v = \frac{qE}{6\pi r\eta} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r\varphi}{6\pi r\eta} E = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\varphi}{3\eta} E,$$

于是，胶粒的迁移率应为

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\varphi}{3\eta}. \quad (2-28)$$

$\mu$ 与胶粒半径无关，这是由于当胶粒变大时，一方面胶体电

荷 $q$ 增加 $F$ 加大，但另一方面摩擦力 $F'$ 也相应地加大，仍能保持 $v$ 不变，在恒定电场中的迁移率 $\mu$ 也不改变。

电泳电导率为

$$\gamma = nqv = 8\pi n \epsilon_0^2 \frac{\epsilon_r^2 r \varphi^2}{3\eta} \quad (2-29)$$

但  $\gamma\eta = 8\pi n \epsilon_0^2 \frac{\epsilon_r^2 r \varphi^2}{3} = \text{常数。}$  (2-30)

亦就是说，电导率与粘度的乘积对于一定的液体是个定值，因为从式(2-30)可见，在关系式的右边所包含的各物理量，如液体的介电常数 $\epsilon$ ，胶粒半径 $r$ 及其对液体而言所具有的电位 $\varphi$ ，以及单位体积中的胶粒数 $n$ 等，只要液体和形成的胶粒一定，它们都是定值，与温度无关。这种关系即称为华尔顿定律。

电泳电导和杂质离子电导均由杂质引起，故不能认为是液体本身的电特性参数。事实上，这两种导电机构对液体电导率的影响，可以通过白土、硅胶、活性碳等吸附剂来吸附杂质离子或带电的胶粒使之消除或减小。因此，当对液体介质的绝缘性能要求很高时，都必须经过白土、硅胶吸附精制，以去掉其中的乳化水以及极性杂质等，用这样的方法可以使液体介质的电导率降低，绝缘电阻提高，但是精制的方法并不能影响本征离子电导，因为本征离子去除后，分子又将离解出新的离子，直到离子浓度达到使分子离解与复合速度相等时才又平衡下来，这时液体中的离子浓度以及电导率是属于液体本身特性的数值。

可以证明，本征离子导电的液体介质亦符合华尔顿定律，但如液体中的离子电导主要是由外来杂质所引起，则不再符合华尔顿定律。这里，我们将不介绍证明的详细过程，而只是给出一些最重要的推导结果。

关于粘度的概念及与温度关系的表达式。粘度 $\eta$ 是表示液体

物理性质的量，从宏观角度来看，它是液体层间由于流动快慢不同引起相对运动时的内部摩擦系数；从微观角度来看，它是液体分子在力场作用下所引起的定向迁移，因此，可以与液体介质离子迁移率导出式(式2-21)作相似的分析，即能求得在力场作用下分子的迁移率：

$$\mu' = \frac{\delta'^2 \nu'}{6kT} e^{-\frac{U'_0}{kT}} \quad (2-31)$$

式中 $\delta'$ 、 $\nu'$ 、 $U'_0$ 分别为分子的尺寸、热振动频率以及跃迁时所需克服的势垒。

利用以下关系： $\eta = \frac{1}{\mu' \delta'}$ ，即可求得液体粘度 $\eta$ 与温度T的关系，即

$$\eta = \frac{6kT}{\delta'^3 \nu'} e^{\frac{U'_0}{kT}} \quad (2-32)$$

那么，

$$\begin{aligned} \gamma \eta &= \frac{n_0 q^2 \delta^2}{6kT} \nu e^{-\frac{U'_0}{kT}} \cdot \frac{6kT}{\delta'^3 \nu'} e^{\frac{U'_0}{kT}} \\ &= \frac{n_0 q^2}{\delta'} \left( \frac{\delta^2 \nu}{\delta'^2 \nu'} \right) e^{-\frac{(U'_0 - U_0)}{kT}} \end{aligned}$$

如果液体离子电导由本征离子产生，由于从基本液体分子离解而来的本征离子性质与分子相近，则有：

$$\delta = \delta'， \nu = \nu'， U_0 = U'_0，$$

而

$$\gamma \cdot \eta = \frac{n_0 q}{\delta'} = \text{常数。} \quad (2-33)$$

(在温度变化不大的范围内，式中 $n_0$ 可近似视为恒定)

因此，证明了由本征离子导电的液体介质也是符合华顿定

律的。以上结果已为实验所证实。但对杂质离子， $U_0 \neq U'_0$ ，一般 $U_0 > U'_0$ ，上式关系不成立。

最后，有关电泳电导问题，需要指出两点，即：(1)从电泳电导率的表达式(式2-29)可知，电导率的大小与液体介电常数的平方( $\epsilon^2$ )成正比，或者说，电泳电导率 $\gamma$ 随液体介电常数 $\epsilon$ 的增大而升高。在离子电导的情形下，具有较高介电常数的液体(往往是极性液体)，其离解度一般也大，因而离子浓度增加， $\gamma$ 增大。因此，诸如水、酒精、甘油、丙酮以及其它具有较高介电常数的强极性液体，由于它们的电导率大，故都不宜作为介质使用。(2)电泳电导对液体电导率的影响常高于液体的离子性电导，即使在胶粒含量很小时也常常如此。例如，根据一些学者研究发现，水在变压器油中呈溶解状态，即只表现为杂质离子性导电时，并不引起变压器油的电导率急剧增加，但如呈乳化状态以电泳电导方式出现时，则液体电导率将有明显增大。

## §2-4 固体介质的电导

固体介质的电导，按照载流子的不同类型，大致可分为电子电导与离子电导两大类，前者取决于电子的移动，后者则取决于离子的移动。众所周知，通过电介质的贯穿电流(或泄漏电流)的特征是：带有电荷的质粒(电子或离子)必须到达电极，而放出自由电荷，这是因为贯穿电流的过程是一种不可逆的过程。有趣的是，当电流为离子的移动所引起时，则随着电流的通过，伴随有物质的移动，例如，某一介质为正离子导电时，则在介质通过直流电流一段时间之后，在负电极处将析出一定量的物质，其重量 $\Delta m$ 应与通过的总电量 $Q$ 以及构成此离子的物质的原子量 $M$ 、离子电荷 $q$ 有关，即

$$\Delta m = \frac{M}{qN} Q = \frac{M}{qN} It \quad (2-34)$$

但在电子导电的情况下，则无此种现象发生。问题是如何判断导电载流子是离子或是电子呢？一般说来，可以应用法拉第电解效应或霍尔效应来判断。霍尔效应是当磁场作用于电流所通过的固体时，在固体的侧面产生横向电位差，而这一电位差是可被测知的，这种效应为电子导电所特有。关于霍尔效应的详细论述，在半导体物理一类教材中多有介绍，此处从略。而法拉第效应，则恰恰相反，只有在离子作为载流子时才存在，前面所说，随着电荷的运动，伴随有物质质点的迁移并在电极上析出构成离子的物质的那种现象，实际上就是一种电解现象，即不单是电荷移动，而且还是物质粒子的移动。某些情况下，例如研究陶瓷材料的载流子性质时，可以采用微量化学分析法检查沉淀来确定。

现就固体介质的离子电导与电子电导分别讨论。

#### 2.4.1 固体介质的离子电导

正如在绪论中所指出的，若按电介质的物质结构分类，电介质可分成晶体介质和非晶体(或无定形)介质，它们中的导电机理是有区别的，我们分别加以研究。

##### 一、晶体无机电介质的离子电导

晶体介质的离子电导，按其导电机理，可分为本征离子电导和杂质离子电导两大类。

由晶体中的热缺陷形成的电导，称为本征离子电导，而由杂质离子形成的电导，便称为杂质离子电导。

###### 1. 本征离子电导

在没有缺陷的完整晶体中，不可能产生扩散型的过程以及离子电导。

但实际的晶体常都存在缺陷，其中比较主要的有所谓肖特基缺陷(schottky defect)和弗仑凯尔缺陷(frenkel defect)，它们

都是在晶体提供导电离子的源。这两种缺陷受到热激励后，在晶体中都可以迁移，但在设有外电场作用的情形下，其迁移的方向是无规则的，只有在加上外电场以后，才受到电场力的驱使，有可能沿着电场方向作定向漂移而形成电流，这就是与热缺陷有关的本征离子电导过程的简单描述。

下面就肖特基缺陷和弗仑凯尔缺陷的形成，载流子的浓度、迁移率等问题分别讨论，以最后决定本征离子电导率。

### (1) 肖特基缺陷与弗仑凯尔缺陷的形成

如果构成离子晶体的离子半径较大，很难进入点阵间隙而形成间隙离子，但当离开晶格的离子到达晶体表面时，将构成新的晶体，且在原晶格内相应地留下了空位，这样就形成了具有单一的空穴的缺陷，我们称这种缺陷为肖特基缺陷，如图 2-8 所示。由图可知，出现肖特基缺陷时，晶体体积稍有增加。

如果在由离子键相结合的离子晶体中，含有半径较小的离子，由于热激发，可能挣脱晶格格点位置进入点阵间隙形成填隙离子，同时在点阵上产生一个离子空位。这种点阵间隙离子和点阵空穴同时成对出现的缺陷，称为弗仑凯尔缺陷，其形成方式见图 2-7。

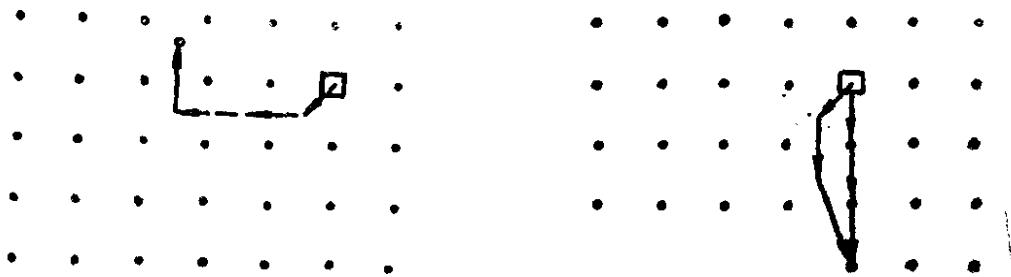


图2-7 弗仑凯尔缺陷

图2-8 肖特基缺陷

### (2) 载流子的浓度和迁移率

由上面所说，我们知道，由于晶体中弗仑凯尔缺陷的存在，造成了离子空位和填隙离子两种载流子，且它们都是成对出现

的。但肖特基缺陷则不然，由肖特基缺陷形成的载流子就只有离子空位一种。要计算载流子的浓度，实际上只需要分别计算两种缺陷的浓度即可。它们都可以用统计物理的方法加以确定。

对肖特基缺陷而言，系统的熵S和系统的微观状态数W有下列关系：

$$S = k \ln W, \quad (2-35)$$

式中k为玻尔兹曼常数。

设晶体中无空位时的微观状态数为W<sub>0</sub>，则相应地。

$$S_0 = k \ln W_0 \quad (2-36)$$

如果晶体中出现了n<sub>s</sub>个空格点，微观状态数增加了W'，当W<sub>0</sub>与W'彼此独立无关时，则在出现了n<sub>s</sub>个空格点后微观状态数W为

$$W = W_0 \cdot W' \quad (2-37)$$

则此时的熵变ΔS为

$$\begin{aligned} \Delta S &= S - S_0 = k \ln W - k \ln W_0 \\ &= k \ln (W_0 \cdot W') - k \ln W_0 = k \ln W' \end{aligned} \quad (2-38)$$

而

$$W' = \frac{N!}{(N-n_s)! n_s!} \quad (2-39)$$

式中N为晶体点阵上的离子浓度，n<sub>s</sub>实际上就是晶体点阵上的离子空位浓度。

因此，出现n<sub>s</sub>个肖特基缺陷后的熵变为

$$\Delta S_s = k \ln \frac{N!}{(N-n_s)! n_s!}. \quad (2-40)$$

设u<sub>H</sub>为一个原子或离子从晶体内部移动到晶体表面所需的能量，u<sub>L</sub>为每个原子或离子的点阵能。那么，形成一个肖特基缺陷所需要的能量应为

$$u_s = u_H - u_L, \quad (2-41)$$

因此，在出现 $n_s$ 个肖特基缺陷后系统内能U的增量 $\Delta U_s$ 应为

$$\Delta U_s = n_s u_s. \quad (2-42)$$

如果我们略去晶体体积的改变和晶格振动频率的变化，那么熵和内能仅仅唯一地与 $n_s$ 有关。当温度T不变时，系统热平衡的条件应为：

$$\left( \frac{\partial \Delta F_s}{\partial n_s} \right)_T = 0, \quad (2-43)$$

式中 $\Delta F_s$ 为系统自由能的增量，显然，由热力学定律可以写出关系式：  $\Delta F_s = \Delta U_s - T \Delta S_s. \quad (2-44)$

将式(2-40)、式(2-42)、(2-44)代入式(2-43)，并且注意到斯特林公式 $\ln X_1 = X \ln X - X$ ，则可得

$$u_s = -kT \ln \frac{n_s}{N - n_s}, \quad (2-45)$$

$$\text{或} \quad \frac{n_s}{N - n_s} = e^{-\frac{u_s}{kT}}. \quad (2-46)$$

如果当肖特基缺陷浓度不很大时，即满足关系 $N - n_s \approx N$ ，则有

$$n_s = N e^{-\frac{u_s}{kT}}. \quad (2-47)$$

若 $u_s = 1 \text{ eV}$ ,  $T = 1000 \text{ K}$ , 由式(2-47)可计算得到  $n_s = N e^{-1/2} \approx 0.7 \times 10^{-6} N$  即空位数约占晶格格点数的十万分之一。

弗仑凯尔缺陷的数目，可以用相似的方法加以确定。与肖特基缺陷情形的差别在于：由于弗仑凯尔缺陷为填隙离子和离子空位同时出现，他们对于系统的熵都有贡献，因此，相应的微观状态数分别增加了 $W'$ 和 $W''$ 。

根据上面的讨论，可得

$$W' = \frac{N'!}{(N' - n_f)! n_f!} \quad (2-48)$$

$$W'' = \frac{N!}{(N - n_f)! n_f!}, \quad (2-49)$$

式中  $N$  为晶体点阵上的离子浓度或总的离子数；  $N'$  为晶体点阵间的位置浓度，即总的可能的填隙位置数；  $n_f$  为平衡时的填隙离子数或空位数。因此，  $\Delta S_f = k \ln W' W''$

$$= k \left( \ln \frac{N'!}{(N' - n_f)! n_f!} + \ln \frac{N!}{(N - n_f)! n_f!} \right) \quad (2-50)$$

设形成一对填隙离子和空位点所需要的能量为  $u_f$ ，那么，形成  $n_f$  对弗仑凯尔缺陷后内能的增量为

$$\Delta U_f = n_f u_f \quad (2-51)$$

利用平衡条件

$$\left( \frac{\partial \Delta F_f}{\partial n_f} \right)_T = 0, \quad (2-52)$$

得到  $u_f = k T \ln \frac{(N - n_f)(N' - n_f)}{n_f^2}, \quad (2-53)$

或  $\frac{n_f^2}{(N - n_f)(N' - n_f)} = e^{-\frac{u_f}{kT}}, \quad (2-54)$

当  $N' \gg n_f, N \gg n_f$  时，上式可简化为

$$n_f = \sqrt{NN'} e^{-\frac{u_f}{2kT}}. \quad (2-55)$$

若令  $N' \approx N$ ，则得

$$n_f = N e^{-\frac{u_f}{2kT}}, \quad (2-56)$$

式中，  $u_f$  为晶体点阵上离子移到点阵间形成填隙离子和离子空

位所需的能量。

由式(2-47)和式(2-56)可知，肖特基缺陷浓度和弗仑凯尔缺陷浓度都是温度的指数函数，当温度T升高时， $n_s$ 、 $n_f$ 都急剧增大。

晶体中究竟会出现何种形式的晶体缺陷，主要取决于晶体结构的紧密程度。晶体结构紧密时，由于 $u_s \ll u_f$ ，形成肖特基缺陷的可能性大，此时的导电载流子即为离子空位。如果晶体结构比较松散时， $u_f \ll u_s$ ，则形成弗仑凯尔缺陷的可能性大，此时的导电载流子便是填隙离子和离子空位。

一般说来，在晶体中，以上两种缺陷都会同时发生，但哪一种缺陷占优势，便取决于 $u_s$ 和 $u_f$ 的量值。

以上两种载流子在电场作用下迁移的机理与液体中离子电导机理相似，因此，它们的迁移率可以应用与推求液体离子电导迁移率相似的方法和步骤来导出，故有

$$\mu = \frac{q\delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (2-57)$$

### (3) 肖特基缺陷、弗仑凯尔缺陷引起的电导率

载流子的浓度和迁移率确定以后，根据计算介质电导率 $\gamma$ 的通式： $\gamma = nq\mu$ （见式2-3），即可方便写出晶体本征离子电导率的表达式，但必须代之各种不同载流子的相应的物理量，因此，就有以下四种具体的表达式：

#### ① 肖特基缺陷的正离子空位所提供的电导率

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= N e^{-\frac{u_{s1}}{kT}} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_{01}}{kT}} \\ &= N \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{u_{s1} + U_{01}}{kT}} = A_1 e^{-\frac{B_1}{T}} \end{aligned} \quad (2-58)$$

式中 $u_{s1}$ 为形成一个正离子空位所需要的能量； $U_{01}$ 为一个正离子

空位扩散时所需克服的势垒高度。

② 肖特基缺陷的负离子空位所提供的电导率

$$\gamma_2 = N e^{-\frac{u_{s2}}{kT}} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_{o2}}{kT}} = N \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{u_{s2} + U_{o2}}{kT}}$$

$$= A_2 e^{-\frac{B_2}{T}} \quad (2-59)$$

式中  $u_{s2}$  为形成一个负离子空位所需要的能量;  $U_{o2}$  为一个负离子空位扩散时所需克服的势垒高度。

③ 弗仑凯尔缺陷的正填隙离子所提供的电导率

$$\gamma_3 = \sqrt{NN'} e^{-\frac{uf_1}{2kT}} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_{o3}}{kT}}$$

$$= \sqrt{NN'} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{uf_1 + 2U_{o3}}{kT}}$$

$$= A_3 e^{-\frac{B_3}{T}}, \quad (2-60)$$

式中  $uf_1$  为形成一个正填隙离子所需要的能量;  $U_{o3}$  为正填隙离子扩散时所需克服的势垒高度。

④ 弗仑凯尔缺陷的正离子空位所提供的电导率

$$\gamma_4 = \sqrt{NN'} e^{-\frac{uf_1}{2kT}} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{U_{o4}}{kT}}$$

$$= \sqrt{NN'} \frac{q^2 \delta^2 v}{6kT} e^{-\frac{uf_1 + 2U_{o4}}{2kT}} = A_4 e^{-\frac{B_4}{T}}.$$

$$(2-61)$$

一般情况下, 由弗仑凯尔缺陷的负填隙离子和负离子空位所造成的电导所占比例极小, 除非当正离子的半径很大、负离子的半径很小且点阵结构又比较松弛、温度也比较高时, 才可能出

现。

从上面的电导率表达式可以看出，不管是属于那一种电导机理引起的电导，其电导率 $\gamma$ 与温度T的关系的规律性却是类似的，即当温度T上升时，电导率则急剧增高。如用对数表示，则 $\ln \gamma = f(1/T)$ 在图中表现为一直线。

## 2. 杂质离子电导

实际上，对于许多晶体来讲，从低温到高温，通过测试得到的 $\ln \gamma = f(1/T)$ 关系，在图上表现出的并非一条直线，而是两条斜率不同的直线所组合的折线，其比较典型的情形，如图2—9所示，例如，岩盐(NaCl)的电导率与温度的关系即是这样（见图2—10），其在 $t^{\circ}=600^{\circ}$ 时曲线的斜率发生急剧的变化。

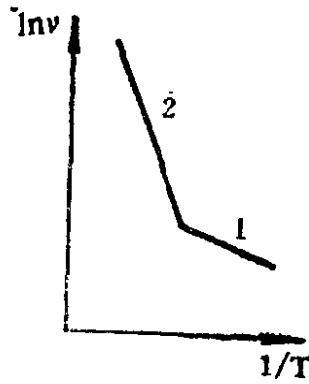


图2—9 离子晶体的 $\ln \gamma \sim (1/T)$ 典型的呈折线的情况

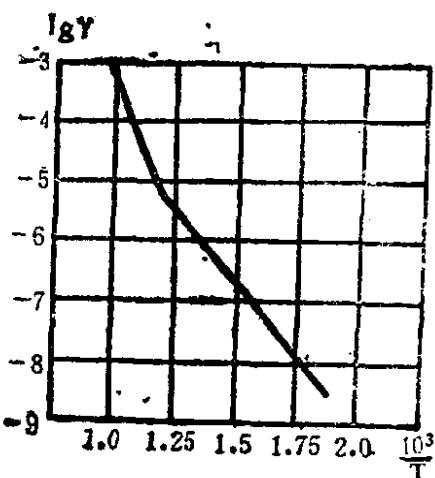


图2—10 岩盐(NaCl)的电导率与温度的关系

在简单的情形下，我们认为曲线的转折与材料的结构上的改变无关，因此，我们可以解释为：在高温段对电导率贡献的是本征离子电导，而在低温段，对电导率产生贡献的应该就是杂质离子电导，因为离子晶体中含有的少量活化势垒较低的杂质，在较低温度就能活化并参与导电。如果当晶体的加热会引起结构的变化时，那末，电导率 $\gamma$ 和温度T的关系就可能具有十分复杂的影响因素，例如出现了电子电导。

应该指出的是，这里所说的杂质离子，应该包含以下两种离子，即一种是指那些与组成晶体的基质不相同的离子，另一种则是指与晶体基质相同的离子，因此，在广义上讲，这两种离子统称为晶体中的局外离子。第一种离子来源于外部加入的微量杂质，局外离子在晶体中均处于弱束缚状态，它们在电场中的定向迁移过程，与前面所讨论的情况基本类似，因此，能方便写出其贡献的电导率与温度关系的表达式：

$$\gamma_{\text{杂}} = n'_0 \frac{q^2 \delta'^2 v'}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (2-62)$$

式中， $n'_0$ 为杂质离子浓度或晶体缺陷处联系较弱的离子浓度。

式(2-62)亦可写成

$$\gamma_{\text{杂}} = A' e^{-\frac{B'}{T}} \quad (2-63)$$

因此，一般离子晶体的电导率与温度关系所出现的一次转折，一般统一表达为：

$$\gamma = A e^{-\frac{B}{T}} + A' e^{-\frac{B'}{T}} \quad (2-64)$$

一般  $A > A'$ ,  $B > B'$ 。低温时，以第二项所表征的弱束缚离子电导为主，而略去第一项，则有

$$\gamma \approx A' e^{-\frac{B'}{T}}, \quad \text{或} \quad \ln \gamma = \ln A' - \frac{B'}{T}. \quad (2-65)$$

在高温时，式(2-64)中的第一项已不可忽略，且变得较第二项为大，此时，作为近似，只保留第一项，即：

$$\gamma \approx A e^{-\frac{B}{T}}, \quad \text{或} \quad \ln \gamma = \ln A - \frac{B}{T}. \quad (2-66)$$

从式(2-64)~(2-66)可以得到结论：低温下离子晶体的电导，主要由活化能较低的杂质离子或缺陷处联系弱的离子来决定；高温下的电导，则由活化能较高的本征离子来决定。由于两者的温度指数不等，故在电导率与温度的关系上出现由两条斜率不同的直线组成的折线。这一规律对我们判断导电机理或性质时十分有用。

对于比较复杂的固溶体的情形，上述规律亦可应用。例如，固溶体中含有正一价杂质离子R<sup>+</sup>的氧化物晶体M<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup>。当用R<sup>+</sup>代替M<sup>2+</sup>时，为保持电中性，则每两个取代阳离子R<sup>+</sup>必定形成一个氧空位。因此，在完全离子化后，有

$$[V_o^*] = 2[R^+] \quad (2-67)$$

为了保持热力学平衡，在晶体中同时形成肖特基缺陷。氧空位浓度可由式(2-47)确定：

$$[V_o^*] = N \exp(-u_s/kT) \quad (2-68)$$

由方程(2-67)和(2-68)比较后可知，低温下，决定该氧化物的电导的氧空位主要是因为存在杂质离子R<sup>+</sup>形成的，当温度高而R<sup>+</sup>的浓度小时，在热能影响下，所形成的空位（肖特基缺陷）变得更加重要，亦就是说，低温时非本征电导起主导作用。而在高温和低杂质浓度的条件下，则以本征电导为主。这种情形如图2-11所示。由图可见，非本征

电导的范围（对应于  $\log \gamma \sim \frac{1}{T}$

关系中的水平线或低斜率的线段）被局限在低温范围内。

固体介质在强电场作用下，还可能产生电子电导，特别是在禁带宽度较小的介质或

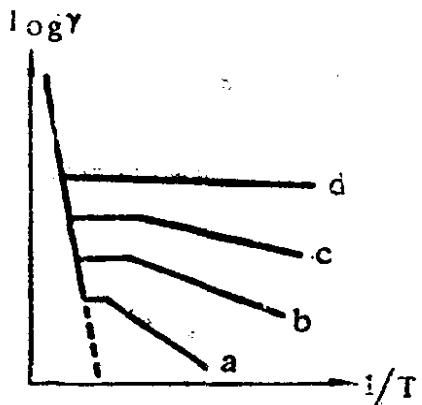


图2-11 含有杂质原子的固溶体  
 $\log \gamma \sim \frac{1}{T}$  关系（杂质浓度：a < b < c < d）

薄层介质中容易发现。例如，离子晶体（氯化钠等）和分子晶体（蒽等）中的价电子多处于价带之中，只有极少量的电子由于热激发作用跃迁到导带，成为参与导电的载流子，并在价带中出现空穴载流子。另外，电极上的电子向介质中的发射或注入，也是介质中电子电导的重要来源。详见2.4.2。

## 二、无定形固体电介质的电导

在实际工程应用中，无定形固体电介质，例如，属于无定形无机固体电介质的玻璃材料和属于无定形有机固体电介质的高分子介质材料，占据有十分重要的地位，因此，需要研究它们在恒定电场作用下的电导特性。

正如前面所讨论的，在离子电导情形下，电导率可认为等于

$$\gamma = nq\mu,$$

其中 $\mu$ 是属于全部带电质点的有效迁移率，其表达式为

$$\mu = \frac{q\delta^2}{6kT} ve^{-\frac{U_0}{kT}}.$$

因此，有

$$\gamma = \frac{nq^2\delta^2v}{6kT} e^{-\frac{U_0}{kT}}.$$

对于前述的离子晶体来说，离子发生跃迁的可能性与活化能 $U_0$ 有关，在一般情形下，它可以通过  $\ln\gamma = \ln A - \frac{B}{T}$  的关系（作图法）决定 $B$ 值，然后由  $B = \frac{U_0}{k}$  ( $k$  为玻耳兹曼常数) 来计算出

$U_0$ ，这是常用的方法之一。但是，要计算无定形电介质的  $U_0$  则要困难一些，因为它不象晶体那样有规则，即使设法求出其活化能 $U_0$ ，也只能认为是一种需要克服的位垒在体积中的平均值。

## 1. 无机玻璃的电导

在无定形无机介质中，研究得最多的是无机玻璃。在实际工程中所应用的玻璃，一般都具有复杂的组成，其中除了主要的形成玻璃的氧化物（如 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ）成分外，还包含有各种金属的氧化物（如碱金属氧化物 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ ，碱土金属氧化物 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$ ），后者有时亦称为“杂质”，但是，这种杂质并非偶然混入的杂质，而是为了改善玻璃的某些物理的或工艺上的性能有目的掺入的，且作为玻璃的结构组成成分。玻璃的介电特性，特别是电导，与这部分组成关系极为密切。

在玻璃配方中，加入一价金属的氧化物，如 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 或 $\text{Li}_2\text{O}$ 时，氧化物中氧原子在形成玻璃时与硅原子或硼原子联系，而占有单元部分（如石英玻璃中的四面体即为结构单元）的一个顶点。而玻璃中的一价金属（ $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$ ）原子与一个氧原子联系。结果在一价金属原子所在地点导致连续网状结构“中断”，使玻璃结构变得松散。因此，由于一价金属氧化物的引入，一方面使玻璃结构松散，另一方面造成了联系较弱的一价金属离子（ $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ ），两种因素都使玻璃的电导大大增大。引入二价金属氧化物，例如 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 等，当形成玻璃时，其中的氧原子与上述情形下一样，参与单元部分，而其中的二价金属（ $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ ）由于它们拥有二个键，一个键与一个单元部分中的氧相联系，而另一个键与相邻的单元部分中氧相联系，因此，连续网状结构并不因二价金属氧化物的引入而“中断”，因此，不存在使玻璃电导增加的因素。

硅玻璃与硼玻璃在引入一价金属或二价金属氧化物后形成的结构示意图见1-26。

纯净硅玻璃与硼玻璃的电导率并不高，约 $10^{-15}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ 量级，其与温度的关系亦满足指数式关系，可写成：

$$\gamma = A e^{-\frac{B}{T}}$$

电导率与温度关系的数据见表2—4。

表2—4 纯净玻璃电导率与温度的关系

SiO <sub>2</sub> 玻璃		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 玻璃	
温度, °C	γ, Ω <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>	温度, °C	γ, Ω <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup>
127	~10 <sup>-15</sup>	220	2.1×10 <sup>-15</sup>
227	7×10 <sup>-12</sup>	280	8.6×10 <sup>-13</sup>
395	1×10 <sup>-8</sup>	307	5.5×10 <sup>-12</sup>

由表2—4所列数据可以归纳成以下经验公式：

硅玻璃(SiO<sub>2</sub>)：

$$\ln \gamma = A_1 - \frac{22000}{T}, \quad (2-69)$$

硼玻璃(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)：

$$\ln \gamma = A_2 - \frac{25000}{T}. \quad (2-70)$$

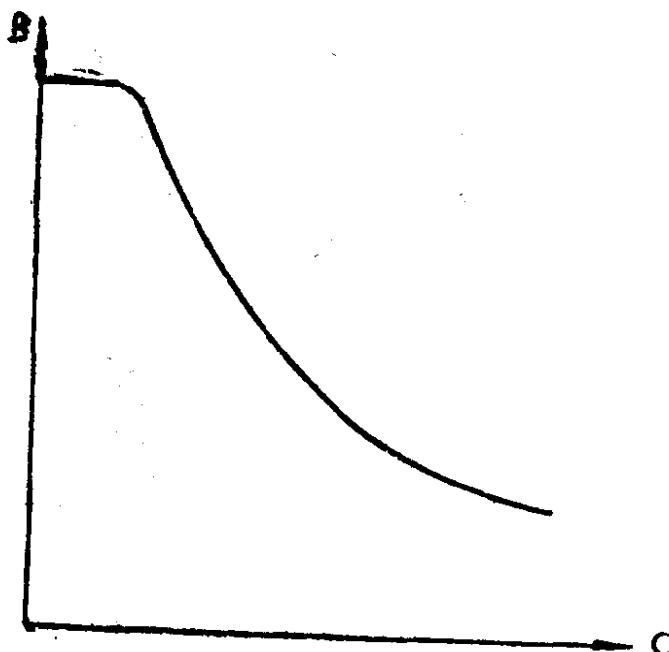


图2—12 二元系玻璃(R<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>或R<sub>2</sub>O—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的常数“B”与碱金属离子浓度的关系

但在 $R_2O-SiO_2$ 和 $R_2O-B_2O_3$ 二元系玻璃中，一价碱金属氧化物浓度增加时，玻璃的电导率增高。开始当氧化物浓度C不大时，电导率的增加与引入的氧化物浓度C成正比；而当浓度较大时，则 $\gamma$ 的增加将比C的增加来得快。缪列尔和马尔金发现

$$B^* \sqrt{C} = \text{常数} \quad (2-71)$$

其中C为碱金属氧化物浓度。对硅酸盐玻璃 $x=2$ （“B”值随浓度的增加而降低得较激烈）；对于硼酸盐玻璃 $x=4$ ， $B \approx 10000$ ， $U_0 \approx 0.9 \text{ eV}$ ，显然，较纯玻璃的相应数值低得多。

式(2-71)只适用于浓度很大的情况。当浓度低时( $<1\%$ )，“B”值实际上是不随浓度变化而变化的，见图2-12。

有趣的是，当玻璃中碱金属氧化物的总浓度较高，而用一种碱金属氧化物来部分取代玻璃中原有的碱金属氧化物（总浓度保持不变）时，发现在两种碱金属氧化物为某一比例下玻璃的电导率最低。这种电导率减小的效应称为“中和效应”。三元玻璃 $(Li, K)_2O \cdot 2.86B_2O_3$ 电导率与锂钾含量关系见图2-13。

近年来还发现，“中和效应”甚至在成分更复杂的玻璃中亦存在，例如， $K_2O-Na_2O-CaO-SiO_2$ 系，即使在较高温度( $150^\circ C$ )时，“中和效应”能使电导率减小4~5个数量级。因此，中和效应在进行玻璃配方设计时，具在重要的实用价值。

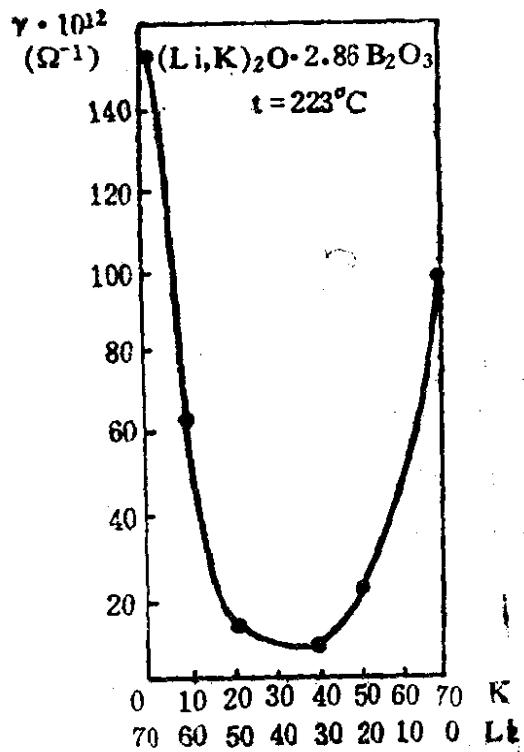


图2-13 三元玻璃 $(Li, K)_2O \cdot 2.86B_2O_3$ 电导率与锂钾含量的关系

斯卡那维(Г.И.Сканави)认为中和效应的存在，是由于两种碱金属氧化物浓度比为某一恰当值时，玻璃中出现了新的比较紧密的微观结构，使离子电导势垒上升，导致电导率 $\gamma$ 下降。

除“中和效应”外，还有一种“压抑效应”，它是在含一价碱金属氧化物的玻璃中，加入二价碱土金属氧化物(CaO、BaO等)时，使电导率减小的效应，其原因可能是由于二价碱土金属离子的引入，使玻璃结构比单一含有一价碱金属离子时的结构变得紧密起来，使离子欲越过的势垒增高，最终导致电导率 $\gamma$ 明显下降。

## 2. 有机无定形介质的电导

有机无定形介质电导的机理，一般来说是很复杂的。实验研究表明，当温度变动范围较小时，电导率按照指数率 $\gamma = A e^{-\frac{B}{T}}$ 变动，这与前述离子电导规律类似，且与理论相符合。但是在大的温度范围内，这一规律事实上并不适用。因为有机高分子材料的结构随温度变化变动很大，相应地，U<sub>o</sub>及温度指数B随温度变化也大，并且还与压强有密切关系，几种高分子电介质的电导率与压强的关系如图2-14所示。

在压强 $p < 3000$ 大气压的范围内，压强增加，可能使分子之间的间隙变

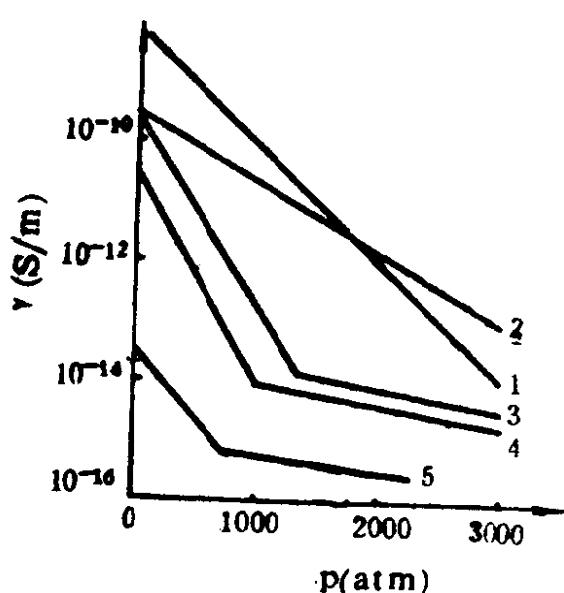


图2-14 几种高分子介质的电导率与压强的关系

- 1—聚乙烯醇；2—聚偏二氯乙烯(77℃)；
- 3—聚氯乙烯(103℃)；4—涤纶(86℃)；
- 5—聚三氟氯乙烯(106℃)

小，从而使电导率减小。电导率 $\gamma$ 随温度、压强的关系一般可写成：

$$\gamma = A e^{-\frac{B' + CP}{T}}, \quad (2-72)$$

式中 $B'$ 为与压强无关的温度指数； $C$ 为压力指数。

以共价键结合的有机高分子材料，由于各种原子的离子性小，不存在象离子晶体中作为主要载流子的本征离子，导电载流子只能是来源于作为杂质存在的离子性物质。就一般意义上说，高分子介质的离子供给源有以下几种：

**外部原因：**（1）原料单体中的杂质（离子离解性）；（2）聚合、缩聚过程中混入催化剂残渣；（3）加热成型过程中各种配合成份及吸湿。

**内部原因：**高分子的分解及离解等。

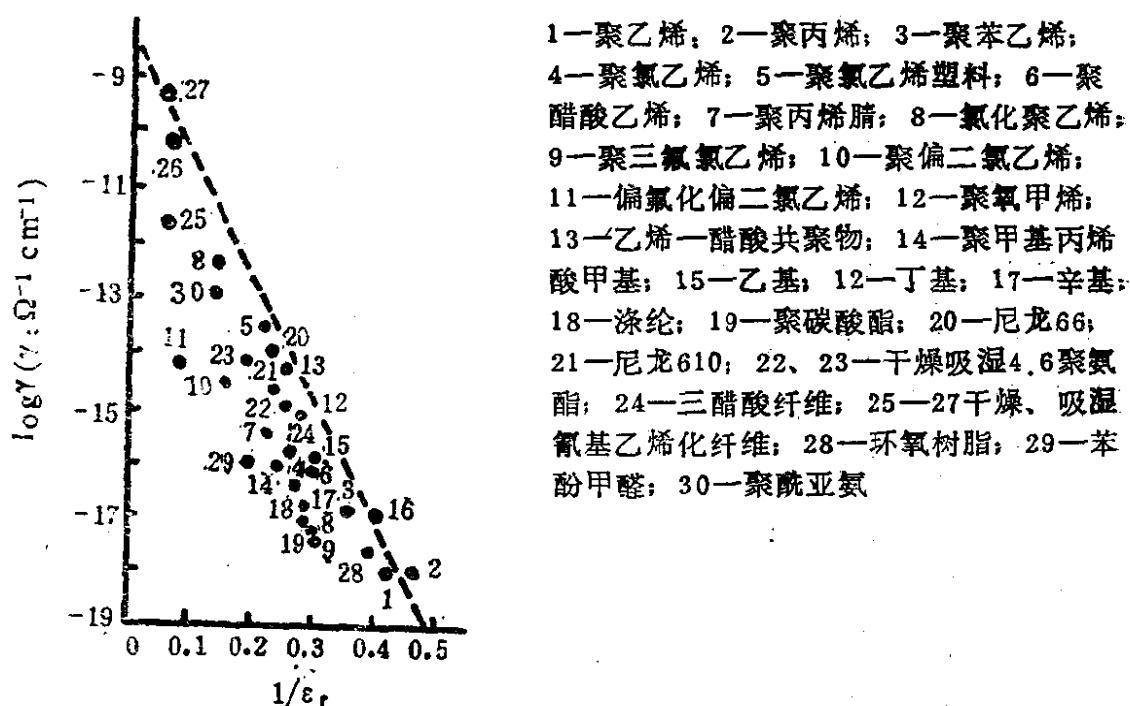


图2-15 各种高分子的电导率与相对介电常数的关系

实验还发现，高分子介质的电导率与介电常数有着密切关系，图2-15中表示了30种高分子介质材料的电导率 $\gamma$ 与 $1/\epsilon$ 的关系。

系，图中虚线是由60种有机液体电导率与 $\epsilon$ 的结果中所得到的最小电导率连线，由图可见，高分子材料差不多都落在虚线的下侧（即低电导率侧），其原因主要是因为高分子材料中离子迁移率小于有机液体材料中离子迁移率。

## 2.4.2 固体介质的电子电导

在强电场下工作的电介质，常表现为电子电导过程，这在那些禁带宽度( $E_g$ )较小的电介质中和薄膜介质中更为明显，这种电子电导现象的存在，已为若干实验所证实。

电介质中导电电子的来源，有来自金属电极和电介质体内的热电子发射，还有来自场致冷发射以及碰撞电离。当电子产生后，其在电场下于电介质体内的运动形式，有：能带模型(energy band model)、跳跃模型(hopping model)以及自由电子气模型(free electron gas model)

### 一、能带模型

晶体电介质的能带结构模型如图2-16所示。通常，电子多数处于价带中，只有少量电子由于热激发作用跃迁到导带，成为参与导电的载流子，而同时在价带中出现空穴载流子。

导带中的电子浓度和价带中的空穴浓度的计算：

设晶体中导带上的导电电子浓度为n，价带上的空穴浓度为p。

n取决于导带的能级状态密度D(E)和能级上电子占有几率 $f_n(E)$ ：

$$n = \frac{1}{V} \int_{E_s}^{E_{c\max}} f_n(E) D(E) dE \quad (2-73)$$

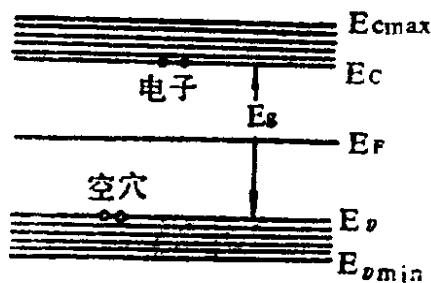


图2-16 晶体电介质中的能带图



$$= 2 \frac{(2\pi m_e^* k T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{E_F - E_c}{kT}} = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}, \quad (2-78)$$

式中,

$$N_c = 2 \frac{(2\pi m_e^* k T)^{3/2}}{h^3}$$

用类似方法可求出空穴浓度  $p$ , 为

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}, \quad (2-79)$$

式中,

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m_h^* k T)^{3/2}}{h^3},$$

这里的  $m_h^*$  为空穴的有效质量。

载流子的浓度积  $n \cdot p$  为

$$n \cdot p = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{kT}} = n_i^2 \quad (2-80)$$

式中  $N_c$  与  $N_v$  分别为导带的和价带的有效状态密度。

电介质中, 当导带的电子全部是由价带上热激发而来时, 则有  $n = p = n_i$ , 即

$$n = p = n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2kT}}. \quad (2-81)$$

式中  $E_g = E_c - E_v$  代表禁带宽度。  $n_i$  即给出电子密度, 如果设  $m_e^* \approx m_h^*$ , 并近似地以电子质量 ( $m_e = 9.1072 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ) 代之, 则  $N_c \approx N_v \approx 4.83 \times 10^{21} \cdot T^{3/2} (1/\text{m}^3)$ , 于是电子密度

$$n_i \approx 4.83 \times 10^{21} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}} (1/\text{m}^3) \quad (2-82)$$

此式说明, 电子浓度主要决定于禁带宽度  $E_g$  和温度  $T$ , 一般来说, 当  $E_g$  较小时(如 3 eV)时, 温度稍高时就有可能有电子电导存在, 但  $E_g$  较大时, 即使温度较高, 由于电子浓度或空穴浓度都很小, 也不会形成明显的电子电导过程。这种情况可通过表 2-5 所列数据比较中看出。从表 2-5 可知, 在  $E_g > 3 \text{ eV}$  的晶体中, 本

表2—5 晶体中载流子本征浓度与禁带宽度和温度的关系

$E_g(\text{ev})$	1	2	3	4	5	6
$n_i(\frac{1}{\text{m}^3})$						
T(K)						
300	$1.1 \times 10^{17}$	$5.0 \times 10^8$	2.2	$9.8 \times 10^{-9}$	$\sim 0$	$\sim 0$
400	$2.0 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{13}$	$5.1 \times 10^6$	2.6	$1.3 \times 10^{-6}$	$\sim 0$
500	$4.8 \times 10^{20}$	$4.3 \times 10^{15}$	$3.8 \times 10^{10}$	$3.4 \times 10^5$	3.0	$2.7 \times 10^{-5}$
600	$4.7 \times 10^{21}$	$3.2 \times 10^{17}$	$2.1 \times 10^{13}$	$1.4 \times 10^9$	$9.4 \times 10^4$	6.2

征热激发电子浓度与空穴浓度都很低，故电子电导不明显，而在  $E_g < 3\text{ eV}$  的晶体中，温度较高时将有明显的电子电导，故通常以  $E_g = 3\text{ eV}$  作为粗略划分电介质与半导体的界限。

电场中，电子在导带中的迁移率  $\mu_e = \frac{e}{m} \cdot \tau = \frac{e}{m} \cdot \frac{i}{u_{th}}$ ，此  
处  $\tau$  为碰撞间隔时间， $u_{th}$  为热运动速度。 $u_{th}$  可近似用能量均分  
原则  $\frac{1}{2} m \bar{u}_{th}^2 = \frac{3}{2} kT$  求取。于是，晶体中电导电流密度为：

$$j = e n \mu_e E \quad (2-83)$$

当晶体中存在杂质时，则由于杂质所处能级介于  $E_C$  与  $E_U$  之间（即禁带）如图 2-17 所示，它们在热激作用下，比较容易形成导电的载流子。对图 2-17(a) 情形，载流子主要是电子 ( $n > p$ ，但  $n \cdot p = n^2$  关系不变)，(b) 情形，载流子主要是空穴 ( $p > n$ ， $n \cdot p = n^2$  关系仍不变)。不过只有在电介质晶体中含有杂质较多或电场很强时，电子电导才有可能变得比较明显而不可忽略，除此之外，电极效应亦能引起电子电导，还有在电场作用下由电子与空穴导电的电介质经受光照射时亦能引起电导的提高，后者常称为光电导，其大小可以通过对光电流与暗电流（未经光照射时）的测量结果进行比较后加以确定。

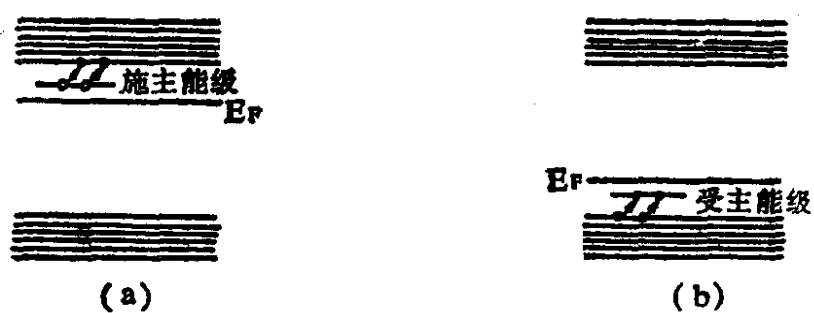


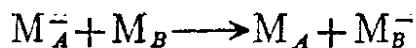
图 2-17 杂质能级

a 电子为多数载流子

b 空穴为多数载流子

## 二、跳跃模型

局部能级上的电子的导电机机构，可以取电子跳跃电导的方式，即局限在每个分子( $M_A$ )附近区域的电子，振动几次以后，便跑到相邻分子上去，如



显然，电子的这种“跳跃”方式类似于分子的离解过程，只要电子能跃过相当于分子 $M_A$ 的离子化势能与分子 $M_B$ 的电子亲和力之差的势垒，这种“跳跃”即能实现。

无外电场作用时，属于不规则的结晶系（如高分子电介质）的各分子之间形成势垒的能量状态，示于图2-18(a)，此时电子跃过势垒的方式大体有两种：一种是靠隧道效应通过势垒；另一种是靠热激发跳过势垒。

加上外电场以后，能量状态发生改变，如图2-18(b)所示。由于外电场的作用，沿电场方向的和逆电场方向的势垒高度不再一样，故沿两个方向的迁移率是不相同的。



图2-18 跳跃模型

a 无电场时

b 有电场时

应当指出，在外电场不十分强( $E < 10^8$ 伏/米)的情况下，隧道效应是不显著的，电子运动的过程主要由热激发作用决定。此时，由于热激发而跳跃越过势垒的迁移率 $\mu$ 具有如下形式：

$$\mu = \frac{ea^2}{kT} P, \quad (2-84)$$

式中 $P = ve^{-\frac{V}{kT}}$ 为迁移几率， $v$ 为振动频率； $a$ 为跃迁一次所通过

的距离，对高分子电介质来说，由于其组成是非晶体或非晶体与晶体共存的方式，故 $a$  可理解为材料内部局部有规则的区域（微晶）之间相隔的平均距离； $U$ 为微晶体之间的势垒。

如导电电子浓度为  $n$ ，则在采用跳跃模型的情形下电导率的表达式为：

$$\gamma = n e \mu = \frac{n e^2 a^2 v}{6 k T} e^{-\frac{U}{k T}} . \quad (2-85)$$

由此可见，在热激发作用下，所得电导率与温度密切有关，其关系类似于离子电导的情形。

### 三、自由电子气模型

以上讨论的两种情况，即晶体中的电子电导（能带模型）和非规则晶体中的电子电导（跳跃模型），都是在较弱电场条件下讨论其导电过程的，但是，如果电场很强时，便会出现更为复杂的情形，如场致冷发射等过程，此时载流子——电子可以通过电极注入方式引起。

于是，在强电场下，自由电子的密度一般由电介质体内的电子电流  $I_e$  和从电极注入的电流  $I_d$  之间的平衡来决定。对于以下两类情形，即

$$I_e > I_d \text{ 或 } I_e < I_d ,$$

相应地就有两种空间电荷出现：当  $I_e > I_d$  时，在阴极前出现同极性电荷的积聚，形成了空间电荷层，由这部分空间电荷控制的电流，称为空间电荷限制电流SCIC (Space Charge Limited Current)，也就是所谓电荷注入型电流。当  $I_e < I_d$  时，在电极前形成异极性电荷层，它们加强了对阴极电子的吸引力，结果使阴极的注入电流加大。此时的平衡电流都由电极和杂质发射出的电子来决定的。

只介绍忽略电介质本身的电流  $I_d$  和体内陷阱中心对电子的捕

获作用的最简单情形。显然，在这种情形下，电流仅受到由阴极注入电子形成的空间电荷的限制。其电子的行为，与真空管中的电子相似，因此要计算平衡时电流密度 $j$ 便相当于真空二极管在同样电场下的漂移电流和扩散电流密度之差，即：

$$j = ne\mu E - eD_s \left( \frac{dn}{dx} \right), \quad (2-86)$$

式中， $n$ 为空间电荷的体积浓度； $D_s$ 为电子扩散系数。

此时的一维泊松方程由下式表示：

$$\frac{dE}{dx} = \frac{ne}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2-87)$$

代入上式，得

$$j = \epsilon\epsilon_0\mu E \frac{dE}{dx} - \epsilon\epsilon_0 D_s \left( \frac{dE}{dx} \right)^2 \quad (2-88)$$

为了简便起见，忽略扩散项电流，将式(2-88)积分得：

$$E = \left[ \frac{2j}{\epsilon\epsilon_0\mu} (x + x_0) \right]^{1/2} \quad (2-89)$$

式中 $x_0$ 是积分常数，由 $x=0$ 处 $E=E_0$ ， $n=N_0$ 给定，有

$$x_0 = \frac{\epsilon\epsilon_0 j}{2\mu N_0^2 e^2}$$

如两电极相距 $d$ ，其间电压为 $U$ ，则

$$U = \int_0^d E dx \quad (2-90)$$

当把式(2-89)代入式(2-90)后，就得到

$$U = \frac{2}{3} \left( \frac{2j}{\epsilon\epsilon_0\mu} \right)^{1/2} \left[ (d + x_0)^{3/2} - x_0^{3/2} \right]$$

如果 $x_0 \ll d$ 时，从上式即可得到表达电流密度的关系式：

$$j = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu U^2}{d^3} \quad (2-91)$$

上式给出了电流密度的最大值或饱和值，即  $j=j_s$ 。由式可以看出，这种由空间电荷限制的电流密度与两电极间电压的平方成正比，这一关系称为卡尔德定律(Child Law)。

## §2—5 固体介质的表面电导

上节所讨论的电导，均指介质的体积电导。虽然外部条件，如温度、气压、辐射对介质电导率的大小也都产生影响，但在本质上仍取决于电介质本身的组成、结构以及介质体内的杂质，由体积电导引起的电流是贯穿整个介质体内的，故属于介质自身在恒定电场中表现出的物理特性。除此之外，还存在一种电导方式，它引起的电流仅流过介质表面，而不通过介质体内。这种类型的电导称为介质的表面电导。实际上，只要采取如图2-19所示的电极结构（常称为三电极系统）和电流测试装置，即可方便地将通过介质体内的漏电流和流过介质表面的电流分开。

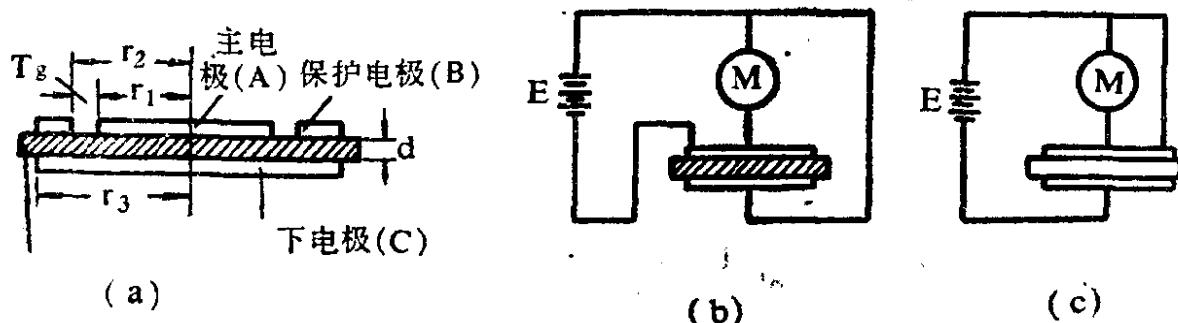


图2—19 电极结构和电流测量系统

(a) 电极结构; (b) 表面电流测量系统; (c) 体积电流测量系统

图示电极系统，系由主电极A和保护电极B以及下电极（或底电极）C组成。体积电流是在A—C电极之间测量的，表面电

流则是在A—B电极之间测量的，若连接成图2-19(b)所示的电路，只有流入电极A的电流流入电流测量仪，这个电流中的大部分是表面电流，当然，也有一小部分A—B间表面附近体积电流流入，为使后一部分电流尽量减小，可加大A—B电极间距，使间距保持在介质厚度的二倍以上，同时采用薄型材料作为试样最为合适。图2-19(c)所示电路，用以测量体积电流。

在所使用的介质测试样品与电极的接触方面，需要采取一些附加措施。例如，即使是表面平整的试样，仅靠电极重力使电极贴紧介质表面，仍不免在电极与介质接触面间留有空隙，为了排除这种可能引入较大测量误差的因素，常采用少量凡士林或硅酯贴上薄金属箔(Al, Sn等)或涂敷导电性涂料等，以改善电极与介质表面的接触状况，这是比较常用的方法，可以获得相当准确的结果。

表面电导大小，在很大程度上决定于介质表面状况，如表面吸附水膜、表面清洁程度等，都对表面电导率 $\gamma_s$ 产生影响。实验证明，固体电介质的表面受周围气氛与环境的影响极为敏感。

### 一、表面电导率 $\gamma_s$ 的计算

表面电导的计算图见2-20。设表面电导为 $G_s$ ，则

$$G_s = \gamma_s \frac{1}{d} \quad (\text{西门子}) \quad (2-92)$$

通过图示介质表面的电流与所加电压U成正比：

$$I_s = G_s U \quad (2-93)$$

此时表面电导率为

$$\gamma_s = \frac{G_s d}{1} = \frac{1}{\rho_s} \quad (2-94)$$

式中表面电导率的单位和表面电导一样，为西门子。

## 二、影响表面电导率的诸因素

### 1. 表面吸附水蒸汽

在影响表面电导率的诸因素当中，以介质表面吸附水蒸汽的现象最为常见，且影响也比较大。吸附的水汽在表面可能形成一层水膜，而水属于半导体( $\rho_v = 10^5 \Omega \cdot m$ )，故沿表面水膜将产生较大的表面电流，使 $\gamma_s$ 明显增加。

几种电介质的表面电阻率 $\rho_s$ 与环境空气湿度的关系示于图2-21。

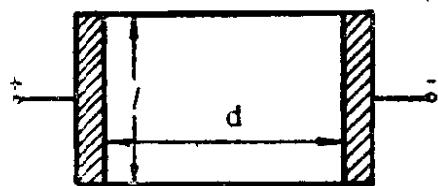


图2-20 表面电阻计算图

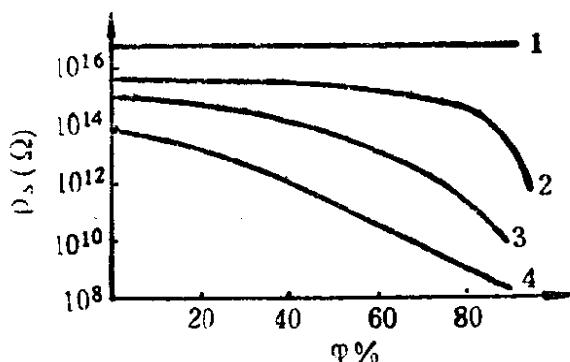


图2-21 几种电介质的表面电阻率 $\rho_s$ 与空气相对湿度的关系  
1—石蜡； 2—琥珀； 3—虫胶； 4—陶瓷上的珐琅层

例：

在 $t=20^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $\varphi=90\%$ 的大气条件下，石英表面吸附水汽形成的水膜，假设由40层水分子组成，即水膜厚度 $h=40\delta$ ，取水分子直径 $\delta=2.5 \times 10^{-10}\text{m}$ ，水的体积电阻率 $\rho_v=10^5 \Omega \cdot \text{m}$ ，由此可求出由水膜形成的表面电导 $G_s$ 与表面电导率 $\gamma_s$ ：

$$G_s = \frac{1}{R_s} = \frac{h}{\rho_v d},$$

$$\gamma_s = G_s \frac{d}{l} = \frac{h}{\rho_v} = \frac{40\delta}{\rho_v} = \frac{40 \times 2.5 \times 10^{-10}}{10^5} = 10^{-13} S,$$

式中l为电极长度，d为电极间距离。

在例示条件下，若不采用接地保护环（保护电极B），所测得的介质电导，实际上可以认为就是介质的表面电导，因为在高湿空气表面形成的水膜，其表面电导率 $\gamma_s$ 数值已比良好绝缘体的体积电导率 $\rho_v$ 还要来得大。

## 2. 表面污染

介质表面的清洁程度对表面电导率 $\gamma_s$ 影响也较大，表面洁净时，表面电导率一般是很小的，约 $10^{-13} S$ 量级，但表面一旦受到污染后，表面电导率则明显增大，特别是沾污了导电物质和半导物质尘埃、粉屑等，电导率 $\gamma_s$ 可降至 $10^{-8} S$ 量级。几种电介质表面清洁度对 $\gamma_s$ 的影响列于表2—6。

**表2—6 几种介质表面清洁度对 $\gamma_s$ 的影响  
(相对湿度 $\varphi$ 为70%)**

介 质	表面清洁时 $\gamma_s(S)$	表面不清洁时 $\gamma_s(s)$
碱玻璃	$3 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-8}$
熔融石英	$1 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-8}$
云母模制品	$1 \times 10^{-13}$	$2 \times 10^{-9}$

## 3. 介质的表面性质

介质的表面性质（如介质表面结构和形状）对表面电导率 $\gamma_s$ 的影响，也是需要考虑的影响因素之一。

由于介质表面性质不同，所吸附的水分在表面上的分布状态有明显差别，如图2-22所示，

若水分在介质表面上分布状态为图2-22(a)所示，表明介质属于亲水介质，它包括离子晶体，含有大量碱金属氧化物的玻璃和陶瓷、云母以及其它由极性分子构成的电介质，如纤维素和它

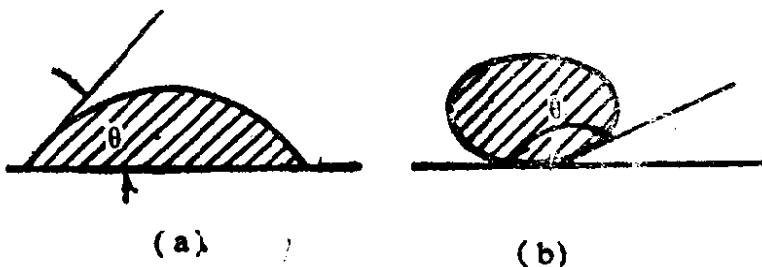


图2-22 水滴在介质表面上的分布状态

a 亲水介质  $\theta < 90^\circ$ ;

b 疏水介质  $\theta > 90^\circ$

的加工产品。这些电介质对水滴表现出很强的吸引力，且常超过水分子间的内聚力，故这类介质在吸附水分后，极易形成连续水膜，对表面电导率影响最大。

若水分在介质表面上分布状态如图2-22(b)所示，表面介质属于疏水介质，如一般非极性介质：石腊、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、石英等。由于介质为非极性分子组成，其对水的吸引力常小于水的内聚力，故被吸附的水分在表面常呈现孤立水滴，其接触角 $>90^\circ$ ，因此， $\gamma_s$ 较前一种情形要小得多。而且，空气湿度对这类疏水介质的表面电导率 $\gamma_s$ 的影响是不敏感的，例如聚苯乙烯，接触角为 $98^\circ$ ，当湿度为0%时， $\gamma_s = 2 \times 10^{-18} S$ ；当湿度为98%时， $\gamma_s = 3.3 \times 10^{-16} S$ 。但对亲水介质，例如高频瓷，接触角 $\theta = 50^\circ$ ，当湿度为0%时，其 $\gamma_s = 1 \times 10^{-16} S$ ；但当湿度为8%时， $\gamma_s = 1 \times 10^{-13} S$ 。

## §2—6 直流电场下介质的绝缘

### 电阻与能量损耗

以上几节的讨论，都在实际介质材料并非理想绝缘体的前提下，导出了因介质中各种导电机构引起的漏导电流或泄漏电流（Leaking current），这种电流是贯穿整个介质的，且由于它



$$W = \gamma_v \frac{S}{d} \cdot U^2 = \gamma_v E^2 V, \quad (2-98)$$

式中， $V$ 为介质体积。

设单位体积中介质所消耗的功率为 $w$ ，则

$$w = \gamma_v E^2 (\text{瓦/米}^3). \quad (2-99)$$

根据欧姆定律的微分形式，式(2-99)又可写为：

$$w = jE. \quad (2-100)$$

因此，在直流电场下的电介质，单位时间所放出的（转化为介质发热）能量，决定于电介质的品质参数——体积电导率 $\gamma_v$ 。但是，由于在交变电场下，介质所放出的能量要比直流电场下放出的能量大许多倍，所以在通常情况下，只计及交流电场下的介质损耗。

# 第三章 交变电场中电介质的损耗

## 本章内容提要

由于具有慢极化的电介质在交变电场作用下所表现出的介质特性（极化与损耗）与电场频率有关，故引入复介电常数  $\epsilon^*$  的概念，并在此基础上导出以松弛极化为典型例证的德拜松弛极化与损耗理论。重点在于联系松弛极化机构，讨论  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  及  $\tan\delta$  与频率和温度的关系。在讨论中，需要计及电场强度  $E$  与电位移  $D$ 、电流  $I$ （或电流密度  $j$ ）与电压  $U$ （或电场强度  $E$ ）之间的相位关系，从而引出了有功功率损耗的概念。在计入漏电导损耗以后，给出了它对松弛损耗产生的附加影响的结果，最后，还讨论了有损耗电介质的等效电路的计算方法。

研究在交变电场作用下电介质的特性，需要引入复介电常数，并进而引出  $\tan\delta$ 。

### §3-1 复介电常数和复折射率

#### 3.1.1 复介电常数

我们现在考虑一个平行平板式静电容量为  $C_0 = \epsilon_0 S/d$  的真空电容器。如果在该电容器上加上角频率为  $\omega = 2\pi f$  的交流电压：

$$V = V_0 e^{i\omega t}, \quad (3-1)$$

则在电极上出现电荷  $Q = C_0 V$ ，并且与外加电压同相位。

在外电路上的电流为电荷  $Q$  对时间的导数：

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 V_0 e^{i\omega t} = i\omega C_0 V, \quad (3-2)$$

由此可见，电路中电流与外加电压差  $90^\circ$  相位，见图3-1。

下面接着分析电极间不是真空而是充满相对介电常数为  $\epsilon_r$  的电介质，显然，此时的电容量具有新的值  $C = \epsilon_r C_0$ ，相应的电流变为

$$I' = \frac{dQ'}{dt} = i\omega C V = \epsilon_r I, \quad (3-3)$$

它比上述的电流要大  $\epsilon_r$  倍。但是式 (3-3) 仅适用于理想的电介质，即假设所填充的电介质是理想绝缘的非极性电介质，此时，电流与电压仍然相差  $90^\circ$  相位。

如果所填充的电介质是弱电导性的，或是一种极性的，或者兼有这两种特性的材料，那么，电容器就不再是理想的电容器，于是，电流对电压的相位就不会恰好相差  $90^\circ$ 。因为此时增加了一个与电压具有相同相位的电导分量  $G V$ ，故总的电流为两部分电流的和：

$$I = i\omega C V + G V = (i\omega C + G) V \quad (3-4)$$

此时电流与电压的关系如图3-2所示。

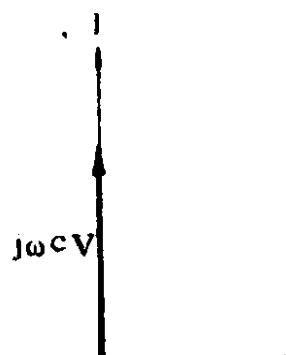


图 3-1 理想电容器电流与电压的关系

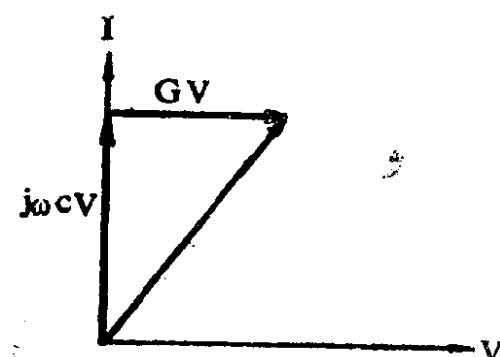


图 3-2 非理想电容器电流与电压的关系

但由于  $G = \gamma \frac{S}{d}$  及  $C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 S}{d}$  ( $S$ -极板面积,  $d$ -介质厚度),

当代入式 (3-4) 后, 即可求出电流密度  $j$  为:

$$j = (i\omega \epsilon_r \epsilon_0 + \gamma) E, \quad (3-5)$$

此式中的第一项  $i\omega \epsilon_r \epsilon_0 E$  实际上就是位移电流密度  $D$ , 而其第二项  $\gamma E$  亦即传导电流密度。

式 (3-5) 可写成

$$j = (i\omega \epsilon + \gamma) E, \quad (3-6)$$

根据式 (3-6), 可以由  $j = \gamma^* E$  引出复电导率 (complex conductivity)  $\gamma^*$ :

$$\gamma^* = i\omega \epsilon + \gamma \quad (3-7)$$

或者引入由  $j = i\omega \epsilon^* E$  定义的复介电常数 (complex dielectric constant)  $\epsilon^*$ :

$$\epsilon^* = \frac{\gamma^*}{i\omega} = \epsilon - i \frac{\gamma}{\omega}. \quad (3-8)$$

由式 (3-7) 和式 (3-8) 可以看出, 在交变电场中电介质的特性参数为  $\epsilon^*$  和  $\gamma^*$ , 它们都与电场频率有关, 这一点与电介质处于恒定电场中的静介电常数和稳态电导率有着本质上的差别。

为了便于考察在交变电场作用下电介质的性质, 我们就引入复介电常数, 并且通常将复介电常数  $\epsilon^*$  分成实部与虚部, 且引入两个实数  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$ , 于是  $\epsilon^*$  可表示成

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (3-9)$$

其中, 第一项 (包含  $\epsilon'$ ) 和第二项 (包含  $\epsilon''$ ) 分别为复介电常数的实部和虚部。

当引入复相对介电常数 (complex relative dielectric constant)  $\epsilon_r^*$  时, 相应地有

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r'' \quad (3-10)$$

从相位关系上分析式(3-9)或式(3-10)可知,  $\epsilon''$ 或 $\epsilon_r''$ 对应于损耗项,  $\epsilon'$ 或 $\epsilon_r'$ 对应于电容项。再由图3-2看出, 由于存在与电压同相位的损耗电流分量( $I_l=GV$ ), 使合成电流I与电容电流分量( $I_c=i\omega CV$ )之间形成一个 $\delta$ 角, 此角称为介质损耗角(dielectric loss angle), 显然, 该角的正切值 $\tan\delta$ 可表示为

$$\tan\delta = \frac{|I_l|}{|I_c|} = \frac{G}{\omega C} = \frac{\text{损耗项}}{\text{电容项}}, \quad (3-11)$$

或表示为

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}. \quad (3-12)$$

因此, 我们常把 $\epsilon''$ 称为损耗因素(dielectric loss factor), 把 $\epsilon_r''$ 称为相对损耗因数(relative dielectric loss factor);  $\epsilon'$ 和 $\epsilon_r'$ 即通常意义的介电常数和相对介电常数, 但它们都依赖于频率, 只有当 $\omega \rightarrow 0$ ,  $\epsilon'$ 才是静态介电常数。

由于 $j=i\omega\epsilon^*E$ , 当把式(3-9)代入后, 即得到下列表达式:

$$j = (i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')E \quad (3-13)$$

式中, 含 $\epsilon''$ 的项与电场强度同相位, 含 $\epsilon'$ 的项与电场强度差90°相位。

由式(3-13)并联系式(3-7)后可知:

$$\gamma = \omega\epsilon''. \quad (3-14)$$

### 3.1.2 电磁波在介质中的传播及复折射率

电磁波在介质中的传播, 是以麦克斯韦方程为基础的:

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t}, \quad B = \mu^*H \quad (\mu^* \text{为复导磁率}),$$

$$\nabla \times H = \frac{\partial D}{\partial t}, \quad D = \epsilon^* E \quad (\epsilon^* \text{为复介电常数}),$$

消去H，得出电磁波的传播方程：

$$\nabla^2 E - \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (3-15)$$

在笛卡儿坐标系中，电介质中沿着x方向传播的平面波的波动方程可表示为：

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 H}{\partial x^2} - \epsilon^* \mu^* \frac{\partial^2 H}{\partial t^2} = 0 \end{array} \right\} \quad (3-16)$$

式中电场强度矢量  $\vec{E}$  和磁场强度矢量  $\vec{H}$  在对x轴垂直的y-z平面内互相正交。

方程 (3-16) 的通解是：

$$\left. \begin{array}{l} E = E_0 \exp(i\omega t - \sigma x) \\ H = H_0 \exp(i\omega t - \sigma x) \end{array} \right\} \quad (3-17)$$

将式 (3-17) 代入式 (3-16) 得

$$\sigma = i\omega \sqrt{\epsilon^* \mu^*} = \alpha + i\beta \quad (3-18)$$

式中， $\sigma$  为传播常数， $\alpha$  为衰减常数， $\beta$  为相位常数。

将式 (3-18) 代入式 (3-17) 便得到

$$\left. \begin{array}{l} E = E_0 e^{-\alpha x} \exp[i(\omega t - \beta x)] \\ H = H_0 e^{-\alpha x} \exp[i(\omega t - \beta x)] \end{array} \right\} \quad (3-19)$$

或引入  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ，式 (3-19) 可换写成

$$E = E_0 e^{-\alpha x} \exp(i2\pi \left( ft - \frac{\beta x}{2\pi} \right)) \quad (3-20)$$

$$H = H_0 e^{-\alpha x} \exp(i2\pi \left( ft - \frac{\beta x}{2\pi} \right))$$

由式 (3-20) 可以看出，电磁波在介质中的传播具有如下一些特性：

(1) 当  $x$  一定时，电磁场强度对时间 ( $t$ ) 呈周期性变化，其周期  $T$  为

$$T = \frac{1}{f} \quad (f \text{ 为频率})$$

(2) 如考虑某一瞬间 (例如  $t=t_1$ )，则电磁场的强度在  $x$  方向呈周期性变化，其波长为

$$\lambda = \frac{2\pi}{\beta}$$

(3) 在  $\left( ft - \frac{\beta x}{2\pi} \right) = \text{常数}$  时，解出  $x$  对  $t$  的微分，便可得到电磁波在  $x$  方向的前进速度，亦就是电磁波的传播速度：

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{2\pi}{\beta} f = \lambda f$$

(4) 电磁场的绝对值以  $e^{-\alpha x}$  的比例衰减。这里的  $\alpha$  表示吸收。

我们注意到以方程 (3-16) 表示的电磁波，在以  $\epsilon^*$  和  $\mu^*$  表征的介质材料中的传播，具有一个复速度  $v^* = (\epsilon^* \mu^*)^{-1/2}$ 。电磁波在以  $\epsilon_0$  和  $\mu_0$  表征的真空中的传播速度则为  $C = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ 。

折射率 (refractive index) 是电磁波在真空中的传播速度  $v_0$  和在介质中传播速度  $v^*$  之比：

$$n^* = \frac{v_0}{v^*} = \left( \frac{\epsilon^* \mu^*}{\epsilon_0 \mu_0} \right)^{1/2} = n - ik \quad (3-21)$$

式中  $n$  与  $k$  分别为复折射率的实部与虚部中的两个实数。

对于非磁性材料（一般电介质均为非磁性材料）， $\mu^* = \mu_0$ ，则式 (3-21) 可简化为

$$n^* = \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} \right)^{1/2} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r^*}{\epsilon_0} \right)^{1/2} = \sqrt{\epsilon_r^*}, \quad (3-22)$$

式中  $\epsilon_r^*$  为复相对介电常数，根据上一节所述， $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$ 。

这个复数关系式 (式 3-22) 就是著名的麦克斯韦关系式。

由式 (3-22) 和式 (3-21) 可以看出，麦克斯韦关系式与下面的方程组是等价的：

$$\begin{aligned} n^2 - k^2 &= \epsilon_r' \\ 2nk &= \epsilon_r'' \end{aligned} \quad \} \quad (3-23)$$

由此，可解出  $n$  和  $k$ ：

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + \epsilon_r')^{1/2} \\ k &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} - \epsilon_r')^{1/2} \end{aligned} \quad \} \quad (3-24)$$

因为根据上一节定义，有  $\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$ ，即  $\epsilon_r'' = \epsilon_r' \operatorname{tg}\delta$ ，将此关系

代入式 (3-24) 便得到：

$$n = \left[ \frac{1}{2} \epsilon_r' (1 + \operatorname{tg}^2 \delta) + 1 \right]^{1/2} \quad (3-25)$$

$$k = \left[ \frac{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} + 1} \right]^{1/2} \quad (3-26)$$

在没有损耗的电介质中，则有

$$n = \sqrt{\epsilon_r'}, \text{ 或 } n^2 = \epsilon_r', \quad (3-27)$$

即：相对介电常数等于折射率的平方。在第一章中我们实际上在许多场合下已经引用了式 (3-27) 所表示的关系。

但在交变电场中的电介质，由于复相对介电常数 $\epsilon_r'$ 与频率有关，故折射率 $n$ 亦随频率变化，折射率随频率变化的现象，被称为“色散现象”，相应地，交流电场中电介质介电常数随频率变化的现象，在介质理论中常称为“弥散现象”或简称“弥散”(dispersion)。这种现象的本质，就在于电极化的建立需要一个过程，换句话说，由于极化的惯性或滞后性，在不同频率电场中，极化可能来不及响应或完全来不及响应电场的变化。这个问题将在下面 (§ 3-3) 作深入讨论。

## §3-2 介质损耗

研究介质损耗问题，实质上就是研究能量转换问题。根据介质理论中关于介质损耗的定义，它是指电介质在单位时间内每单位体积中，将电能转化为热能（以发热形式）而消耗的能量。

由第二章第6节的讨论可知，电介质在直流电场中，单位时间内每单位体积所消耗的能量为 $w = \gamma_r E^2$ 。而静介电常数为 $\epsilon_s$ 的电介质在静电场中所储存的静电能密度常用下面的方程来表示：

$$w_s = \frac{1}{2} \epsilon_s E^2.$$

由此可见，无论是储存的能量密度还是消耗的能量密度，其大小均与直流静电场的电介质特性参数有关，因此，不必考虑与电场变化频率的关系。然而，在交变电场中，必需引入与频率有关的介质特性参数——复电导率与复介电常数。根据前一节所述，复电导率与复介电常数的引入，是由于在交变电场中，各相关矢量

(I、j、V、E) 可能出现相位差的关系，因此，在讨论交变电场的介质损耗问题，必然应从研究电介质的动态行为入手。

考虑到介质极化的滞后性，最一般的情况是D与E在时间上有一个明显的相位差。此时， $D=\epsilon E$  的关系式不再适用。此外，对正弦交变电场而言，电容电流超前于电压的相角小于 $\frac{\pi}{2}$ ，电容器的电容量也不能再用  $C=\epsilon_0 C_0$  的简单公式。

设在平行平板介质电容器上，加上正弦交变电场：

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (3-28)$$

根据介质损耗的定义，现在计算单位时间内每单位体积中所损失的能量。这部分能量以w表示，那么

$$w = \frac{1}{T} \int_0^T j \cdot E dt \quad (3-29)$$

式中，T为周期。由  $\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T}$ ，可得到  $\frac{1}{T} = \frac{\omega}{2\pi}$ 。于是

$$w = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} j \cdot E dt = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} E \cdot \frac{\partial D}{\partial t} dt \quad (3-30)$$

式中，j为电流密度，其大小与电容器极板上真实电荷 (true charge) 密度σ有下列关系：

$$j = \frac{\partial \sigma}{\partial t}, \quad j = \frac{\partial D}{\partial t} \quad (\text{根据高斯定理, 参见式1-6}) \quad (3-31)$$

设D与E在时间上相差一个δ相位角，那么，在电场以式(3-28)变化时，电位移D应有如下形式：

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (3-32)$$

或者

$$D = D_0 \cos \omega t \cos \delta + D_0 \sin \omega t \sin \delta \quad (3-33)$$

式中， $D_0 \cos \delta$ 应与E具有相同相位；而 $D_0 \sin \delta$ 应与E具有 $\pi/2$ 相位差。由式(3-28)和式(3-30)可得

$$j = -\omega D_0 \sin \omega t \cos \delta + \omega D_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (3-34)$$

由式(3-34)可见，电流密度此时分成了两部分：第一部分与电场E的相位差是 $\pi/2$ ，根据上一节的讨论，这部分不会引起介质中的能量损耗；但是，第二部分是与电场E同相位的，因此，我们就可将这部分代入式(3-30)中，来计算每秒钟介质单位体积中的能量损耗：

$$\begin{aligned} w &= \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \omega D_0 \cos \omega t \sin \delta \cdot E_0 \cos \omega t dt \\ &= \frac{\omega^2}{2\pi} D_0 E_0 \sin \delta \int_0^{2\pi/\omega} \cos^2 \omega t dt \end{aligned}$$

即

$$w = \frac{\omega}{2} D_0 E_0 \sin \delta \quad (3-35)$$

由图3-2可见， $\sin \delta = \cos \varphi$ ，因此，常称 $\sin \delta$ 或 $\cos \varphi$ 为功率因数。其中， $\delta$ 为介质损耗角， $\varphi$ 为功率因数角。

特殊地，若D与E之间在时间上没有可观察的相位差，即 $\delta = 0$ ，于是由式(3-35)可见，

$$w = 0,$$

这一结果说明，极化强度与交变电场同相位，极化过程不存在滞后现象，亦就是极化完全来得及跟随电场变化，此时不存在交流电场下的由极化引起的损耗。

现在引用复介电常数 $\epsilon^*$ 来表示介质在正弦交变电场中的介质损耗：

若D与E之间的相位，相差 $\delta$ 角，D与E的关系只能表达为

$$D = \epsilon^* E \quad (3-36)$$

或

$$\begin{aligned}\epsilon^* &= \frac{\dot{D}}{\dot{E}} = \frac{D_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{E_0 e^{i\omega t}} \\ &= \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{E_0} (\cos\delta - i\sin\delta) \quad (3-37)\end{aligned}$$

显然，由式 (3-9) 可见，复介电常数的实部与虚部分别为

$$\left. \begin{aligned}\epsilon' &= \frac{D_0}{E_0} \cos\delta, \\ \epsilon'' &= \frac{D_0}{E_0} \sin\delta\end{aligned}\right\} \quad (3-38)$$

由式 (3-31) 计及式 (3-9)，电流密度  $j$  可以写成：

$$j = \epsilon^* \frac{\partial \dot{E}}{\partial t} = (i\omega\epsilon' + \omega\epsilon'') \dot{E} \quad (3-39)$$

由式 (3-39) 可见，电流密度的第一个分量与电场相差  $90^\circ$  相位，为无功分量；其第二个分量与电场同相位，为损耗分量，或有功分量。 $\sigma = \omega\epsilon''$  可视为等效的介质电导率。

将式 (3-38) 关于  $\epsilon''$  的表达式代入式 (3-35)，即可得到交流电场下介质每秒钟每单位体积内所耗散的能量：

$$w = \frac{\omega}{2} \epsilon'' E_0^2 \quad (3-40)$$

由此可知，在交流电场振幅一定的情形下，所消耗的能量与  $\epsilon''$  成正比，这也就是将  $\epsilon''$  称为损耗因子的原因。

应当指出的是，在一般的电介质物理教科书中，或在实际工程应用中，介质损耗通常都是用介质损耗角的正切 (tangent of dielectric loss angle)  $\tan\delta$  来表示的，因此研究介质损耗的重点，就自然地集中于能表征电介质在交变电场中损耗特性的参

数  $\operatorname{tg}\delta$  上，并且我们注意到用  $\operatorname{tg}\delta$  值来研究电介质的损耗，还具有如下两个明显的优点，即：(1)  $\operatorname{tg}\delta$  值可以和介电常数  $\epsilon$  同时直接测量得到，且一般只需要采用通用的电桥法和振荡法测量；(2)  $\operatorname{tg}\delta$  值与测量试样大小与形状均无关，为电介质自身属性，并且在许多情形下， $\operatorname{tg}\delta$  值比  $\epsilon$  值对介质特性的改变敏感得多。

在 D 与 E 之间形成相位差而引起的介质损耗的机构，主要有以下三种：

1. 电介质不是理想绝缘体，不可避免地存在漏电导，要产生漏导损耗。正如 3.1.1 节中所述，由这种损耗机构决定的  $\operatorname{tg}\delta$  值

为  $\operatorname{tg}\delta = \frac{G}{\omega C}$  (见式 3-11)。考虑到平行平板电容器的情形，介

质的漏电导  $G = \gamma \frac{s}{d}$ ，电容量  $C = 8.85 \times 10^{-12} \frac{\epsilon_r s}{d}$ ，而角频率

$\omega = 2\pi f$ ，于是有

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\gamma \frac{s}{d}}{8.85 \times 10^{-12} \frac{\epsilon_r s}{d} \cdot 2\pi f} = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma}{f \epsilon_r}. \quad (3-41)$$

2. 电介质中发生的慢极化（例如，与热运动密切有关的热离子极化及热转向极化等），由于其建立时间较长（约  $10^{-4} \sim 10^{-9}$  秒），当电场变化频率超过一定限度时，这些慢极化来不及建立而产生极化滞后现象，亦即介质的极化强度  $P$  滞后于电场强度  $E$ ，此时将消耗一部分能量，形成介质损耗。这部分由慢极化产生的介质损耗是电介质在交变电场中使用时产生的介质损耗的主要部分，且有着自身的特殊规律。如式 (3-41) 所示，由漏导引起的介质损耗  $\operatorname{tg}\delta$  与频率  $f$  成反比关系，即：随电场频率  $f$  的增高， $\operatorname{tg}\delta$  成倒数关系下降，见图 3-3。按图示变化规律，电介质

不会出现高频下发热严重的问题。但是，事实上，当电场频率增高时，电介质的 $\operatorname{tg}\delta$ 并非经常满足这种关系，而可能在一定频率下， $\operatorname{tg}\delta$ 不但不减小反而增大，且可能出现最大值，这种反常现象常称为“反常分散”现象，见图3-4。为了便于全面比较，图中同时画出了 $P=f(\omega)$ 曲线。“反常分散”现象的出现，正是由于某些慢极化所致。

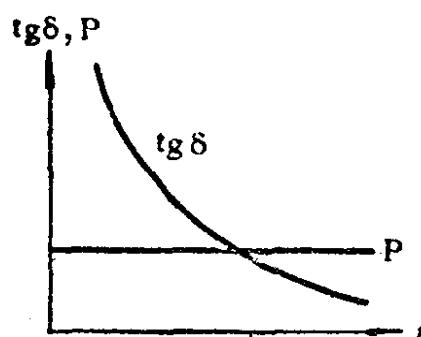


图 3-3 电导在电介质中引起的介质损耗 $w$ (即图中 $P$ )和 $\operatorname{tg}\delta$ 与电场频率的关系

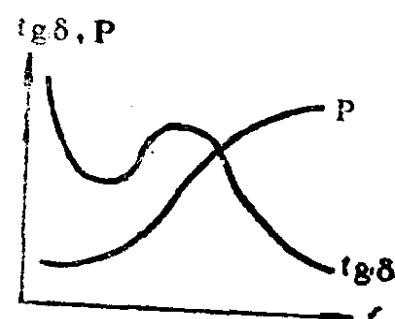


图 3-4 慢极化引起的介质损耗 $w$ (即图中 $P$ )和 $\operatorname{tg}\delta$ 与电场频率的关系

3. 原子、离子或电子的振动所产生的共振效应。这种效应产生在红外到紫外的光频范围内。按照古典场论的观点，光是一种电磁波，它在介质中传播的相速及介质的折射率 $n$ 均依赖于频率。 $n$ 随频率而变化的现象，正如前面所述即为色散现象，根据电磁场理论，可以证明色散的存在同时将伴随有能量的耗散，色散总是同时存在吸收 (absorption)。

内层电子具有 $10^{19}$ Hz数量级的临界频率 (X射线范围)，高于 $10^{19}$  (或波长小于 $1\text{ \AA}$ ) 的电磁场不可能在原子内激励起任何振动，故材料不出现极化效应，此时， $\epsilon_r = \epsilon_0$ ；若频率低于内层电子的共振频率，则这些电子受到电磁场的电分量的作用，将随电磁场而振动，从而使材料极化， $\epsilon_r > 1$ 。

若电磁场的频率低于价电子的共振频率 (价电子的共振频

率在 $3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{16}$ Hz的范围，即从紫外( $0.1\mu\text{m}$ )到近红外( $1\mu\text{m}$ )的光谱范围，则这些电子参与电介质的极化。

同一类型的“共振”过程在分子内和晶体内的原子振动频率(范围约 $10^{12} \sim 3 \times 10^{13}$ Hz)下也会发生。如果频率低于原子振动频率，则出现一种新型的相互作用，即恢复力不是弹性的，而具有粘滞性的特点，这一特点与能量损耗有关。

### §3-3 弛豫现象

由第一章的讨论，我们已经了解电介质在恒定电场中，发生的几种极化都需要经历一定的时间，其中有的极化形式，如电子位移极化和离子位移极化需时极短( $10^{-15} \sim 10^{-12}$ 秒)，这对于电介质通常应用的频率——无线电频率范围( $5 \times 10^{12}$ Hz以下)来讲，可以认为是瞬时完成的。但另外一些极化需时较长，例如热转向极化，要达到极化的稳定状态，一般需要经历 $10^{-6}$ 秒甚至更长时间。因此这类极化在外施电场频率较高时，就有可能来不及跟随电场的变化，表现出极化的滞后性，这部分极化常称为松弛极化，其极化建立过程则是不可忽视的。于是，对电介质极化强度来说，一般可表示为

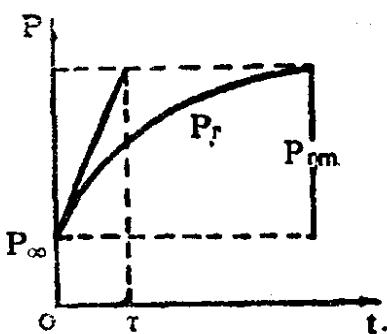
$$\vec{P} = \vec{P}_{\infty} + \vec{P}_r, \quad (3-42)$$

式中， $P_{\infty}$ ——位移极化强度； $P_r$ ——松弛极化强度。极化的建立过程或极化强度随时间的变化如图3-5所示。

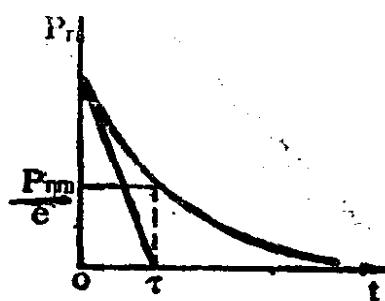
一般地说， $P_r$ 与t的关系比较复杂，作为近似，可用下式表示：

$$P_r = P_{rm} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3-43)$$

式中， $P_{rm}$ 为稳态( $t \rightarrow \infty$ )松弛极化强度； $\tau$ 为松弛时间常数。



(a) 加有恒定电场的情形：



(b) 移去电场后的松弛极化强度  $P_r$  与时间  $t$  的关系

或简称松弛时间 (relaxation time)，它与时间无关，但可能与温度有关。由图3-5 (b) 可见，当时间足够长时， $P_r$  将逐渐减小且实际上接近零，故式 (3-43) 可近似地表示为

$$P_r = P_{rm} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3-44)$$

松弛时间的含义，是在  $t=\tau$  时，极化强度  $P_r$  降为原来极化强度的  $1/e$  所需要的时间。

显然，在电介质处于恒定电场 ( $f \rightarrow 0$ ) 情形下，即使最慢的极化也不存在滞后现象，正是由于这种原因，在研究恒定电场中的电介质特性时，只需考察电介质的静态特性，而不必研究其动态特性 (dynamic property)，然而，当电介质工作在交变电场中时，就需要研究其动态性质。在这一章中，我们将看到建立动态方面的理论要比建立静态理论困难得多。在研究电介质的动态特性时，弛豫现象占据着重要的地位。

## 一、弛豫过程

我们首先考察线性电介质对可变电场的响应问题，然后从定性与定量两个方面，确立复介电常数的频率特性。



$$C_s = \frac{(Q_\infty + Q_a)}{V}.$$

在时刻  $t_1$ , 瞬时充电电流  $i_\infty$  可表示为

$$i_\infty = C_\infty \frac{dV}{dt} \quad (3-46)$$

吸收电流可以表示为以下一般形式:

$$i_a = C_1 V \varphi(t) \quad (3-47)$$

式中  $\varphi(t)$  为衰减函数 (decay function) 或后效函数 (after-effect function), 它与电容的形状和电压无关, 而是由电介质的成分、结构以及温度等因素确定的函数, 并且是归一化的, 即

$$\int_0^\infty \varphi(t) dt = 1 \quad (3-48)$$

于是, 吸收电荷

$$\begin{aligned} Q_a &= \int_0^\infty i_a(t) dt = C_1 V \int_0^\infty \varphi(t) dt \\ &= C_1 V \end{aligned} \quad (3-49)$$

全电荷应是  $Q_\infty$  与  $Q_a$  之和, 即

$$\begin{aligned} Q &= Q_\infty + Q_a = C_\infty V + C_1 V = (C_\infty + C_1) V \\ &= C_s V \end{aligned} \quad (3-50)$$

此处的  $C_1$  与  $C_s$  分别为相当于吸收电荷的电容量和静态电容量,

$$C_1 = C_s - C_\infty.$$

## 二、随时间变化的电压与电流及电介质中的全电流

如果加在线性电介质上的电压是随时间变化的, 例如象图 3-7 所示那样,  $V(t)$  在时刻  $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$  时分别加上  $\Delta V(t_1)$ 、 $\Delta V(t_2)$ 、 $\Delta V(t_3)$ 、 $\Delta V(t_4)$ 。

只要我们和上面讨论的脉冲电压进行对照, 就会发现, 现在

所加的电压的性质，可视为一个个脉冲电压（每个脉冲电压振幅不同，脉冲间隔不同）的合成，于是可应用前面的结果，利用叠加原理，就能方便地求出总的吸收电流随时间的变化：

$$I_a(t) = (C_s - C_\infty) \sum_{i=1}^i \Delta V(t_i) \varphi(t - t_i) \quad (3-51)$$

（参见式3-47）

吸收电流随时间变化的情况见图3-6。

如果  $V(t)$  是连续变化的，实际上亦可视为在无限小的时间间隔  $du$  内，相继加上具有相同微小电压  $dV(u)$ ，这样，即如上述情形，只需要将式 (3-51) 用积分形式改写一下即可，于是有：

$$I_a(t) = (C_s - C_\infty) \int_0^t \frac{dV(u)}{du} \varphi(t-u) du$$

将上式积分变量换为  $x$ ，且  $x=t-u$ ，或  $u=t-x$ ， $du=-dx$ ，则上式变为

$$I_a = (C_s - C_\infty) \int_0^t \frac{dV(t-x)}{dt} \varphi(x) dx \quad (3-52)$$

设外加电压持续时间足够长，便可将积分推广到  $\infty$ ，于是

$$I_a = (C_s - C_\infty) \int_0^\infty \frac{dV(t-x)}{dt} \varphi(x) dx \quad (3-53)$$

计及式 (3-46) 与式 (3-53)，以及由式 (3-4) 决定的漏导电流分量，就得到流过电介质的全电流：

$$I(t) = C_\infty \frac{dV(t)}{dt} + (C_s - C_\infty) \int_0^\infty \frac{dV(t-x)}{dt} \varphi(x) dx \\ + GV(t) \quad (3-54)$$

由式 (3-54) 可见，通过电介质的全电流包括三部分，即：

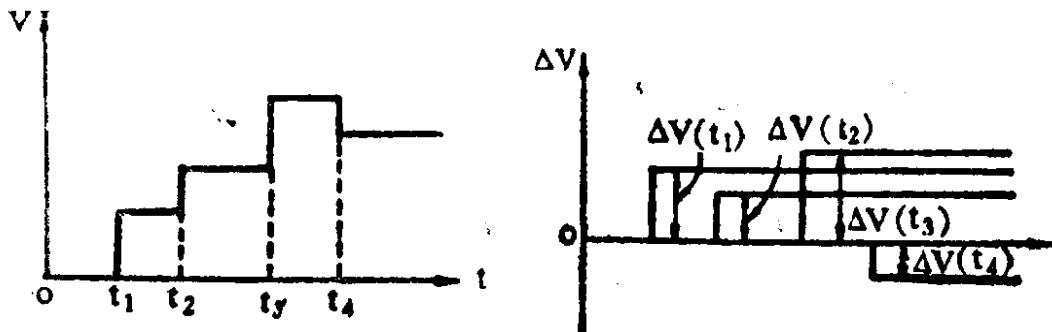


图 3-7 随时间变化的电压

瞬时充电电流（第一项），它是随时间迅速变化的；吸收电流（第二项），它是随时间缓慢减小的，其衰减特性取决于衰减函数 $\varphi(x)$ 或 $\varphi(t)$ ；漏导电流（第三项），它是不随时间变化的恒量，只取决于介质的漏电导。这三部分电流的变化特性如图 3-8 所示。

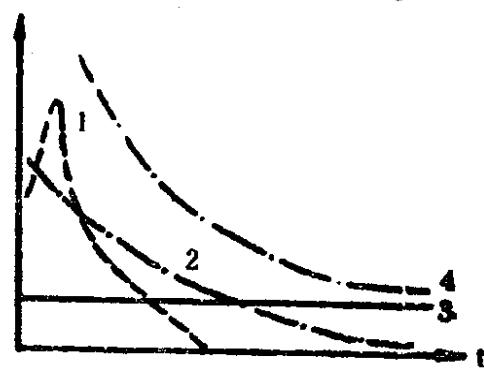


图 3-8 电介质中的全电流

(1-瞬时充电电流；2-吸收电流；3-贯穿电导电流；4-全电流)

### §3-4 Kramers-Krönig关系式

讨论了弛豫现象以后，便可利用上节得出的结果，通过电流密度与电场强度之间的关系推导出复介电常数的频率特性，即所谓Kramers-Krönig关系式。

将式(3-54)关于电流强度的表达式换为电流密度的表示式，只需代入以下几种关系：

$$C_{\infty} = \frac{\epsilon_{\infty} S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r\infty} S}{d}, \quad C_s = \frac{\epsilon_s S}{d} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{rs} S}{d},$$

$$G = \frac{\gamma S}{d}, \quad j(t) = \frac{I(t)}{S}, \quad E(t) = \frac{V(t)}{d},$$

于是就有  $j(t) = \epsilon_{\infty} \frac{d \dot{E}(t)}{dt} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{d \dot{E}(t-x)}{dt} \cdot \varphi(x) dx + \gamma \dot{E}(t)$  (3-55)

现在研究交变电场的情况。

设外加交变电场为  $\dot{E} = E_0 e^{i\omega t}$ , 且为简便起见, 先暂不计及漏导电流密度分量  $\sigma \dot{E}$ 。则上式即可写成

$$\begin{aligned} j(t) &= i\omega \epsilon_{\infty} \dot{E} + i\omega (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \dot{E} \int_0^{\infty} \varphi(x) e^{-i\omega x} dx \\ &= i\omega \dot{E} \left\{ \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \varphi(x) \cos \omega x dx \right\} \\ &\quad + \omega \dot{E} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \varphi(x) \sin \omega x dx \end{aligned} \quad (3-56)$$

而电流密度亦可用式 (3-13) 表示, 即

$$j = (i\omega \epsilon' + \omega \epsilon'') \dot{E} = i\omega \epsilon^* \dot{E} = i\omega \epsilon_0 \epsilon_r^* \dot{E} \quad (3-57)$$

比较式 (3-56) 和式 (3-57), 便可得到

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) \int_0^{\infty} \varphi(x) e^{-i\omega x} dx \quad (3-58)$$

或  $\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) C(\omega) \quad (3-59)$

$\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) S(\omega) \quad (3-60)$

其中  $C(\omega) = \int_0^{\infty} \varphi(x) \cos \omega x dx \quad (3-61)$

$S(\omega) = \int_0^{\infty} \varphi(x) \sin \omega x dx \quad (3-62)$

方程(3-59)和(3-60)表明：相对介电常数的实部 $\epsilon_r'$ 和虚部 $\epsilon_r''$ 都依赖于同一个衰减函数 $\varphi(x)$ ，它可以写成傅里叶变换式：

$$\varphi(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r'(\omega') - \epsilon_{r,\infty}}{\epsilon_{r,s} - \epsilon_{r,\infty}} \cos \omega' x d\omega' \quad (3-63)$$

或  $\varphi(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r''(\omega')}{\epsilon_{r,s} - \epsilon_{r,\infty}} \sin \omega' x d\omega' \quad (3-64)$

因此，这两个频谱是彼此相关的，它们之间的关系可以由式(3-64)代入方程(3-59)来导出：

$$\begin{aligned} \epsilon_r'(\omega) &= \epsilon_{r,\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[ \int_0^\infty \epsilon_r''(\omega') \sin \omega' x d\omega' \right] \\ &\quad \cdot \cos \omega x dx \end{aligned} \quad (3-65)$$

改变积分式的次序，得到

$$\begin{aligned} \epsilon_r'(\omega) &= \epsilon_{r,\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[ \int_0^\infty \sin \omega' x \cos \omega x dx \right] \\ &\quad \cdot \epsilon_r''(\omega') d\omega' \end{aligned} \quad (3-66)$$

这里引入 $\omega'$ 是为了不要产生误解而认为 $\sin \omega' x$ 成了 $\cos \omega x$ 的复合函数，因为要先单独对含 $\omega'$ 的函数积分，此处 $\omega'$ 称为积分虚变量，避免了与 $\omega$ 变量混淆。

式(3-66)中方括号里的积分为

$$\int_0^\infty \sin \omega' x \cos \omega x dx = \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (3-67)$$

于是

$$\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{r,\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_r''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3-68)$$

按同样步骤解联立方程(3-60)和(3-63)，得出

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r'(\omega') - \epsilon_{r\infty}}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (3-69)$$

式(3-68)和式(3-69)即构成 Kramers-Krönig 关系式，这个关系式有时亦称为 Kramers-Krönig 色散公式，它们对任何衰减函数都是成立的，而且只要在全频谱范围测量出介电常数或损耗因子中任意一个频谱就可以得到另一个频谱。

特殊地，如果设式(3-68)中  $\omega=0$ ，则可求出静态相对介电常数为

$$\epsilon_r(0) = \epsilon_{r\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_r''(\omega')}{\omega'} d\omega' = \epsilon_r,$$

或 
$$\int_0^\infty \epsilon_r''(\omega) \frac{d\omega}{\omega} = \frac{\pi}{2} (\epsilon_r - \epsilon_{r\infty}) \quad (3-70)$$

上式表明：在  $\epsilon_r''$  对  $\log\omega$  的关系图中，曲线下面所包括的总面积，与介电常数的极值有关，而与色散机理无关。

### §3-5 德拜方程

上一节导出的 Kramers-Krönig 色散公式，虽然表明了复介电常数与频率的相关性，但由于式中包含了未确定的衰减函数（或称弛豫函数） $\varphi(t)$ ，因此利用色散公式还不能具体计算并讨论复介电常数与频率的关系。要解决这一问题，关键在于给出弛豫函数的具体表达式，但这是一项很困难的任务，因为 $\varphi(t)$ 与物质成分、结构以及环境温度等因素有关，不易找到能应用于各种场合下的弛豫函数的通用表达式。德拜 (Debye) 在 “Polar Molecules” 著作中，首先提出并建立了复介电常数与频率的关系式，这种关系式是针对极性液体和固体介质以及其它情形提出来的。

对弛豫函数作了简化，假设为

$$\varphi(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (3-71)$$

将此式代入式 (3-61) 和式 (3-62)，

$$C(\omega) = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \cos \omega t dt$$

$$S(\omega) = \int_0^\infty \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \sin \omega t dt$$

由积分表

$$\int e^{au} \cos nu du = \frac{e^{au}(n \sin u + a \cos u)}{a^2 + n^2} + C$$

$$\int e^{au} \sin nu du = \frac{e^{au}(n \sin u - n \cos u)}{-a^2 + n^2} + C$$

可求出：

$$C(\omega) = \frac{1}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad S(\omega) = \frac{\omega \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}$$

将  $C(\omega)$  和  $S(\omega)$  的表达式代入式 (3-59) 和式 (3-60)，即

得到  $\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + i\omega\tau}, \quad (3-72)$

或  $\epsilon_r'(\omega) = \epsilon_{r\infty} + (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3-73)$

$$\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3-74)$$

$$\text{而 } \operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} = \frac{(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})\omega\tau}{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}\omega^2\tau^2} \quad (3-75)$$

式(3-73)~(3-75)就称为德拜方程 (Debye equations), 其中 $\tau$ 为松弛时间。德拜方程是讨论介质极化弛豫特性的重要关系式, 它为计算与讨论介电常数和损耗因子以及介质损耗角正切的频率关系奠定了基础。

前已指出, 松弛时间 $\tau$ 是一个与时间无关但与温度有关的常数。因此, 在讨论德拜方程的性质时, 必须注意到 $\epsilon_r'$ 与 $\epsilon_r''$ 的大小既与频率 $\omega$ 有关, 也与温度 $T$ 有关, 前者可从方程式中直接看出, 而后者则隐含于介电常数和松弛时间与温度有关的特性中, 其中, 根据德拜在弛豫理论处理时所提出的模型, 将松弛时间 $\tau$ 表示为:  $\ln\tau = \text{常数} + \frac{U\tau}{kT}$ , 即 $\tau$ 随温度 $T$ 的变化呈指数规律变化。

本节将主要讨论 $\epsilon_r'$ 、 $\epsilon_r''$ 与频率的关系。此时, 假设 $\epsilon_r'$ 和 $\epsilon_r''$ 都是温度的已知函数, 且设 $\tau$ 也是已知的。分别研究不同温度时,  $\epsilon_r'$ 、 $\epsilon_r''$ 、 $\operatorname{tg}\delta$ 与频率的关系。

### 1. 当温度为 $T_1$ 时, $\epsilon_r'(\omega)$ 、 $\epsilon_r''(\omega)$ 及 $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ 与频率的关系:

(1)  $\epsilon_r' \sim \omega$  考虑二个极端情形, 即: 当频率很高( $\omega \rightarrow \infty$ )时, 则由式(3-73)可知,  $\epsilon_r' \cong \epsilon_{r\infty}$ , 此时, 相对介电常数实际上可用光频下相对介电常数来表示。当频率很低( $\omega \rightarrow 0$ )时,  $\epsilon_r' \cong \epsilon_{rs}$ , 即此时可用静态相对介电常数来表示。

对一般情况,  $\epsilon_r'$ 随频率 $\omega$ 的增高而降低。

$\epsilon_r'$ 从低频到高频的变化, 可作成如图3-9(a)所示曲线。

(2)  $\epsilon_r'' \sim \omega$  由式(3-74)可知, 在两种极端情形下, 即频率很低或频率很高时,  $\epsilon_r''$ 值都很小; 而在其间频率范围内,  $\epsilon_r''$

先是随 $\omega$ 的增高而增大，然后又随 $\omega$ 的增高而减小，于中间某个频率下， $\epsilon''_r$ 将出现最大值。利用求极值的一般方法，可通过

$$\frac{\partial \epsilon''_r}{\partial \omega} = 0,$$

求出

$$\omega_m \tau = 1. \quad (3-76)$$

式中 $\omega_m$ 为出现 $\epsilon''_r$ 最大值时的角频率。

将式(3-76)代入式(3-74)，便可求出 $\omega_m$ 下的 $\epsilon''_r$ 最大值：

$$\epsilon''_{r_m} = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2}. \quad (3-77)$$

(3)  $\text{tg}\delta \sim \omega$  根据式(3-75)，对 $\text{tg}\delta$ 与频率的关系，可作类似于对 $\epsilon''_r \sim \omega$ 的讨论，但出现 $\text{tg}\delta$ 的最大值所对应的频率，经导出为

$$\omega_m' = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_{rs}}{\epsilon_{r\infty}}}, \quad (3-78)$$

此时 $\text{tg}\delta$ 的最大值为

$$\text{tg}\delta_m = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2\sqrt{\epsilon_{rs} \cdot \epsilon_{r\infty}}}. \quad (3-79)$$

$\epsilon''_r$ 和 $\text{tg}\delta$ 随频率变化的曲线，分别如图3-9(b)和图3-9(c)所示。图3-9中，在 $\omega = \omega_m$ 时， $\epsilon'_r = \frac{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}}{2}$ ， $\text{tg}\delta = \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}}$ 。

## 2. 当温度为 $T_2$ 且 $T_2 > T_1$ 时， $\epsilon'_r(\omega)$ 、 $\epsilon''_r(\omega)$ 以及 $\text{tg}\delta$ 与频率的关系

(1)  $T_2$ 时， $\epsilon'_r \sim \omega$  由于松弛时间 $\tau$ 随温度的升高呈指数式减小，故从式(3-73)可见，由于 $\tau$ 值减小，使处在和前面讨论中相同的某个频率下的 $\epsilon'_r$ 值有所提高，于是在 $T_1$ 时的 $\epsilon'_r \sim \omega$ 曲

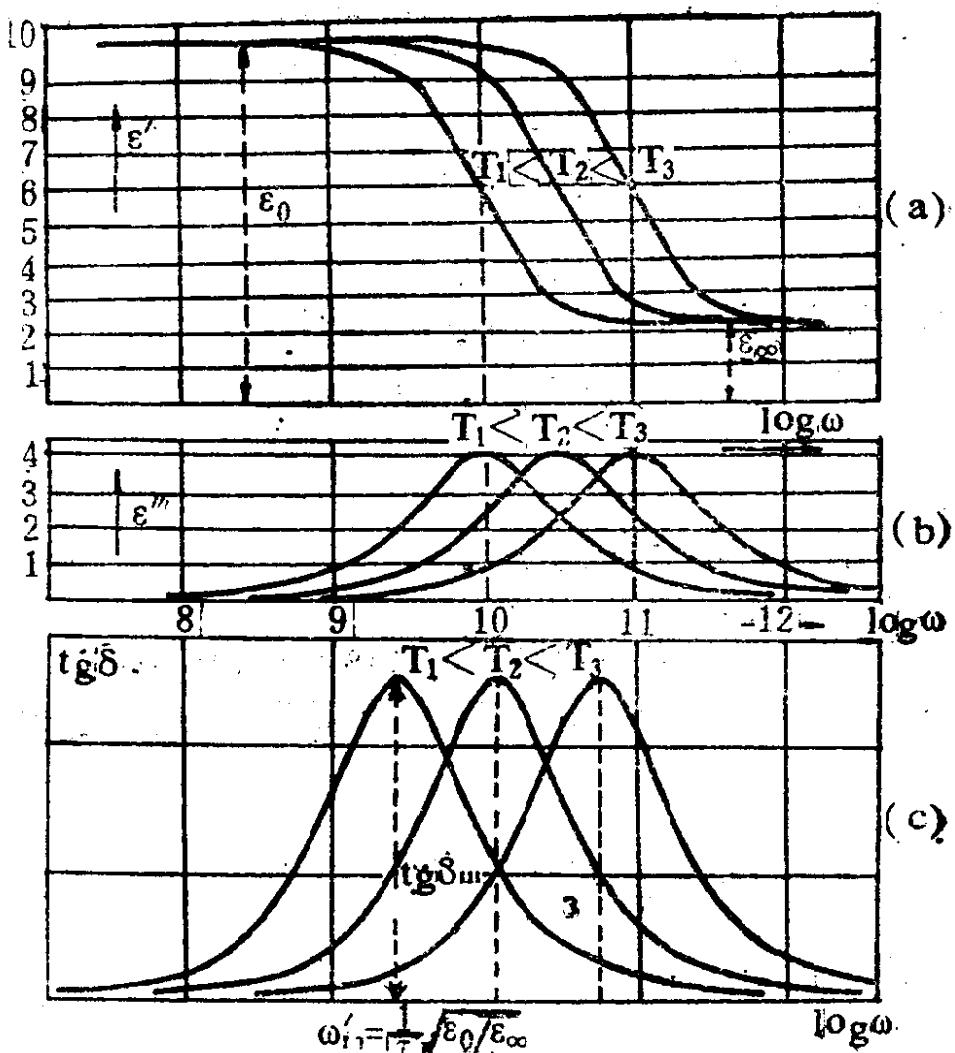


图 3-9 (a)  $\epsilon'_r$  与频率  $\omega$  的关系; (b)  $\epsilon''_r$  与频率  $\omega$  的关系;  
(c)  $\operatorname{tg} \delta_r$  与频率  $\omega$  的关系

线将向频率增高的方向移动。同理, 如果温度变成  $T_3$ , 且  $T_3 > T_2 > T_1$ , 那么, 根据同样的理由,  $T_3$  时的  $\epsilon'_r \sim \omega$  曲线将落在更靠近高频的一侧(见图 3-9a)。

(2)  $T_2$  时,  $\epsilon''_r$  和  $\operatorname{tg} \delta_r$  与频率的关系曲线同样地将移向高频方向, 相应地, 出在  $\epsilon''_r$ 、 $\operatorname{tg} \delta''_r$  最大值对应的频率, 由式(3-76)和式(3-78)可知, 都分别地移向高频方面, 但它们的最大值( $\epsilon''_{rm}$ 、 $\operatorname{tg} \delta_{rm}$ )却基本不变(见图3-9a、3-9b)。若温度提高到  $T_3$ , 且  $T_3 > T_2 > T_1$ , 两组曲线均分别地向高频方向移动。

最后，如果引入一个新的变量：

$$Z = \log \omega \tau = \log \omega + \log \tau$$

那么，借助于这个变量，式 (3-73) 和式 (3-74) 可以变为

$$\frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{1 + e^{2z}} = \frac{e^{-z}}{e^z + e^{-z}},$$

$$\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}} = \frac{1}{e^z + e^{-z}}.$$

它们的函数关系示于图3-10，由图可见， $\frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}$  是变量  $z$  (即  $\log \omega \tau$ ) 的对称函数，在图示所标变量  $\omega \tau$  的值处于 0.01 与 100 之间时， $\varepsilon_r'$  由  $\varepsilon_{rs}$  过渡到  $\varepsilon_{r\infty}$ ，而  $\varepsilon_r''$  则在  $\omega \tau = 1$  处出现最大值。在电

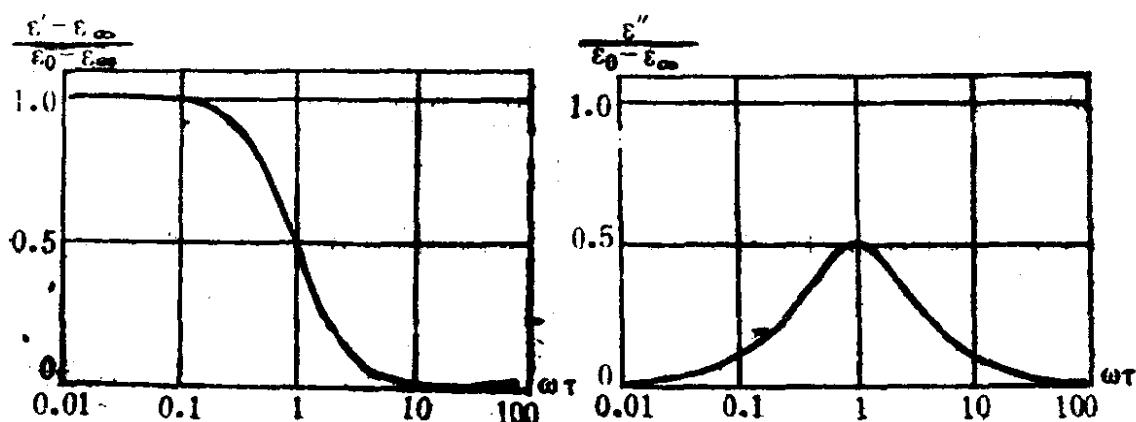


图3-10  $\frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}$  和  $\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}$  与  $\omega\tau$  的关系

介质理论中，把  $100 > \omega\tau > 0.01$  这样的区间称为弥散区域或介质反常区域，因为在这一区间电介质的性质发生变化，且伴随介质极化出现能量耗散，引起介质损耗。研究介质处于弥散区的特性具有重要意义，从工程应用角度看，了解这种弥散现象的规律，有助于对工程电介质确定工作频率以求满足电路要求。图3-10所

示函数曲线是在某一温度下画出的，若温度变化(降低或升高)，则 $\epsilon_r''$ 的最大值将发生向低频或高频方面移动的现象。

## §3-6 电介质的弛豫机构与松弛时间

热转向极化与热离子极化是常见的两种松弛极化(或弛豫极化)，它们有着不同的弛豫机构，其细节已在第一章中论述。本节仅仅结合弛豫机构，着重介绍在不同模型的假设下所引出的松弛时间，为下节讨论 $\epsilon_r'$ 、 $\epsilon_r''$ 与温度间的关系打下基础。

### 3.6.1 极性液体的德拜模型

德拜对交变电场中的极性液体的处理，是基于以下两点假设，即：一方面是极性液体中的偶极分子在电场作用下作定向转动。如果作用于偶极子上的有效内电场是 $E = E_0 e^{i\omega t}$ ，那么，每个偶极子都将受到一个力矩的作用，其力矩大小为

$$M = -\mu_0 E_0 e^{i\omega t} \sin \theta$$

式中， $\theta$ 为极角， $\mu_0$ 为极性分子的固有偶极矩，式中负号表示力矩使偶极矩趋向 $\theta$ 角的减小方向。另外一方面，认为极性分子作一种分子布朗运动，布朗运动同样使极性分子产生转动。设在液体中画出一个球面，并取圆心为坐标原点，如图3-11所示。

德拜就是基于以上两个假设，推求了在交变电场下偶极矩定向的分布函数随时间t的变化。

设f为分布函数(类似于§1-8所介绍的偶极子定向于 $d\theta$ 所张的立体角 $d\Omega$ 中的分子数)，它可以表示为：

$$f = A \left[ 1 + \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{\mu_0 E_0}{kT} e^{i\omega t} \cos \theta \right]$$

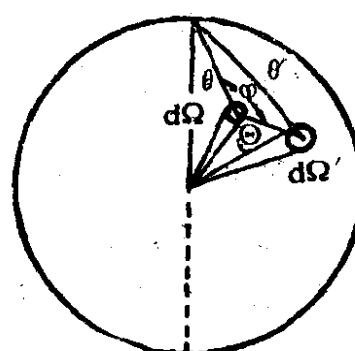


图 3-11 偶极子的布朗运动

当  $\omega=0$ ,  $f=A\left[1+\frac{\mu_0 E_0}{kT} \cos\theta\right]$ , 这就是玻耳兹曼分布函数;

当  $\omega\tau$  的值很大时,  $f$  为常数。当频率从  $\omega=0$  向高频过渡会产生  $\omega\tau \approx 1$  的情况。式中  $A$  为常数。

在交变电场中, 分子平均偶极矩也是一个复数, 并表示成

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \cdot \frac{E_0 e^{i\omega t}}{1+i\omega\tau}$$

相应地, 极性液体介质的极化强度便可表示为

$$\dot{P} = N \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau} \right) \dot{E}, \quad (3-80)$$

如果分子有效电场  $E$  取洛伦兹场, 则克劳休斯—莫索缔方程仍然适用, 但方程中的介电常数必须代之以复介电常数  $\epsilon_r^*$ , 于是有

$$\frac{\epsilon_r^* - 1}{\epsilon_r^* + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau} \right) \quad (3-81)$$

特殊地, 当  $\omega \rightarrow 0$ , 则式 (3-81) 变为

$$\frac{\epsilon_{r,s} - 1}{\epsilon_{r,s} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \left( \alpha + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \quad (3-82)$$

此式实际上就是直流电场中由转向极化理论导出的克—莫方程 (见式 1-43)。只不过当时约定了静态相对介电常数用符号  $\epsilon$  表示。

当  $\omega \rightarrow \infty$ , 则有

$$\frac{\epsilon_{r,\infty} - 1}{\epsilon_{r,\infty} + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \alpha \quad (3-83)$$

这一结果相当于直流电场下的电子位移极化适用的克—莫方程

(见式(3-80))。

将式(3-82)、式(3-83)代入式(3-81)，便得到

$$\frac{\epsilon_r^* - 1}{\epsilon_r^* + 2} = \frac{\epsilon_{r,\infty} - 1}{\epsilon_{r,\infty} + 2} + \left[ \frac{\epsilon_{r,s} - 1}{\epsilon_{r,s} + 2} - \frac{\epsilon_{r,\infty} - 1}{\epsilon_{r,\infty} + 2} \right] \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \quad (3-84)$$

由式(3-84)可算出

$$\epsilon_r^* = \frac{\frac{\epsilon_{r,s}}{\epsilon_{r,s} + 2} - \frac{\epsilon_{r,\infty}}{\epsilon_{r,\infty} + 2} i\omega\tau}{\frac{1}{\epsilon_{r,s} + 2} + \frac{1}{\epsilon_{r,\infty} + 2} i\omega\tau} \quad (3-85)$$

并导出  $\epsilon_r^* = \epsilon_{r,\infty} + (\epsilon_{r,s} - \epsilon_{r,\infty}) \frac{1}{1 + i\omega\tau_0}$  (3-86)

式中  $\tau_0 = \frac{\epsilon_{r,s} + 2}{\epsilon_{r,\infty} + 2} \tau$  (3-87)

式(3-86)即称为极性液体的德拜弥散方程。与前面导出的德拜方程相比较，形式上是类似的，但在这里，以 $\tau_0$ 置换了 $\tau$ ，且 $\tau_0$ 值比 $\tau$ 值大了 $\frac{\epsilon_{r,s} + 2}{\epsilon_{r,\infty} + 2}$ 倍，这是由于在交变电场中，导致介质极化的有效电场是变化的，而不象在恒定电场那样是不变的，亦即是说，要考虑到逐步建立的过程，在极化过程中极化强度 $P_r$ (松弛性分量)亦是逐步达到它的稳态时的值的(见图3-5)，有效电场与极化强度在极化过程中彼此影响着，所以，在极化过程中的有效电场总是要比稳态时的为低，在这种情况下，松弛时间自然地要增大了。不过，对不少电介质来说， $\epsilon_{r,s}$ 与 $\epsilon_{r,\infty}$ 的值相差不大，因此 $\tau_0$ 值与 $\tau$ 值也就比较接近。有时为了便于将两者区别开来，就将 $\tau$ 称为介质的固有松弛时间。

下面设法给出这种弛豫机构下的松弛时间的表达式。

极性液体或极性液体在非极性液体中的稀释溶液 (dilute solutions) 当中的极性分子，在电场作用下发生的转动，受到与周围分子间的碰撞及粘滞性摩擦等因素的阻碍，当电场随时间变化时，极性分子的转向运动滞后于电场，换句话说，由定向转动决定的极化强度与电场之间形成了可觉察的相位差，相应地，就有随时间变化（衰减）的吸收电流出现，这就是从微观方面和从宏观方面对弛豫机构的基本认识。

德拜将松弛时间 $\tau$ 与极性分子在液体中所受到的摩擦相联系。把极性分子视为半径为 $a$ 的刚性小球，认为这种小球分子在粘性媒质中有摩擦地旋转着，其摩擦阻力大小按斯托克斯定律确定为

$$\zeta = 8\pi\eta a^3 \quad (3-88)$$

式中  $\eta$  为内摩擦系数，即粘度。

$\tau$  与  $\zeta$  的关系为

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (3-89)$$

即：松弛时间与粘度成正比，这已为实验所证实，并且可以预料，松弛时间与温度的关系和粘度与温度的关系相类似。

由第二章式(2-32)可知，粘度与温度的关系为

$$\eta = \frac{6kT}{\delta' \nu'} e^{\frac{U_0'}{kT}}$$

或撇开微观特性，写成如下通式：

$$\eta = ce^{\frac{U_0}{kT}} \quad (3-90)$$

式中  $c$  与  $U_0$  是与液体性质有关的常量。

考虑到式(3-89)，于是得到松弛时间  $\tau$  与温度  $T$  的关系为：

$$\tau = c' \frac{1}{T} e^{\frac{U_r}{kT}} \quad (3-91)$$

在适当的温度范围内，式(3-91)中的指数项的变化要比 $\frac{1}{T}$ 的变化快得多，因此，可近似地写成：

$$\tau = c'' e^{\frac{U_r}{kT}} \quad (3-92)$$

或

$$\ln \tau = \text{常数} + \frac{U_r}{kT}. \quad (3-93)$$

式中 $U_r$ 按照德拜模型，它应等对 $U_n$ ，但许多实验结果得出的 $U_r$ 都较 $U_n$ 为大，但从定性角度看，以上导出的 $\tau$ 与 $T$ 的关系和实验所得规律符合得很好。因此，松弛时间 $\tau$ 和温度 $T$ 之间的关系是：当温度 $T$ 升高时，液体粘度减小，松弛时间 $\tau$ 随之缩短，反之亦然。

### 3.6.2 极性固体的德拜理论

极性固体与极性液体由于结构之差异，固体中的极性分子则不可能象在液体中那样沿任意方向旋转，但事实上却观察到了偶极转向极化的存在，说明极性固体介质中，同样存在着某种弛豫机构。因此，可以认为，固体中的极性分子虽受到很强的束缚，但仍然有若干旋转的自由度。一般地说，偶极分子有几个平衡位置，它们之间被位垒所隔开，作为最简单的情形，只计及偶极矩指向相反的两个平衡位置，即其中一个为指向与 $x$ 轴正向( $+x$ )一致的平衡位置“1”，另一个为与 $x$ 轴反向( $-x$ )一致的平衡位置“2”，如图3-12所示。

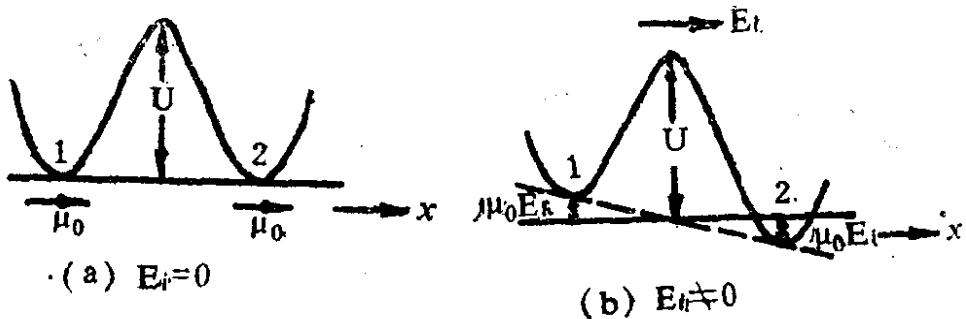


图 3-12 由势垒隔开的两个平衡位置

设电场沿  $x$  轴正向加上，并且平衡位置“1”和“2”上的偶极子数分别为  $n_1$  与  $n_2$ ，按反向转动的几率为  $\omega_{12}$ ，而按正向转动的几率为  $\omega_{21}$ ，这样，下式就将成立：

$$\frac{dn_1}{dt} = -\omega_{12}n_1 + \omega_{21}n_2 \quad (3-94)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \omega_{12}n_1 - \omega_{21}n_2 \quad (3-95)$$

$$\text{或 } \frac{d}{dt}(n_1 - n_2) = -(\omega_{12} + \omega_{21})(n_1 - n_2) + (\omega_{21} - \omega_{12})n \quad (3-95a)$$

式中， $n$  为偶极子总数，显然，

$$n = n_1 + n_2$$

偶极子以  $v = \frac{\omega_0}{2\pi}$  频率作热振动，两个平衡位置间，势垒高度为  $U$ ，那么，由波耳兹曼统计律，可将从“+x”到“-x”或从“-x”到“+x”的转动几率  $p_0$  表示为：

$$p_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} e^{-\frac{U}{kT}} \quad (3-96)$$



设  $\epsilon_{rs}$ 、 $\epsilon_{r\infty}$  分别为  $\omega=0$  和  $\omega \rightarrow \infty$  时的相对介电常数，由式 (3-72) 可知，对  $\epsilon_r^*$  可写成

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + i\omega\tau_0}, \quad (3-103)$$

式中  $\tau_0 = \frac{\epsilon_{rs} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2} \tau = \frac{\pi}{\omega_0} e^{U/kT} \cdot \frac{\epsilon_{rs} + 2}{\epsilon_{r\infty} + 2}$ . (3-104)

所得结果与上面的极性液体的德拜弥散方程一样，但实际的极性固体松弛时间分布要来得宽一些，且  $\epsilon_r^*$  的最大值亦较理论值小得多。上述理论常称之为固体的德拜理论。

### 3.6.3 离子型固体介质的弛豫机构与松弛时间

在由离子键结合的固体电介质中，常常具有离子弛豫极化机构。对晶体介质，其中存在的缺陷离子，对无定形介质，其中存在的联系弱的离子，都是造成这类弛豫的微观条件。它们在无电场作用下，通常都处在各自的平衡位置附近作热振动，由于热涨落，离子在一定温度下的热运动能量可能超过束缚能量而越过势垒发生跃迁，但由于热运动的无序化，使沿各个方向跃迁的几率都是相等的。如果仍采用第一章中讨论热离子极化时所用的图 1-24 所示位能模型，即仅考虑两个平衡位置，“1”和“2”，于是，离子由“1”向“2”或由“2”向“1”跃迁的几率

$$\omega_0 = \omega_{12} = \omega_{21} = v \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (3-105)$$

因此，平均来说，处在“1”位置与处在“2”位置的离子数保持相等，如果单位体积中的离子数设为  $n$ ，那么，在一维情况下，

“1”位置上及“2”位置上的离子数将分别为  $\frac{n}{2}$ ，不存在定向的

过剩跃迁，宏观电矩为零。

当加上电场后，位能分布发生有利于离子沿电场方向的跃迁，此时 $\omega_{12}$ 将大于 $\omega_{21}$ ，即

$$\omega_{12} = v \exp\left[-\frac{U - \Delta U}{kT}\right] > \omega_{21} = v \exp\left[-\frac{U + \Delta U}{kT}\right].$$

亦即是说，处在平衡位置1的几率减小了，而处在平衡位置2的几率增大了，并且各平衡位置上的离子数随时间而变化：

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -n_1 \omega_{12} + n_2 \omega_{21} \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1 \omega_{12} - n_2 \omega_{21} \end{aligned} \right\} \quad (3-106)$$

式中， $n_1 + n_2 = n$ ，两个平衡位置的离子浓度的变化为：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n_2 - n_1) &= 2n_1 \omega_{12} - 2n_2 \omega_{21} \\ &= -(\omega_{12} + \omega_{21})(n_2 - n_1) + (\omega_{12} - \omega_{21})n \end{aligned} \quad (3-107)$$

设电场较弱， $\Delta U \ll kT$ ，于是， $\omega_{12}$ 和 $\omega_{21}$ 可近似表示为

$$\left. \begin{aligned} \omega_{12} &\approx v \left(1 + \frac{\Delta U}{kT}\right) e^{-U/kT} \\ \omega_{21} &\approx v \left(1 - \frac{\Delta U}{kT}\right) e^{-U/kT} \end{aligned} \right\} \quad (3-108)$$

而

$$\left. \begin{aligned} \omega_{12} + \omega_{21} &= 2v e^{-U/kT} = 2\omega_0, \\ \omega_{12} - \omega_{21} &= 2v \frac{\Delta U}{kT} e^{-U/kT} = 2\omega_0 \frac{\Delta U}{kT} \end{aligned} \right\} \quad (3-109)$$

式中， $\omega_0$ 为无电场时，离子从1到2或由2到1跃迁的几率。

因此，式(3-107)可改写为

$$\frac{d}{dt}(n_2 - n_1) = -2\omega_0(n_2 - n_1) + 2\omega_0 n \frac{\Delta U}{kT} \quad (3-110)$$

计及初始条件：

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } n_1 = n_2 = \frac{n}{2}.$$

设在  $t=0$  时开始加上外电场，于是方程 (3-110) 的解为

$$n_2 - n_1 = n \frac{\Delta U}{kT} (1 - e^{-2\omega_0 t}), \quad (3-111)$$

式中，由电场引起的位能变化  $\Delta U = \frac{q\delta E}{2}$ .

式 (3-111) 说明，在加上电场后，存在过剩跃迁离子数，位置2与位置1相比，离子比较集中，于是破坏了原先电荷的均匀分布状态，出现了偶极矩，其极化强度为

$$P = \frac{(n_2 - n_1)q\delta}{2}, \quad (3-112)$$

式中，将  $(n_2 - n_1)$  除以2，说明过剩跃迁离子数只是  $(n_2 - n_1)$  的一半，其含义是，当从“1”迁移到“2”的离子数比从“2”迁移到“1”的离子数净多一个时（即过剩迁移离子为一个），“2”处虽多了一个，而“1”处却少了一个，其差  $n_2 - n_1$  便为2，因此，在计算极化强度时，应取其一半进行计算。

将式 (3-111) 代入式 (3-112) 即得到随时间变化的热离子极化强度的表达式：

$$P(t) = \frac{nq^2\delta^2}{4kT} (1 - e^{-t/\tau}) E, \quad (3-113)$$

式中，松弛时间

$$\tau = \frac{1}{2\omega_0} = \frac{1}{2\nu} e^{U/kT}, \quad (3-114)$$

此式表明，当温度T一定时，固体介质中联系弱的离子活化能（或势垒高度）U越大，则松弛时间 $\tau$ 亦越大，即极化建立时间越长。另一方面，如果对一定介质的结构U不变时，则松弛时间 $\tau$ 随温度T升高而呈指数关系减小，反之亦然。

下面从量的方面粗略估计一下 $\tau$ 的数值：设离子本征振动频率 $\nu \approx 10^{13} \text{ Hz}$ ，而弱系离子的振动频率较低，约为 $10^{12} \text{ Hz}$ ；由实验得知，其活化能U约为 $10^{-5} \text{ 焦耳}$ ，则在室温( $T=300\text{K}$ )时，松弛时间为

$$\tau = \frac{1}{2 \times 10^{12}} \exp\left(\frac{10^{-5}}{1.38 \times 10^{-2} \times 300}\right) \approx 1.6 \times 10^{-2} \text{ 秒}.$$

可见，松弛时间量值是比较长的，它处于通常的音频交变电场的周期范围内。

### 3.6.4 柯尔—柯尔圆弧律与松弛时间分布

考察前已得出的德拜方程：

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon''_r(\omega) = (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{array} \right.$$

由这两个方程可见，其中均含有 $\omega \tau$ 因子。如果将 $\omega \tau$ 消去，即可得到下列方程式：

$$\left( \varepsilon'_r - \frac{\varepsilon_{rs} + \varepsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 + \varepsilon''_r^2 = \left( \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \right)^2 \quad (3-115)$$

这个方程所表示的就是一个（半）圆。

若以损耗因子 $\epsilon''$ 作为纵轴，以相对介电常数 $\epsilon'$ 作为横轴，那么，由式(3-115)可知，当以半径为 $\frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{2}$ ，圆心为 $(\frac{\epsilon_{rs} + \epsilon_{r\infty}}{2}, 0)$ ，在 $\epsilon'$ —— $\epsilon''$ 坐标系中画出的是一个半圆，见图3-13所示，图中，假设取 $\epsilon_{rs}=10$ ， $\epsilon_{r\infty}=2$ 。

式(3-115)通常就称为柯尔—柯尔圆弧律(Circular arc law)，它是由K.S.Cole和R.H.Cole首先提出的。

圆弧上的每一点，对应于由德拜方程计算出的某一频率下的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值。

应当指出的是，在导出以上诸结果时，有一个重要的前提假设条件，即认为电介质只具有一个松弛时间值。

因此，可通过实验方法，测出每一频率( $\omega=2\pi f$ )下的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 值，然后连成圆弧，以此来校核德拜方程，一般地说，如果实验得出半圆，就与德拜方程相吻合，松弛时间就只有一个。但事实上，实验结果常常不是半圆而是一个圆弧，这说明德拜方程与实际有偏离，提示人们需要进一步研究多个松弛时间的情形，具体考察松弛时间或弛豫时间的分布。

根据文献上的数据，Cole-Cole给出了实际材料的Cole-Cole图(见图3-14)。

由图3-14可见，冰在-5℃时，几乎有理想的德拜特性，但其它材料明显偏离在假设具有单一松弛时间条件下导出的德拜方程，表现为：圆心远远落在 $\epsilon'$ 轴之下，在 $\epsilon'$ 轴以上仅显示一条圆弧。为了表示这种和德拜特性偏离的程度，Cole-Cole引出一个角度，该角是 $\epsilon'$ 轴与圆弧和 $\epsilon'$ 轴的交点到圆心的连线间的夹角，如图3-15所示，这个角张得越大，则表示与德拜特性偏离越远。

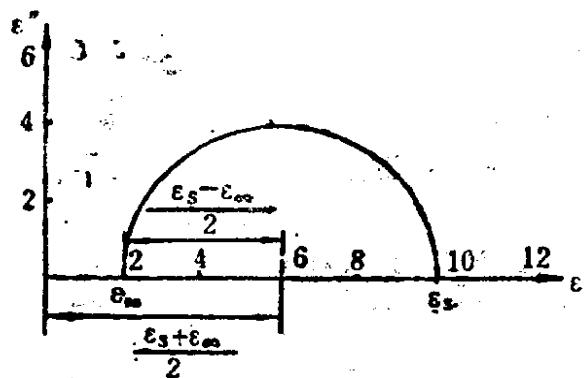


图 3-13 单个松弛时间的 Cole-Cole 图

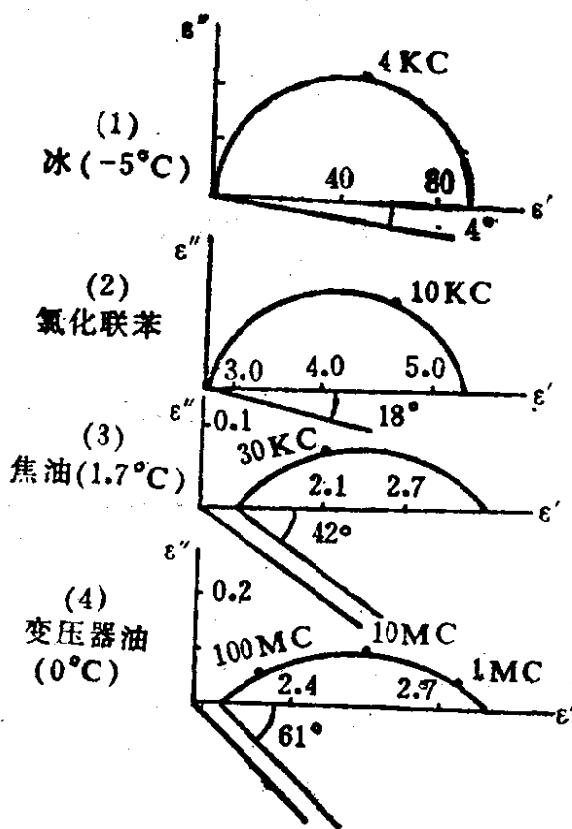


图 3-14 几种材料的 Cole-Cole 图

设用这类角的表式  $\frac{\alpha\pi}{2}$  来定义符号  $\alpha$ 。圆图的这一特性，使 Cole-Cole 得出了具有弛豫机构的介质特性的修正式：

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3-116)$$

在式 (3-116) 中， $\alpha$  是个常数，其值在零与1之间，即  $0 < \alpha < 1$ 。当  $\alpha=0$  时，则式 (116) 即转化为德拜方程式 (3-72)；当  $\alpha>0$  即相当于非单一松弛时间的弛豫分布， $\alpha$  值越大，松弛时间分布越宽。

现将式 (3-116) 改写为

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \left[ \cos(1-\alpha)\frac{\pi}{2} + i \sin(1-\alpha)\frac{\pi}{2} \right]} \quad (3-117)$$

并分别求出复介电常数  $\varepsilon_r^*$  的实部和虚部:

$$\varepsilon'_r = \varepsilon_{r\infty} + (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3-118)$$

$$\varepsilon''_r = (\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3-119)$$

由式 (3-119), 取  $\frac{\partial \varepsilon''_r}{\partial \omega} = 0$ , 求出  $\varepsilon''_r$  为最大值时的频率为

$$\omega_n = \frac{1}{\tau},$$

$$\text{在该频率下的 } \varepsilon''_r \text{ 的最大值为 } \varepsilon''_{rn} = \frac{\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{r\infty}}{2} \cdot \frac{\cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + \sin \frac{\pi\alpha}{2}}. \quad (3-120)$$

由式 (3-117) ~ (3-119) 可知, 随着  $\alpha$  的增大, 频谱收缩, 圆弧的圆心则越来越在  $\varepsilon'_r$  轴以下, 并且  $\varepsilon''_r$  越来越少依赖于频率。这可以从得出的  $\varepsilon'_r$  与  $\varepsilon''_r$  与频率的关系特性看出(见图 3-16)。图 3-16 中画出了  $\alpha=0$ 、 $\alpha=0.5$ 、 $\alpha=0.95$  三种情况下  $\varepsilon'_r$ 、 $\varepsilon''_r$  以及

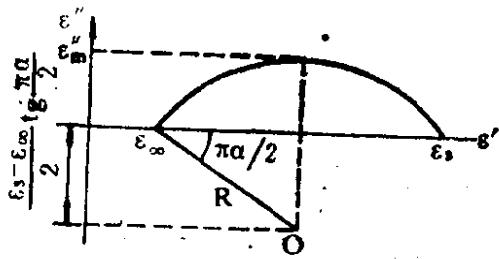


图 3-15 Cole-Cole圆弧

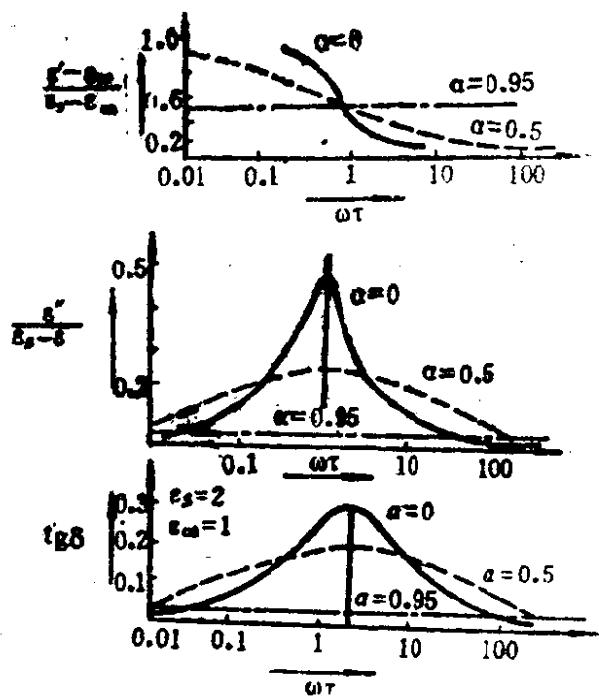


图 3-16 松弛时间分布

$\text{tg}\delta$  的频谱特性曲线。

在实际介质材料中，严格服从德拜方程的为数极少，比较多见的是具有图3-16中以虚线所示特性( $\alpha=0.5$ )的材料。无定形材料代表另外一个极端，在图3-16中以点划线表示，对应的 $\alpha$ 为0.95。图中虚线和点划线是分别设 $\alpha=0.5$ 及 $\alpha=0.95$ 由Cole-Cole修正式(式3-116)计算出的结果。这些结果说明，多数介质材料与在德拜方程中含有单一松弛时间的情况不同，其弛豫过程的松弛时间彼此的分散性很大，这样， $\epsilon''-\log\omega$ 弥散曲线变得比较平坦，弥散频率范围展宽，而 $\epsilon''-\log\omega$ 吸收曲线变宽，且其最大吸收值( $\epsilon''_m$ )实际给出的要比由德拜方程算出的要小，不过，该曲线仍保持是大体对称的。 $\text{tg}\delta-\log\omega$ 曲线显示出与吸收曲线相类似的变化。

松弛时间所表现出的分散性，主要是由于介质中所有偶极分子或热离子的弛豫状态不同而引起的，而实验测量出来的却是整

个介质的平均值，显然，实际上的弛豫时间应当理解为围绕其最可几值的一个分布。这种情形如图3-17中虚线所示，实线示理想的单一松弛时间情形。

### §3-7 介质损耗与温度的关系

德拜方程式的重要意义，一个是给出了介质参数与频率的关系，另一个是给出了介质参数与温度的关系。前一种关系已在前面（§3-5）讨论过，现在讨论后一种关系，即 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ 和 $\operatorname{tg}\delta$ 与温度的关系。正如前已指出，这些参数与温度的关系主要是由松弛时间 $\tau$ 与温度有关来体现的。

设松弛时间 $\tau$ 取用弱系离子弛豫机构中导出的表示式（见式3-114）：

$$\tau = \frac{1}{2\nu} e^{U/kT} = B_1 e^{B/T} \quad (3-121)$$

式中， $B_1 = \frac{1}{2\nu}$ ， $B = \frac{U}{k}$ ，它们是与温度几乎无关的量，因此，作为第一近似，可以认为松弛时间与温度成指数函数的关系。

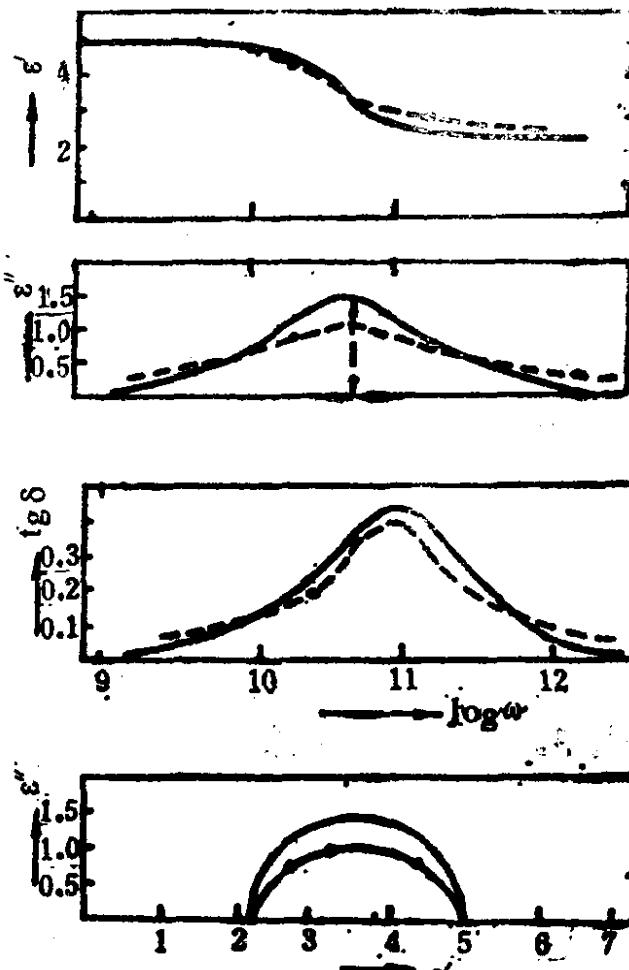


图 3-17 多数介质弛豫特性的实验曲线

下面粗略地将温度范围划分为低温区与高温区，来讨论 $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$ 以及 $\operatorname{tg}\delta$ 和温度的关系。

### 1. 低温区

注意到

$$\epsilon'_r = \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

式中， $\epsilon_{rs}$ 为静态相对介电常数，它是由位移极化和弛豫极化共同贡献的。在式(1-20)中，若将外加宏观平均电场E当作有效电场，则可写成： $P = (\epsilon_{rs} - 1)\epsilon_0 E = N\alpha E = N(\alpha_s + \alpha_d)E$ ，

由此得

$$(\epsilon_{rs} - 1)\epsilon_0 = N(\alpha_s + \alpha_d)$$

或

$$\epsilon_{rs} \approx \epsilon_{r\infty} + \frac{N}{\epsilon_0} \alpha_d,$$

式中， $\alpha_d$ 为静态弛豫极化率，它可以由式(3-113)求取：

$$\text{设 } t \rightarrow \infty \text{ 时, 求出 } \alpha_d = \frac{q^2 \delta^2}{4kT}. \quad (3-122)$$

于是,

$$\epsilon_{rs} \approx \epsilon_{r\infty} + \frac{N}{\epsilon_0} \frac{q^2 \delta^2}{4kT} = \epsilon_{r\infty} + \frac{A}{T}, \quad (3-123)$$

式中， $A = \frac{Nq^2 \delta^2}{4k\epsilon_0}$ ，它差不多也是与温度无关的量。

现将式(3-121)和式(3-123)代入式(3-73)，即得

$$\epsilon'_r \approx \epsilon_{r\infty} + \frac{A}{T(1 + \omega^2 B_1^2 e^{2B/T})} \quad (3-124)$$

当温度低或频率高时， $\omega\tau \gg 1$ ，由式(3-124)可知， $\epsilon'_r$ 与温度的关系主要决定于第二项中的分母 $T \cdot \omega^2 B_1^2 e^{2B/T}$ ，但其中当温度变化时， $e^{2B/T}$ 对温度的依赖性要比T这一因子本身对温度的依赖性强烈，因此，在低温区， $\epsilon'_r$ 随温度的变化主要取决于

分母中的 $e^{2B/T}$ , 即当温度T升高时,  $\epsilon'$ 随之增大。

同样地,  $\operatorname{tg}\delta$ 可以写成

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\omega \frac{A}{T} B_1 e^{B/T}}{\epsilon_{\infty} + \frac{A}{T} \epsilon_{\infty} \omega^2 B_1^2 e^{2B/T}} \quad (3-125)$$

在低温区, 上式中分母的第三项要比第一项和第二项都要来得大, 可近似地略去第一、二项的影响, 于是式(3-125)变为

$$\operatorname{tg}\delta \approx \frac{A \omega B_1 e^{B/T}}{T \epsilon_{\infty} \omega^2 B_1^2 e^{2B/T}} = \frac{A}{\epsilon_{\infty} \omega B_1 T} e^{-B/T}, \quad (3-126)$$

由此可见, 当温度升高时,  $\operatorname{tg}\delta$ 值随之明显地增大。

## 2. 高温区

温度高时, 松弛时间 $\tau$ 明显减小(见3-121), 当频率不高时, 则满足 $\omega\tau \ll 1$ , 于是由式(3-124)可知:  $\epsilon'$ 与温度的关系主要决定于 $\frac{A}{T}$ , 即随温度T的升高,  $\epsilon'$ 差不多成反比地减小。

注意到在低温区,  $\epsilon'$ 随温度T的升高而增大的事实, 于是, 当从低温过渡到高温时,  $\epsilon'$ 必经过一个极大值。按照极化理论不难理解;  $\epsilon'$ 的极大值便是静态相对介电常数 $\epsilon_{\infty}$ , 而考虑到式(3-123), 其中 $\epsilon_{\infty}$ 差不多与温度无关, 故 $\epsilon_{\infty}$ 与温度的关系主要由 $\frac{A}{T}$ 项决定, 这样, 便可方便画出在一定频率下整个温度范围内 $\epsilon'$ 与温度T的关系曲线, 见图3-18, 由图中可以看出,  $\epsilon'$ 的极大值出现在 $\omega\tau$ 可以与1相比较的温度区间内, 且由于 $\epsilon_{\infty}$ 中由位移极化贡献的 $\epsilon_{\infty}$ 差不多与温度无关, 故极大值不会很尖锐。当频率变动, 如频率增高时, 极大值将向高温方向移动, 反之亦然。

对  $\operatorname{tg}\delta$  的温度关系来说，在高温区，在式 (3-125) 中的  $\varepsilon_{r\infty} \omega^2 B_1^2 e^{2B/T}$  项可能比  $(\varepsilon_{r\infty} + \frac{A}{T})$  项小，如果将其略去，则该式可简化为

$$\operatorname{tg}\delta \approx \frac{\omega A B_1 e^{B/T}}{\varepsilon_{r\infty} T + A}, \quad (3-127)$$

很明显， $\operatorname{tg}\delta$  随温度的升高而减小。

联系到上述低温区  $\operatorname{tg}\delta$  随温度升高而增大的情况，自然会推知在具有弛豫性质的介质损耗角正切与温度的关系中将出现最大值。

由  $\operatorname{tg}\delta \sim \omega$  关系中，已求出在满足式 (3-78) 的条件下， $\operatorname{tg}\delta$  具有极大值。将式 (3-78) 改写为

$$\tau_m = \frac{1}{\omega} \sqrt{\varepsilon_r / \varepsilon_{r\infty}}, \quad (3-128)$$

由此可见，当频率一定时，在符合由上式表示的松弛时间  $\tau_m$  所对应的温度下， $\operatorname{tg}\delta$  达到最大值，若频率提高（如由  $\omega_1 \rightarrow \omega_2$ ）， $\operatorname{tg}\delta$  达到最大值所对应的温度亦相应提高，即移向高温方向，于是，在从低温到高温的整个温度范围内， $\operatorname{tg}\delta$  随温度变化的特性曲线如图 3-19 所示。

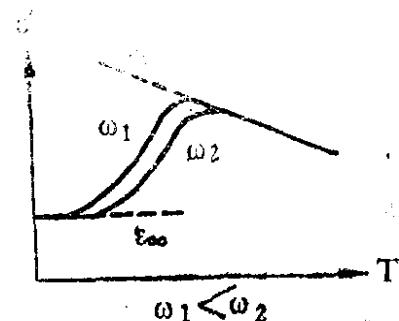


图 3-18 一定频率下  $\varepsilon'$  与温度的关系

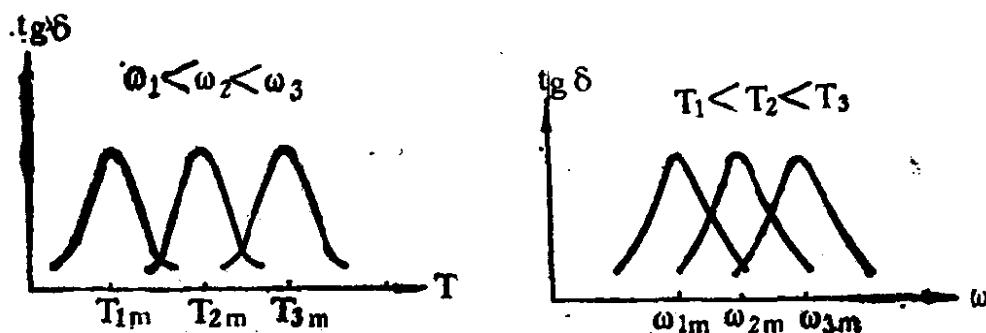


图 3-19 一定频率下  $\operatorname{tg}\delta$  与温度的关系

$\epsilon''_r$  与温度的关系特性与  $\operatorname{tg}\delta$  与温度的关系特性类似，对某一频率，在满足  $\tau_m = \frac{1}{\omega}$  条件所对应的温度下， $\epsilon''_r$  具有最大值。将这一条件与式 (3-128) 相比较，显然可见，出现  $\epsilon''_r$  最大值对应的温度将略低于出现  $\operatorname{tg}\delta$  最大值所对应的温度。为了便于比较，图 3-20 中同时画出了  $\epsilon'_r$ 、 $\epsilon''_r$  与温度的关系曲线。

### §3-8 计及漏电导时的介质损耗

在导出 Kramers-Krönig 关系式及德拜方程式时，我们当时声明了暂不计及漏导电流及其所引起的损耗。但是，对于任何一个实际电介质，当受到外电场作用时所发生的物理过程，除了由弛豫机构导致的电流密度外，同时也有由漏电导机构导致的电流密度，这样在综合了对电介质中电流密度各种贡献以后，实际电介质中的电流矢量图将如图 3-21 所示。

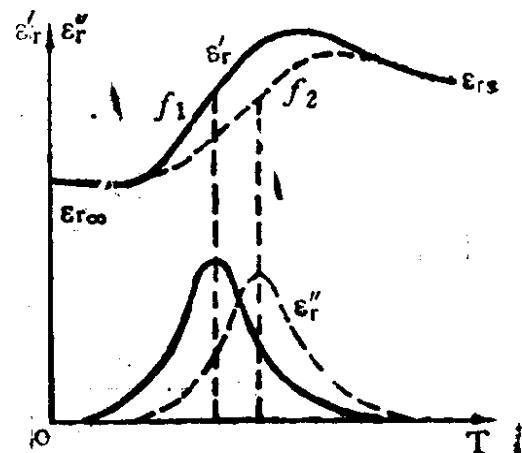


图 3-20  $\epsilon'_r$ 、 $\epsilon''_r$  与温度的关系

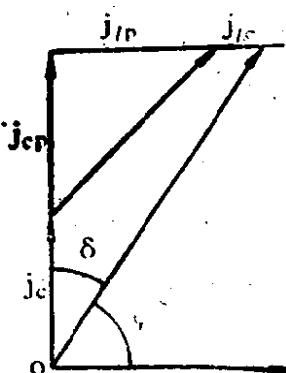


图 3-21 实际电介质中的电流矢量图

由图可见，电介质中产生损耗的有功电流密度计有如下两个

分量： $j_{tp}$ ——由弛豫过程产生的有功电流密度； $j_{te}$ ——由漏导引起的电流密度。而不产生损耗的无功电流密度也有两个分量，即： $j_{ec}$ ——由位移极化产生的纯电容电流； $j_{ep}$ ——由弛豫过程（极化）产生的电容电流。

于是，在计及了漏电导时的介质损耗角正切为，

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{j_a}{j_r} = \frac{j_{tp} + j_{te}}{j_{ec} + j_{ep}} = \frac{(\gamma + \omega\epsilon'')E}{\omega\epsilon'E} \quad (\text{参见式3-11}),$$

(3-129)

式中， $\gamma$ 是介质的电导率。

如果计及德拜方程（式3-73和式3-74），并注意到式(3-86)，便有

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\delta &= \frac{\gamma + \omega\epsilon_0(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}}{\omega\epsilon_0 \left[ \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \right]} \\ &= \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0} + \frac{\omega(\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty})}{\omega \left[ \epsilon_{r\infty} + \frac{\epsilon_{rs} - \epsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \right]} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \end{aligned} \quad (3-130)$$

下面讨论 $\operatorname{tg}\delta$ 与频率的关系：

1. 对静电场， $\omega=0$ ，由式(3-130)可知， $\operatorname{tg}\delta \rightarrow \infty$ 。这表示在静电场中， $\operatorname{tg}\delta$ 是没有物理意义的， $\operatorname{tg}\delta$ 只是介质在 $\omega \neq 0$ 的交变电场中的物理参数。

2. 当频率很低时，含有 $\omega^2\tau^2$ 或 $\omega^2\tau$ 的项可以近似地略去，故损耗主要由漏导电流引起，此时有：

$$\operatorname{tg}\delta \approx \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon_{rs}}, \quad (3-131)$$

由此可见，在低频段， $\operatorname{tg}\delta$ 随频率的升高成反比地下降。特殊

地，当介质电导率 $\gamma$ 很小，漏导电流可以忽略时，则式(3-130)就转化为式(3-75)，损耗全部由弛豫过程引起。

3. 当频率较高时， $\operatorname{tg}\delta$ 与 $\omega$ 的关系基本上服从于图3-9(c)所示变化规律，但如果电导损耗所占比例逐步增加时， $\operatorname{tg}\delta$ 的弛豫最大值将不显著，当 $\gamma$ 值很大时， $\operatorname{tg}\delta$ 的极大值有可能完全被淹没，2和3情形下的 $\operatorname{tg}\delta$ 与频率的关系分别如图3-22(a)和图3-23(a)所示。

接着讨论 $\operatorname{tg}\delta$ 与温度的关系

1. 当温度很高时，电导率 $\gamma$ 变得很高，而在式(3-130)中其余各项影响相对很小，故此时 $\operatorname{tg}\delta$ 的表达式仍旧适用于式(3-131)，即

$$\operatorname{tg}\delta \approx \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r}.$$

而 $\gamma$ 与温度的关系是 $\gamma = A e^{-B/T}$ ，因此，当主要考虑电导的影响时， $\operatorname{tg}\delta$ 随温度的升高呈指数式增大。

2. 当温度很低或较低时，由于 $\gamma$ 值小，电导引起损耗的比例相对较小，介质损耗主要决定于弛豫过程，一定频率下于某个温度出现 $\operatorname{tg}\delta$ 的极大值。当频率增高时，出现 $\operatorname{tg}\delta$ 极大值所对应的温度向高温方向移动。

3. 当在总的介质损耗中，由电导引起的损耗分量所占比例逐渐增加时， $\operatorname{tg}\delta$ 的弛豫极大值不会那么明显，而在电导率 $\gamma$ 很大的介质中， $\operatorname{tg}\delta$ 的极大值还可能完全被淹没， $\operatorname{tg}\delta \sim T$ 的关系服从于 $\gamma \sim T$ 的指数变化关系。

$\operatorname{tg}\delta$ 与温度的关系分别示于图3-22(b)和3-23(b)中。

计及漏导损耗时，必须估计一下直流电导率对 Cole-Cole 图的影响。

由式(3-8)可以看出，自由电荷引起的电导率 $\gamma$ 对复介电常数的贡献是 $(-i\gamma/\omega)$ 。因为通常可以把有电导的介质材料

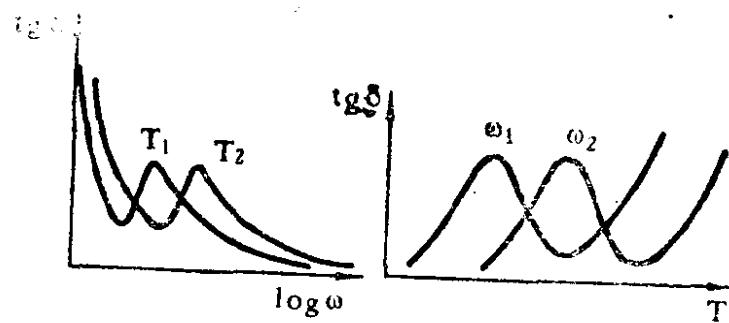


图 3-22 计及漏导损耗时  $\operatorname{tg}\delta$  与  $\omega$ 、 $T$  的关系  
(a)  $\operatorname{tg}\delta \sim \log \omega$       (b)  $\operatorname{tg}\delta \sim T$

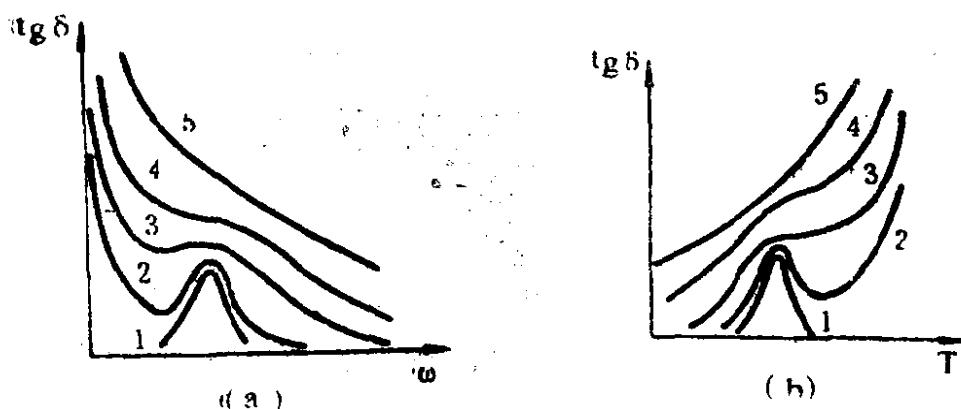


图 3-23 电导率不同的介质的  $\operatorname{tg}\delta$  与  $\omega$ 、 $T$  的关系  
(曲线 1 到 5 对应于  $\gamma$  由小到大的几种介质)

看作是由一种理想的不导电的介质与一个电阻并联而成，所以描写具有电导的存在松弛机构的介质材料的复介电常数的方程是：

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\gamma}{\omega}, \quad (3-132)$$

显然，式中的第三项将对 Cole-Cole 图产生影响，并且电导率愈大，则计及直流电导率影响的实际图形偏离 Cole-Cole 半圆愈益明显，这种情形如图 3-24 所示。

最后应指出：在  $\operatorname{tg}\delta$  的关系确定以后，介质内所耗散的能量密度  $w$  便能方便地计算出来，只要考虑到式 (3-40)，即

$$w = \frac{\omega}{2} \epsilon'' E_0^2 (\text{焦耳}/\text{米}^3 \cdot \text{秒})$$

其中  $\epsilon''$  用  $\epsilon' \operatorname{tg} \delta$  代替 ( $\because \operatorname{tg} \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ )，即有

$$w = \frac{\omega}{2} \epsilon' E_0^2 \operatorname{tg} \delta$$

或  $w = \frac{\omega}{2} \epsilon_0 E_0^2 \epsilon' \operatorname{tg} \delta$

(3-133)

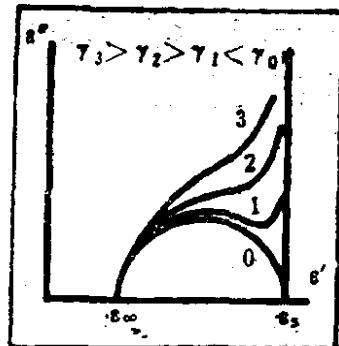


图 3-24 直流电导率  $\gamma$  对 Cole-Cole 图的影响

由式 (3-133) 可知，在高频强电场下工作的电介质，若  $\operatorname{tg} \delta$  较大，则可能产生严重发热，因为由式 (3-133) 决定的每秒每单位体积内所耗散的能量，一般就转化为热，使介质温度升高，如不设法使  $\operatorname{tg} \delta$  降低或采取有效散热措施，有可能导致电介质的破坏。

### §3-9 有损耗的电介质的等效电路

在实际应用中，通常是将电介质做成电容器用在电路中。因此，研究电介质的能量损耗，应当和用该电介质做成的电容器在交流电路中的性能相结合。

现在具体考察有损耗电介质做成的电容器的等效电路。确定等效电路的原则是：等效电路消耗的有功功率应等于电容器中电介质消耗的功率，而电流与电压之间的相位差应与被考察的电容器中的相同。由此可见，这样的等效电路必须通过计算来选择。

最常见的解决办法是：将有损耗的电容器用一个理想电容器和一个串联的有效电阻组成的串联电路来代替，或者用一个理想电容器和一个并联的有效电阻组成的并联电路来代替。显然，这样的处理方法并不具有物理上能揭示本质的意义，而仅仅是一种

形式处理，故只能有条件地加以引用。串联电路和并联电路分别如图3-25 (a) 和3-25 (b) 所示。在图中同时画出了相应的电流与电压的相位关系。

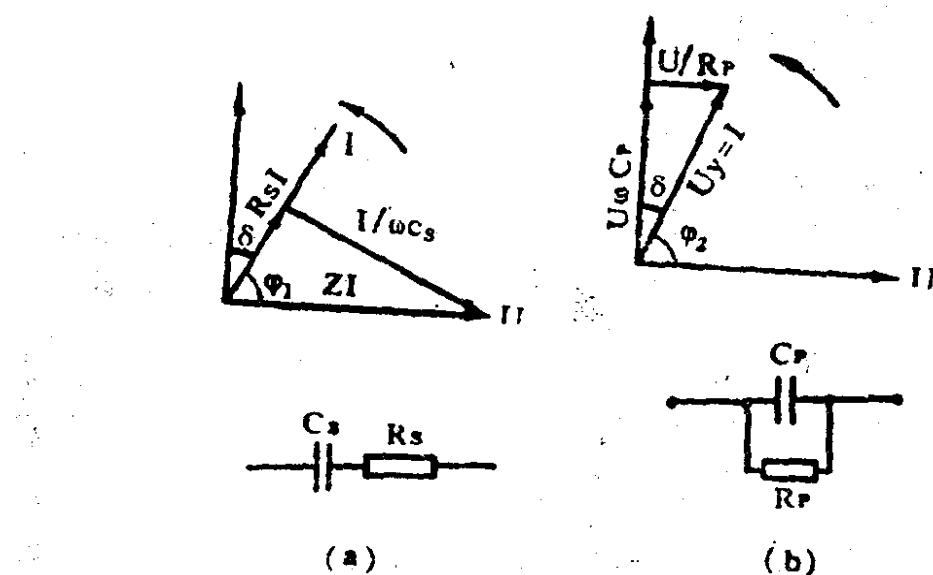


图 3-25 有损耗电介质的等效电路  
a. 串联等效电路; b. 并联等效电路

应当指出：如果以上两种电路的总阻抗相等，即  $Z_s = Z_p = Z$ ，且它们的有功分量和无功分量亦相等，则这两种电路将彼此等值。具体来讲，如果它们的电流与电压之间的相位角 $\varphi$ 相等，有功功率值亦相同，则上述条件即可满足。

根据有功功率  $P = UI \cos \varphi$  关系和相应的矢量图，对串联电路有：

$$\begin{aligned} P &= \frac{U^2 R_s}{Z^2} = \frac{U^2 R_s}{x^2 + R_s^2} = \frac{U^2 R_s}{x^2 \left(1 + \frac{R_s^2}{x^2}\right)} \\ &= \frac{U^2 \omega C_s \operatorname{tg} \delta}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} \end{aligned} \quad (3-134)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_s R_s \quad (3-135)$$

式中， $R_s$ 和 $x$ 分别为串联等效电阻和等效电抗， $C_s$ 为串联等效电容。

对并联电路，有

$$P = \frac{U^2 y g}{y} = U^2 g = U^2 b \operatorname{tg} \delta = U^2 \omega C_p \operatorname{tg} \delta \quad (3-136)$$

$$\operatorname{tg} \delta = 1 / \omega C_p R_p, \quad (3-137)$$

式中， $g$ 、 $b$ 分别为并联等效电导和等效电纳， $y$ 为等效导纳， $C_p$ 为并联等效电容， $R_p$ 为相应的等效电阻。

根据两种电路彼此等值的条件，可将式(3-134)与式(3-136)及式(3-135)与式(3-137)一一对应相等，便可方便求出两种等效电路各自参量间的相互关系，即

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}, \quad (3-138)$$

$$R_p = R_s \left( 1 + \frac{1}{\operatorname{tg}^2 \delta} \right). \quad (3-139)$$

特殊地，若电介质的 $\operatorname{tg} \delta$ 值很小且当与1相比时可以略去时，则由式(3-138)与式(3-139)可知：

$$C_p \approx C_s \approx C_0. \quad (3-140)$$

在上述情形下，电介质中消耗的功率的公式，在两种等效电路中均为：

$$P = U^2 \omega C \operatorname{tg} \delta. \quad (3-141)$$

式(141)的物理意义与上节所引式(3-133)是一致的。

从上面的讨论可知，在交流电压下使用的介质电容器和在直流电压下使用的介质电容器不同，当电介质具有较大介质损耗时，其组成的电容器的电容量将因选择不同的等效电路而有所不同，因此，它是一个完全有条件的量，相应的介电常数在交流电

压下也是一个有条件的量，但损耗角 $\delta$ 与复介电常数却是和电路的选择无关的。

利用等效电路可以研究存在松弛极化损耗的电介质的弛豫谱 (relaxation spectra)，即 $\epsilon'$ 与 $\epsilon''$ 与频率的关系。

计及 $\epsilon' = \frac{C}{C_0}$  (这里， $C_0$ 为真空电容器的电容量，或称几何电容量) 与  $\operatorname{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ ，由式 (3-139) 可以得到

$$R_p = \frac{1}{\omega \epsilon'' C_0}, \quad (3-142)$$

利用两个等效电路等值的条件——阻抗相等，则有

$$\frac{1 + i\omega C_s R_s}{i\omega C_s} = \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p}, \quad (3-143)$$

由上式实部给出

$$\frac{1}{\omega C_s R_s} = \omega C_p R_p, \quad (3-144)$$

由上式虚部给出

$$\omega C_s R_s + \omega C_p R_p = \omega C_s R_p. \quad (3-145)$$

利用式 (3-144) 和式 (3-145)，我们得到

$$R_p = \frac{1 + \omega^2 C_s^2 R_s^2}{\omega^2 C_s^2 R_s}. \quad (3-146)$$

由式 (3-142) 与式 (3-146) 相等可求出

$$\epsilon'' = \frac{\omega C_s^2 R_s}{C_0 (1 + (\omega C_s R_s)^2)}. \quad (3-147)$$

由式 (3-144) 得

$$R_p = \frac{1}{\omega^2 C_s C_p R_s}, \quad (3-148)$$

代入  $R_p$  和  $C_p$  后，便有

$$\frac{1}{\omega \epsilon'' C_0} = \frac{1}{\omega^2 C_s \epsilon' C_0 R_s},$$

即

$$\epsilon' = \frac{\epsilon''}{\omega C_s R_s}. \quad (3-149)$$

利用式 (3-147) 得到

$$\epsilon' = \frac{C_s}{C_0 (1 + (\omega C_s R_s)^2)}. \quad (3-150)$$

由式 (3-147) 和式 (3-150) 可见， $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均为频率的函数，其关系示于图 3-26。

作为例子，一种变压器油的弛豫谱示于图 3-27。从图中我们可以看到， $\epsilon_s = 5.9$ ,  $\epsilon_\infty = 2.9$ , 而  $\epsilon''$  在频率  $\omega$  处于  $10^8 \sim 10^9$  弧度/秒间出现最大值。显然，利用图中右上角所示计及松弛极化的电介质的等效电路，就可以算出  $C_p$ 、 $C_s$  以及  $R_s$  的具体数值。

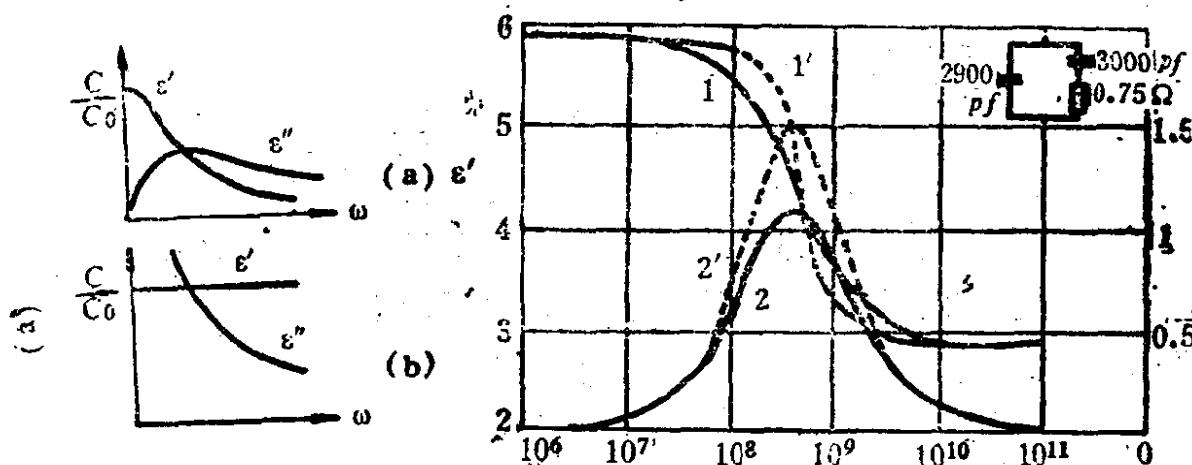


图 3-26 两种等效电路的  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  与频率的关系

- a) 串联电路；
- b) 并联电路

图 3-27 具有松弛极化机构的变压器油的弛豫谱

(1- $\epsilon'$  实验值; 1'- $\epsilon'$  计算值;  
2- $\epsilon''$  实验值; 2'- $\epsilon''$  计算值。)

## 第四章 介质极化与损耗 理论的应用

### 本章内容提要

本章按介质聚集状态（气体、液体、固体）分别应用第一章与第三章有关极化与损耗一般性理论，具体分析各自的极化特征，以及引出结合物质结构的实用公式，作为上面各章内容的继续与补充，同时也为工程应用提供了更实际的方法。重点在于了解固体介质，尤其是离子晶体介质和有机高分子介质的极化与损耗过程，并注意和实际工程应用的陶瓷材料以及聚合物材料的性质相联系。在分析极化过程中，围绕极化内电场的确定以及某些特殊的物质结构（如金红石、钙钛矿）的分析，引出了不少新的修正公式和比较成功的理论。

第一章和第三章对几种基本的极化形式以及介质损耗的基本理论进行了论述，目的是给出有关极化和损耗现象的一般规律和相应的定量表达式，但由于实际应用的材料种类繁多、各具特点，如何将已经给出的理论恰当地应用于具体的材料，是一个重要的课题。本章将联系具体材料对其中所发生的极化和损耗过程作进一步地分析，包括对某些基本理论的补充和修正。

### §4-1 气体电介质的极化和损耗

波捷尔和弗洛里赫曾经指出，洛仑兹场乃是电场按介质整个

体积的平均值，因此，当研究介质的极化时，只有在探讨极性气体在低气压下的极化或忽略了分子间相互作用的条件下才可以应用基于洛伦兹场引出的式(1-43)。因此，我们就限定在低气压下来研究气体的极化和介电常数。

若将气体盛入密封容器中，温度改变时，可保持朗杰万一德拜方程(式1-43)中的N值不变，但由于极性气体分子的转向极化率 $\alpha_e$ 与温度T成反比，故极性气体的介电常数将随温度上升而下降，而对于非极性气体来说，介电常数与温度几乎无关。图4-1给出了几种气体的( $\epsilon - 1$ )与 $1/T$ 的关系。由图看出， $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的( $\epsilon - 1$ )与 $1/T$ 的关系呈斜线，而 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CH}_4$ 的几乎为一水平线，于是很快即能判断前者为极性气体，后者属于非极性气体。

由于考虑在低气压下，气体的介电常数近似等于1(如压力很高，介电常数将比1大得多)，因此，式(1-43)可写成：

$$\epsilon - 1 = \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0} + \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-1)$$

应用式(4-1)计算的结果与图4-1所示实测结果完全一致。于是，在实际工程上就可以通过测量气体介电常数( $\epsilon - 1$ )与温度( $1/T$ )的关系来确定介质的微观参数——电子极化率和分子固有偶极矩。

从图中求出斜线的斜率  $\tan\beta = \frac{N\mu_e^2}{3\epsilon_0 k}$ ，就可进一步计算出固有偶极矩 $\mu_0$ ：

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{3\epsilon_0 k}{N} \tan\beta} ; \quad (4-2)$$

再将斜线外推到纵坐标，确定出在( $\epsilon - 1$ )轴(y轴)上的截距，设截距为b，式(4-1)可改写成为  $\epsilon - 1 = b + \tan\beta \frac{1}{T}$ ，(4-3)

于是，

$$b = \frac{N\alpha_e}{\epsilon_0},$$

或

$$\alpha_e = \frac{\epsilon_0 b}{N}. \quad (4-4)$$

表4-1列出了一些极性气体的 $\mu_0$ 值。

表4-1 极性气体的 $\mu_0$ 值

分子	$\mu_0$ (德拜单位)
NO	0.1
NO <sub>2</sub>	0.4
HCl	1.04
HBr	0.79
HI	0.38
H <sub>2</sub> O	1.84
H <sub>2</sub> S	0.93

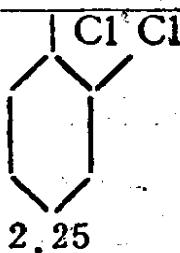
注：1德拜单位 =  $3.33 \times 10^{-30}$  库仑·米

第一章中已经论述，介质的极化与物质的分子结构密切有关。值得注意的是，研究分子的偶极矩对了解分子结构具有重要意义。一般地说，具有对称结构的气体介质，其分子固有偶极矩 $\mu_0$ 是等于零的，如图中所示CCl<sub>4</sub>，其分子偶极矩之所以等于零，并不是因为个别的CCl键的电矩等于零，而是因为各个电矩在分子中的对称排列使它们相互抵消为零。但是，化学式并不能作为判断分子对称性的依据，例如，CO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>虽没有偶极矩，但SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O却具有偶极矩，因为前者具有直线形结构，而后者则具有所谓“三角”结构(triangular structure)。推广来说，在确定分子偶极矩时，常需要应用矢量方法，因为偶极矩具有矢量性质，这一点在苯的同分异构体中表现得最为明显。

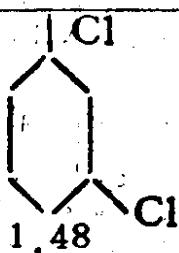
下面引入二氯苯的三种同分异构体作为例子(苯环是六边形结构)：

二氯苯

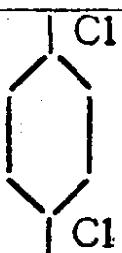
邻位



间位



对位



2.25

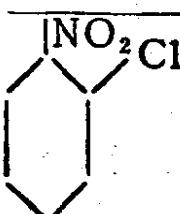
1.48

0 (德拜单位)

若在苯的衍生物中，以 $\text{NO}_2$ 代替其中的一个Cl原子，所得氯硝基苯的偶极矩，由威廉姆斯 (Williams) 得到的结果是：

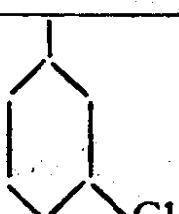
氯硝基苯

邻位



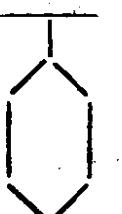
3.78

间位



3.18

对位



2.36 (德拜单位)

由上面的讨论可以得出这样的结论：对双原子分子，例如， $\text{CO}_2$ 分子不具有偶极矩，由此可推断，全部三个原子都位于一条直线上，而且碳原子处于两个氧原子中间。与此不同是， $\text{H}_2\text{O}$ 分子具有偶极矩，它证明了 $\text{H}_2\text{O}$ 是属于“三角的”分子。对于更复杂的物质，例如有机物，其偶极矩的大小，要计及分子结构或原子排列形成的偶极矩矢量性质，整个分子所具有的偶极矩是各基团原子形成偶极矩的矢量和。

非极性气体介电常数的温度系数的求取，可应用式(1-40)。

极性气体的介电常数的温度系数，可由式(1-43)改写为：

$$\left( \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = -\frac{N}{3\epsilon_0} \left( \frac{\mu^2}{3kT} \right),$$



于是当 $\epsilon$ 接近等于1时，极性气体介电常数的温度系数即为

$$\beta_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{d\epsilon}{dT} \Big|_{P=\text{const}} = -\frac{\epsilon-1}{T} - \frac{\epsilon-n^2}{T}. \quad (4-10)$$

温度系数的研究对电子设备中应用的空气电容器的参数稳定具有实际意义。

气体介质，不论是非极性的还是极性的气体介质，其损耗只具有电导性质，由其直流电导率 $\gamma$ 决定。介质损耗角正切为

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon} = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma}{f\epsilon}, \quad (4-11)$$

式中 $f$ 为电场频率。

估计一下在弱电场中空气的 $\operatorname{tg}\delta$ ：

由图2-4可见，在场强很弱( $E < 10$ 伏/米)时，电流与电压间关系

服从欧姆定律，此时电导率很小，对于空气，(在标准状况下)  
 $\gamma \approx 0.8 \times 10^{-17}$ 西/米。当频率 $f=50$ 赫时，

$$\operatorname{tg}\delta = 1.8 \times 10^{10} \frac{0.8 \times 10^{-17}}{50 \times 1.00025} = 2.88 \times 10^{-9}$$

当电场增大至 $10-10^6$ 伏/米的范围内，出现饱和电流，此时的介质损耗角正切 $\operatorname{tg}\delta$ 可由单位体积的有功功率( $p$ )与无功功率( $\epsilon_0\omega E^2$ )之比来决定，即

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{p}{\epsilon_0\omega E^2}, \quad (4-12)$$

单位体积的有功功率也就是气体的单位体积介质损耗，可由下式进行计算：

$$p = \frac{1}{T} \int_0^T \cdot \frac{4}{\pi} J_{sm} \sin \omega t E_m \sin \omega t dt$$

$$= \frac{4}{\pi T} J_{sm} E_m \int_0^T \sin^2 \omega t dt = \frac{4}{\pi} J_s E_m. \quad (4-13)$$

式中， $T$ 为交变电场周期； $J_s$ 为饱和电流密度有效值； $J_{sm}$ 与 $E_m$ 分别为饱和电流矩形波的幅值和电场强度的幅值。

将式(4-12)代入式(4-11)可得：

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{7.2}{\pi} \times 10^{10} J_s \frac{1}{fE}.$$

饱和电流值一般（极间距离为 $10^{-2}$ 米）为 $10^{-15}$ 安/米<sup>2</sup>量级，当以 $E = 10^5$ 伏/米， $f = 50$ 赫和 $J_s = 6 \times 10^{-15}$ 安/米<sup>2</sup>代入式(4-13)时，可算出 $\operatorname{tg} \delta \approx 3 \times 10^{-11}$ ，可见气体在工频下的介质损耗角正切值是很小的，因此，通常可以把电子设备中应用的气体（多般是空气和氮气）介质电容器看成是无损耗的“理想”电容器，常用于做标准电容器或可变电容器。

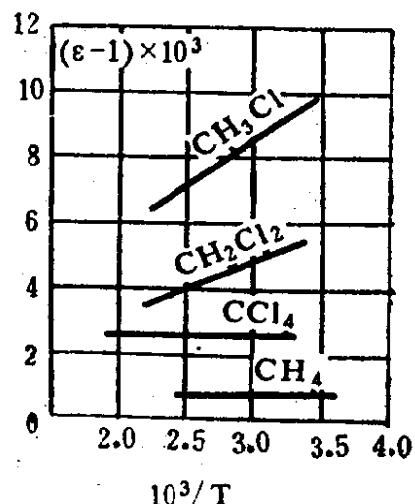


图4-1 几种气体的( $\epsilon - 1$ )与 $10^4/T$ 的关系

## §4-2 液体电介质的极化和损耗

### 4.2.1. 纯液体的极化

如果液体是非极性的，克一莫方程可用来计算介电常数。

如果液体是极性的，克一莫方程不再适用，应改用翁萨格方程（见式1-73）。

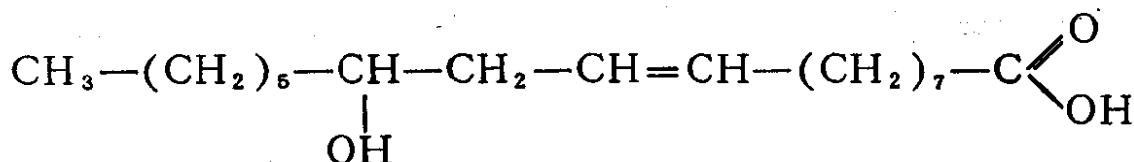
杰列欣 (C. Терещин) 曾经指出，液体极性程度的实验判据是介电常数。对于介电常数较小的液体介质，多般是非极性

的或弱极性的，如电容器工业上常用电容器油作为电容器的浸渍材料，其介电常数为2.1(20℃)，是一种非极性介质。其道理是明显的，因为对极化或介电常数的贡献只有电子式极化。用于电容器的液体浸渍材料还有有机硅油等，它们的性能见表4-2。

表4-2 液体浸渍料的主要性能

材料名称 性能	电容器油	蓖麻油	有机硅油	12烷基苯+ 硝化12烷基苯	聚异丁烯
介电常数	20℃ 2.1 90℃ 2.0	4.2-4.5	2.6	7	2.2-2.3
损耗角正切值 $\times 10^4$	20℃ 3 90℃ 20	60-100	1.5-2	100	4-8
体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	20℃ $5 \times 10^{14}$ 90℃ $>10^{13}$	$10^{10}-10^{12}$	$10^{15}$	$10^{11}-10^{12}$	$10^{15}-10^{16}$
耐压强度 千伏/毫米	$>200$	120-180	150-200	$\geq 200$	$\geq 200$

由表4-2可见，工程液体介质大多数是非极性的或弱极性的。但是在一定条件下（特别是在高频下），即使是弱的极性也对其性能有着很大的影响，例如使 $\tan \delta$ 增大，表中蓖麻油即是一例，它属于弱极性液体介质，其化学成分主要是80-85% 蓖麻酸( $C_{18}H_{34}O_3$ )的甘油脂，分子结构式为



由于分子中含有羟基(OH)，使其具有不对称结构，故呈弱极性。

电容器油与蓖麻油的 $\epsilon$ 、 $\tan \delta$ 与温度的关系分别示于图4-2(a)、4-2(b)。

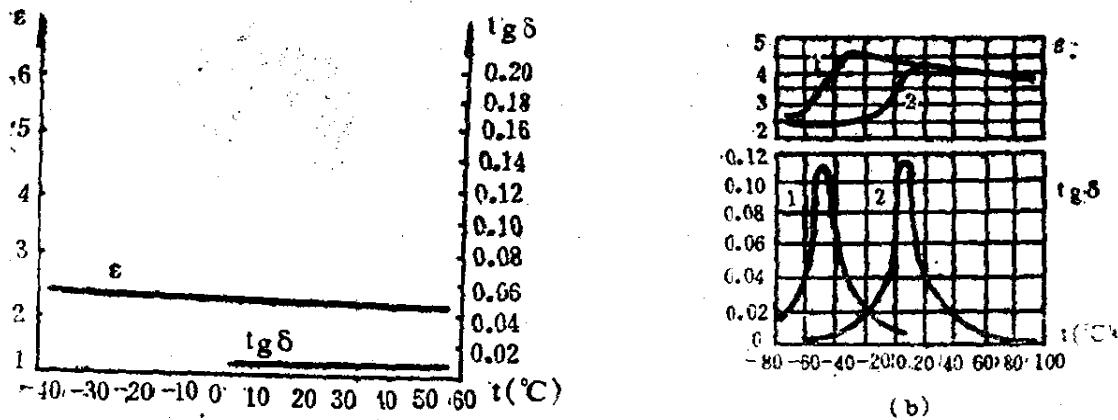


图4-2 电容器油和蓖麻油的 $\epsilon$ 、 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

(a)电容器油 (b)蓖麻油(1-50赫;2-1兆赫)

由图4-2可以看出，电容器油表现了中性介质典型的极化和损耗特性，而蓖麻油虽其极性较弱，但也表现出由德拜（在交流电场下）方程决定的介电常数 $\epsilon$ 与介质损耗角正切 $\text{tg}\delta$ 和温度的关系的变化特性（见式3-73,75），其原因就在于对极化的贡献除电子式极化外，还有转向极化，且在大多数情况下后者起着主要的作用。

值得注意的是，对于分子偶极矩小的弱极性液体（如表1-3中所列三氯甲烷、氯苯）从克一莫方程所计算出的 $\epsilon$ 值很接近于测量值，虽然这可以看成是可预料的结果，因为克一莫方程完全适用于非极性液体，而对于弱极性液体所给出的结果就必然与实验结果相差很少，但是，在弱极性液体情形下，从克一莫方程所得的 $\epsilon$ 与温度的关系却是完全不正确的，因此，仍应采用翁萨格公式：

$$\epsilon = \frac{N\mu_0^2}{9kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{2\epsilon_0} + \frac{1}{2} n^2 \left(1 + \frac{n^2}{\epsilon}\right).$$

对于极性液体来说，在分子偶极矩相同或相近时，分子量较小的液体具有较大的 $\epsilon$ 。例如，水的偶极矩( $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6.23 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ )比硝基苯的偶极矩( $\mu_{\text{OC}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 13.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ )小得

多，但水的介电常数却比硝基苯的大，这是由于两者的分子量相差很大因而 $\epsilon$ 相差很大的缘故（前者为18，后者为125）。又如氯苯（分子量：112.5，偶极矩 $5.2 \times 10^{-30} C \cdot m$ ）和丙醇（分子量：66，偶极矩 $5.53 \times 10^{-30} C \cdot m$ ），偶极矩大小比较接近，但分子量相差甚远，前者介电常数为10.3而后者却为22.2。这一有趣的规律通过表1-3可以得到证实。

极性液体偶极矩 $\mu_0$ 的确定，通常采用稀释溶液法。其原理是：德拜方程不适用于极性液体，但若将极性液体溶入中性液体之中以削弱其极性分子之间的作用，且随着稀释程度的增加，应用德拜方程即能逐步与实验结果相接近。当然，此时为两种液体的混合液体，极化的成分既有电子式也有偶极式，故有

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \left[ N_1 \alpha_{e1} + N_2 \left( \alpha_{e2} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \right], \quad (4-14)$$

当用克分子数来表示时，则有

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (N_1 + N_2) \left[ f_1 \alpha_{e1} + f_2 \left( \alpha_{e2} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \right]$$

式中， $N_1$ 、 $f_1$ 分别为非极性液体在混合溶液中单位体积内的分子数及克分子数， $f_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$ ； $N_2$ 、 $f_2$ 分别为极性液体在混合液液中单位体积内的分子数和克分子数（克分子浓度）， $f_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$ 。

设此时混合液体的平均克分子量由下式决定：

$$M = f_1 M_1 + f_2 M_2 = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{N_1 + N_2}$$

$$= \frac{N_0 (N_1 m_1 + N_2 m_2)}{N_1 + N_2} = \frac{N_0 \rho}{N_1 + N_2}, \quad (4-15)$$

式中， $N_0$ 为阿佛加德罗常数； $m_1$ 与 $m_2$ 分别为非极性与极性液体的分子量； $\rho$ 为溶液的密度。

将式(4-15)代入式(4-14)，得到混合溶液的克分子极化：

$$\begin{aligned} P_{12} &= \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \left[ f_1 \alpha_{e1} + f_2 \left( \alpha_{e2} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \right] \\ &= f_1 \left( \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \alpha_{e1} \right) + f_2 \left[ \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \left( \alpha_{e2} + \frac{\mu_0^2}{3kT} \right) \right] \\ &= f_1 P_1 + f_2 P_2 \end{aligned} \quad (4-16)$$

式中， $P_{12}$ 为混合溶液的克分子极化；

$P_1$ 为非极性液体的克分子极化，应与克分子折射度相等：

$$P_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1};$$

$P_2$ 为极性液体的克分子极化，

$$P_2 = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \alpha_{e2} + \frac{N_0 \mu_0^2}{9\epsilon_0 kT} = P_{2e} + P_{2\mu},$$

这里， $P_{2e}$ 为极性液体的克分子折射度，有

$$P_{2e} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{M_2}{\rho_2};$$

$P_{2\mu}$ 为极性液体中由转向极化决定的克分子极化。 $P_{2\mu} = \frac{N_0 \mu_0^2}{9\epsilon_0 kT}$ ，

由此可求出极性液体分子固有偶极矩 $\mu_0$ ：

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k T P_{2\mu}}{N_0}} \quad (4-17)$$

应用上式求取 $\mu_0$ 的准确度取决于稀释程度。

若已知 $P_{12} = F(f_2)$ ，利用式(4-16)便可决定 $P_2$ ：

$$P_2 = \frac{P_{12} - f_1 P_1}{f_2} \quad (4-18)$$

应用外插法将  $f_2$  外推到零 ( $f_2 \rightarrow 0$ )，则  $P_2 \rightarrow P_2^0$ ，而

$$P_2^0 = P_{2e} + P_{2\mu}^0, \quad P_{2\mu}^0 = P_2^0 - P_{2e}.$$

用  $P_{2\mu}^0$  代替式(4-17)中的  $P_{2\mu}$ ，该式中的其它参量如  $\epsilon_0$ ， $k$ ， $N_0$  均为已知常量，于是  $\mu_0$  仅决定于温度和浓度：

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{9\epsilon_0 k T (P_2^0 - P_{2e})}{N_0}}. \quad (4-19)$$

利用电桥测定  $\epsilon$ ，折光仪测量折射率  $n$ ，即可通过上述关系决定出  $\mu_0$  值。许多研究工作证实，当温度在一定范围内变动时， $(P_2 - P_{2e})T$  差不多维持恒定。克分子极化与浓度的关系见图 4-3。

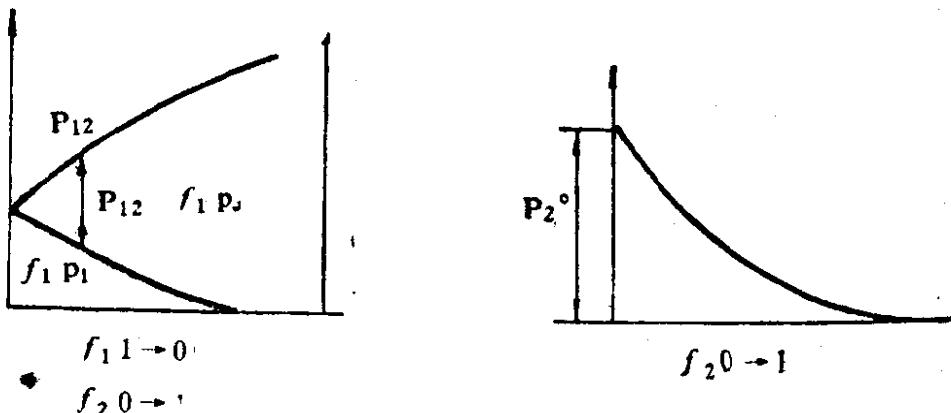


图 4-3 克分子极化与克分子浓度的关系

极性液体介电常数的温度系数，由翁萨格方程或柯克伍德公式均可作出粗略估计，如果不计及热膨胀，最后可得

$$\beta_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \approx -\frac{1}{T}, \quad (4-20)$$

由此可以看出，极性液体的介电常数的温度系数由式(4-20)能很容易地求出，只需要知道液体所处的平均温度  $T$ 。

非极性（包括弱极性）液体电介质的介电常数的温度系数与具体膨胀系数几乎有相同的数量级，约为 $10^{-3} \text{ 1}/\text{C}$ ，它比气体电介质介电常数的温度系数（约为 $10^{-5}-10^{-6} \text{ 1}/\text{C}$ ）高很多，而极性液体介质的介电常数的温度系数又比非极性液体的大4-6倍。因此，一般情况下，极性液体是不宜于作介质使用的。

#### 4.2.2. 混合液体的极化

克一莫方程适用于非极性液体，因此若有m种非极性液体混合时，其介电常数的决定可以将克一莫方程推广应用而得到

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_0}{3\epsilon_0} \sum_1^m f_i \alpha_{ie}, \quad (4-21)$$

式中 $f_i$ 为第*i*种非极性液体的克分子浓度， $N_0$ 为阿佛加德罗常数， $\alpha_{ie}$ 为第*i*种非极性液体的电子极化率。

若混合液体的各组成成分均为极性液体，则和纯极性液体的极化研究一样，尚得不出有实际意义的结果。

如果以非极性液体为溶液，极性液体为溶质组成混合溶液，情况也将不象非极性液体组成混合液体时那么简单，经过仔细考察，所有溶于非极性溶剂中的极性液体分成了三类：

第一类为弱缔合的（即其中分子没有形成络合物的趋势）液体。这类液体会有强极性分子或强极性基（例如卤苯），但醇、酸、某些酮、胺和氰化物不在其内。这类液体在极化方面的特点是：浓度增大时克分子极化均匀减小，且其大小与非极性溶剂的种类和温度无关，因此，在温度不同、溶剂不同而浓度恒定时，由式（4-19）算出的分子偶极矩 $\mu_0$ 具有恒定值。

第二类为包括卤代乙烷、二氯代乙烷、二氯代二甲苯等类型的缔合液体。这类极性液体由式（4-19）算出的 $\mu_0$ 值与温度有关。

第三类包括醇、酮、水等强缔合的强极性液体，这类液体的

$P_2$ 值与非极性溶剂的种类有很大关系。这类液体的情况最为复杂，当溶液浓度变动时，分子有可能合并成新组一络合物，它们对克分子极化的影响很大，如何从定量方面推导出极化公式至今尚未完全解决。

对于溶于非极性溶剂（稀释度很大）的第一类极性液体的转向极化贡献的克分子极化，适用于如下的经验公式：

$$P_2 = -\frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \frac{\mu_0^2}{3kT + AN\mu_0^2}, \quad (4-22)$$

式中，N为溶液中1立方厘米体积中的分子数， $N_0$ 为阿佛加德罗数。A是常数，对于纯净极性液体约等于  $(1.2-1.5) \frac{1}{3\epsilon_0}$ 。其值对第一类极性液体来说是一个定值，且在很大的浓度范围内与溶剂的性质无关。

由式(4-22)可见，极性液体的克分子极化 $P_2$ 是与浓度N成反比的，即随浓度的增大， $P_2$ 是减小的。

对于第二类与第三类极性液体组成的混合溶液，一般只能通过实测方法来决定其溶液的介电常数及其与温度的关系，如欲确定极性分子偶极矩 $\mu_0$ ，可近似地采用前面所介绍的稀释溶液法。

#### 4.2.3. 液体介质损耗

非极性液体以及弱极性液体的极化主要由电子位移极化决定，后者虽有偶极转向极化成分但影响甚微，加之其偶极松弛时间 $\tau$ 很小，在工频等较低频率下，极化能及时建立。因此，这两类液体的介质损耗主要来源于电导损耗，在较低频率范围内， $\tan\delta$ 与电导率 $\gamma$ 成反比：

$$\tan\delta = \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon} = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma}{f\epsilon}, \quad (4-23)$$

式中， $f$ 为交变电场频率。

让我们估计一下 $\operatorname{tg}\delta$ 的量级。设 $f=50$ 赫， $\epsilon \approx 2$ 。两类液体的 $\gamma$ 值一般均很小，在室温下约为 $10^{-12}$ 西/米。当将这些数据代入(4-23)时即得

$$\operatorname{tg}\delta = 1.8 \times 10^{10} \frac{10^{-12}}{50 \times 2} = 1.8 \times 10^{-4}.$$

这个值与实验相符。

非极性液体的 $\operatorname{tg}\delta$ 与温度的关系服从于电导率 $\gamma$ 与温度的关系：

$$\operatorname{tg}\delta = \operatorname{tg}\delta_0 e^{a(t-t_0)}, \quad (4-24)$$

单位体积介质损耗

$$w = \gamma_0 E^2 e^{a(t-t_0)}, \quad (4-25)$$

式中， $a$ 为温度指数。 $\operatorname{tg}\delta_0 = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma_0}{f\epsilon}$ ，为 $t=0^\circ\text{C}$ 时的介质损耗角正切。

例如，对变压器油的测试结果表明，上面给出的定量表达式所反映的温度关系及与频率的关系是符合实验得出的规律的。若在 $\operatorname{tg}\delta$ 与温度、频率的关系上出现与上述规律相差别的现象，多般是含杂引起的。

极性液体的介质损耗完全可以应用基于吸收电流引出的德拜理论所给出的关系式来分析。见式(3-75)。但是，德拜理论并未给出介质损耗随温度与频率变化的具体的物理解释。

下面我们就以下问题——为什么当极性分子在能跟得上电场发生转向时 $\epsilon$ 最大而损耗最小？为什么当极化明显滞后于电场时则产生最大的介质损耗？有人利用极性分子的“加热”和“冷却”过程的分析，有助于建立有关介质损耗的物理概念。

正如第一章中已经指出，驱使极性分子发生转向的因素是热运动，促进极性分子的偶极矩沿电场方向排列的因素是电场(力)

作用。因此，决定极化建立速度的松弛时间 $\tau$ 与温度有关而与电场强度无关（在电场不很强时）。极性分子处在电场中作旋转运动要受到电场的作用，当极性分子旋转的方向是趋于沿电场方向的，则该分子的平均热动能增大，即有一部分电场能转化为分子的动能，这时的分子受到“加热”，相反的情况分子将受到“冷却”，即分子部分动能转还给电场。

先分析极化来得及在外施交变电场半周期内建立的情形。此时相应于电场频率很低，即  $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ 。由于极化能及时建立，介质极化强度P与电场E同相位，如图4-4a所示。在E为正且正向上升的时间间隔（即第1个1/4周期）内，由于P也是上升的，即说明此时间偶极分子转向与E同方向的数目，比转到与E相反的方向的数目要多，故极性分子受到电场“加热”的数目多于“冷却”的数目，综合结果仍然是处于“加热”状态。

而在E为正但开始下降的第2个1/4周期内，由于P是减小的，意味着转向与E方向相反的极性分子数比与E同向的多，分子总的是受到“冷却”。

因此，在半周期内，极性分子于第1个1/4周期内由于电场作功而得到的热能，却在第2个1/4周期内用于反抗电场作功耗损了，总的效果是这第一个半周期内“加热”与“冷却”相互抵消。第二个半周期内发生的过程可采用同样的方法分析，结果仍旧是：“加热”与“冷却”相互抵消。因此，在第一个半周期内，不存在介质内分子将从电场获得的能量转化为热能而使介质发热的现象，故不引起介质损耗。第二个半周期的情况与结果与第一个半周期类似，唯一的差别，仅在于电场方向改变了 $180^\circ$ 。

再讨论极化来不及在半周期内完全建立的情形。此时相应于电场频率不断增强，以致达到外施电场周期可与极化松弛时间相比较，显然，此时的P与E已不再是同相位了，且P滞后于E，亦

即在电场达到最大值时，转向极化强度P还来不及达到其最大值，如图4-4b所示。于是，在E经过最大值后极化还继续增长，而在电场下降部分P才达到其最大值。

由图4-4b可见，P增大的时间被延到E上升的区间以后（滞后角为 $\theta$ ），这样就扩大了极性分子的加热区(1)，而缩短了分子的冷却区(2)。(3)与(4)与(1)、(2)类似。于是，在第一个半周期内，P增大的时间大于其减小的时间，而P在电场方向的增大，表示介质分子被加热，即把电场能量转化为分子热动能，P的减小发生在电场尚未改变方向时，这是极性分子反电场方向转向而被“冷却”。在此情况下电场E比极化强度P先达到零，然后电场改变方向，P继续减小，滞后达到零，这些来不及反转向的极性分子，虽然在电场的正方向，但非“冷却”，而是与其它大多数极性分子反转向于电场反方向一样，因电场作功而加热，这样一来，在这一符号的极化开始减小前的全部时间内，当电场方向不变时，发生“加热”。由此可见，加热大于冷却。在一个周期内，冷却只发生在时间 $\Delta t$ 内，在所有其余时间内，发生加热。总的热平衡不等于零，即加热与冷却不能相互抵消，于是一部分电能不可逆地变成热能，即产生介质损耗。这样的过程分析，说明了为什么极化滞后电场发展会引起介质损耗的原因。

当电场频率再增高，即  $\omega \gg \frac{1}{\tau}$  时，偶极极化强度P相对于电场E有更大的滞后性，加热比冷却大得更多，介质损耗自然会更大。

在偶极极化强度P滞后于电场E的相角 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 的情况下，介质损耗达到最大值，见图4-5。这时极性分子只转向电场方向，不断因电场作功而获得附加动能，亦即在整个周期内，极性分子

均处于加热状态，而被冷却的时间  $\Delta t = 0$ 。

频率进一步增高时，介质损耗不再增大，因为此时电场方向变化得如此之快，以致使极性分子的转向极化几乎完全来不及发展。在每一个半周期内，极性分子只是开始时在电场方向转向，勉强获得不大的附加动能。但是1秒内电场方向变换数很大，使1秒内发出足够多的热量。

应当指出的是，转向极化与电场  $E$  之间的相角差不等于介质损耗角。介质损耗角可解释成全部极化与电场间的相角差，即不仅决定于转向极化的建立，并且还决定于其它过程，如电子式极化。

有了上述偶极介质损耗与频率关系的物理解释，就不难理解  $\epsilon$  和  $\operatorname{tg}\delta$  与频率的关系：

当频率较低时，极化来得及建立， $\epsilon$  很大，与频率关系很小；当电场角频率  $\omega$  可与  $\frac{1}{\tau}$  相比较时，即转向极化与电场的相角差可以被觉察时， $\epsilon$  开始随频率的增高而减小。最后，在高频时，转向极化来不及在外电场半周期内有什么发展，介电常数接近定值  $\epsilon_\infty = n^2$ 。

对  $\operatorname{tg}\delta$  与频率的关系亦可作出合理的物理解释：在低频区，转向极化与电场差不多是同相位地变化，极性分子的加热与冷却处于热平衡状态，偶极极化损耗几乎没有，而电导损耗 ( $\gamma E_{\text{有效}}^2$ )

与频率无关。因此频率增高时， $\operatorname{tg}\delta$  减小 ( $\operatorname{tg}\delta = \frac{w}{\omega \epsilon_0 \epsilon E_{\text{有效}}^2}$ )。

偶极损耗在  $\omega\tau \approx 1$  时， $w$  随频率增大，而  $\epsilon$  则随频率减小，因此  $\operatorname{tg}\delta$  随频率剧增，频率再高时，偶极损耗接近最大值，因此  $\operatorname{tg}\delta$  又开始随频率增高而减小， $\operatorname{tg}\delta$  确实应经过最大值。



由电子式极化所贡献，它们的介电常数由折射率n的平方来决定，即

$$\epsilon = n^2,$$

在从工频到光频的甚广的频率范围内，介电常数的大小几乎与频率无关，以上规律均为实验所证实，例如，由实验测出以下数据，见表4-3。

表4-3 几种非极性固体介质的介电常数和光折射率

介质	$\epsilon$	n	$n^2$
石 蜡	2.0-2.2	—	—
聚苯乙烯	2.5-2.9	1.55	2.4
硫	3.8-4.1	1.92	3.85
聚四氟乙烯	2.0	1.37	1.88

由表可见，对于非极性介质，其介电常数 $\epsilon$ 用光折射率n的平方代之不会引起多大误差。折射率n可用折光仪或其它光学方法能够方便地测出。

假定介质的 $\epsilon$ 为已知，要通过公式求取组成该介质的原子或分子的电子极化率 $\alpha_i$ 也是很容易的，因为在光学频段中Clausius-Mossotti方程约化为

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i, \quad (4-26)$$

Clausius-Mossotti方程与式(4-26)是一样的，但是，由于折射率几乎都是在光频范围测量的，所以在式(4-26)中只有电子式极化。

Clausius-Mossotti方程(见式1-35)，尤其是Lorentz-Lorenz方程(见式4-26)，作为近似式，被用于任意分子式的多原子分子构成的物质的情况，而且，当该物质的 $\epsilon$ 和折射率n值愈小，则应用上述公式带来的误差就愈小。

应当指出，劳伦兹—劳伦茨公式在研究有机化合物的介电性能方面应用最广，而且常常在其公式中引入阿佛加德罗常数N。用“克分子折射度”来表示物质的介电性能与微观极化参数 $\alpha_e$ 的联系：

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_0 \alpha_e, \quad (4-27)$$

这里的R又被称为物质的摩尔折射度或摩尔极化率(molar polarizability)。

在有机化学中已经指出，有机低分子和高分子折射度R为分子中个别原子摩尔折射度r的算术和：

$$R = \sum_i r_i, \quad (4-28)$$

因此，只要已知分子中各原子的摩尔折射度，就可以很方便地计算出该种材料的摩尔折射度以及高频介电常数。表4-4列出了有机材料中一些主要原子的摩尔折射度的数值。

下面我们利用劳伦兹—劳伦茨公式来计算正庚醇 $CH_3(CH_2)_6OH$ 的光频介电常数。

由表4-4查出有关数值，求和：

原子数	$\Sigma r$	$\Sigma m$
7C	$7 \times 2.418 = 16.926$	$7 \times 12.01 = 84.07$
16H	$16 \times 1.100 = 17.600$	$10 \times 1.008 = 10.08$
O(羟基中)	$1 \times 1.525 = 1.525$	$1 \times 16 = 16.00$
$CH_3(CH_2)_6OH$	$R = 36.051$	$M = 110.15$

由有机化学书中查得正庚醇的密度为0.822克/厘米<sup>3</sup>，因此，由式(4-27)有

$$R = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \frac{M}{\rho}$$

表4-4 原子的摩尔折射度

原子	摩尔折射度 (cm <sup>3</sup> )	备注	原子	摩尔折射度 (cm <sup>3</sup> )	备注
C	2.418		I		
H	1.100		S		
O	1.525	羟基中	N	2.322	一元胺中
	1.640	酮基中		2.499	二元胺中
	1.643	酰基中		2.840	三元胺中
	2.211	羰基中		3.118	腈基中
F	0.950	CF中	双键	1.733	C=C中
	1.100	CF中	三键	2.398	C≡C中
Cl	5.896		三节环	0.71	
Br	8.865		四节环	0.48	

$$\text{代入数据: } 36.051 = \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2}, \quad \frac{110.15}{0.822}.$$

$$\text{算出 } \epsilon_{\infty} = 2.03.$$

而其折射率平方 ( $n^2$ ) 也刚好为 2.03 (测量值)。 $\epsilon_{\infty}$  值通过微波测量为 2.35，经比较可见，利用加和法则来计算有机化合物和聚合物的  $\epsilon_{\infty}$  (或  $n^2$ ) 是十分准确的。

摩尔折射度的加和性可以从图4-6中各种类型的聚乙烯与环烷烃的  $\epsilon_{\infty}$  与密度  $\rho$  的关系中得到证实。由于这些材料的 R/M 比值为常数，故  $\epsilon_{\infty}$  与  $\rho$  成线性关系。

摩尔的加和性基于这样的物理概念，即键型相同的原子在不同的分子中具有相同的电子云分布，故它们在电场作用下所发生

的电子云畸变也应该是相同的。即它们对极化所作的贡献是相同的。同时在同一分子中各原子电子云变形所导致的总效应该应该是各原子贡献的加和。不过，若键型不同，电子云的分布亦就不同，因此，当按原子进行摩尔加和时还需要计及一些结构因素的影响；或者采用在指定键型下原子的摩尔折射值。由于这种原因，在许多场合下用键的折射度进行加和更为方便，例如

$$R(C_2H_6) = 6R(C-H) + R(C-C)$$

表4-5列出了低分子化合物和聚合物中主要键的摩尔折射值。实际上键的折射度与原子的折射度是一致的，它们之间的关系为：

$$C-H = \frac{1}{4}C + H \quad C>O = \frac{1}{2}C + O \text{ (醚基中)}$$

$$C-C = \frac{1}{2}C \quad C=O = \frac{1}{2}C + O \text{ (羰基中)}$$

$$C=C=C + \text{双键} \quad C-X = \frac{1}{4}C + X$$

$$C\equiv C = \frac{3}{2}C + \text{叁键} \quad Si-Cl = \frac{1}{4}Si + Cl$$

$$C-OH = \frac{1}{4}C + O + H \quad S-F = \frac{1}{6}S + F$$

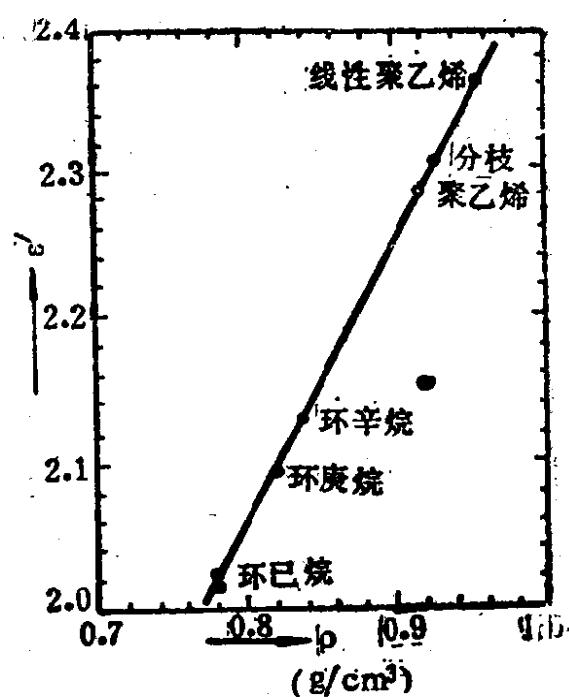
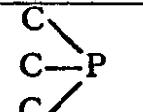
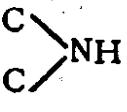
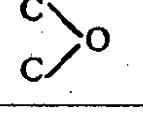
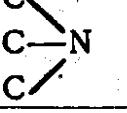
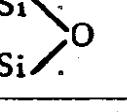
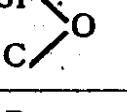
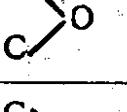
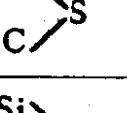
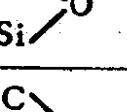
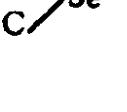


图4-6 聚乙烯和环烷烃的 $\epsilon_{\infty}$ 与 $\rho$ 的关系

用这些关系很容易验证  $R(C_2H_6) = 6R(C-H) + R(C-C)$ 。

表4-5 键的摩克折射

键	摩尔折射	键	摩尔折射	键	摩尔折射
H—H	2.08	Si—H	3.20	Se—F	2.35
C—H (烷烃中)	1.70		11.28	Te—F	2.47
C—C	1.21	H <sub>2</sub> O	3.76	B—Cl	6.09
C=C	4.15	H <sub>2</sub> S	9.57	B—Br	9.98
C≡C	6.03	C—OH	3.23	NH <sub>3</sub>	5.63
C—O	1.42	Si—OH	4	PH <sub>3</sub>	11.9
C=O	3.42	C—SH	9.40	C—NH <sub>2</sub>	5.13
C=S	10.61	C—SeH	12.34		4.81
C—F	1.83		2.85		4.65
C—Cl	6.57	Si—Si	5.56		3.50
C—Br	9.47	Si—F	1.50		3.26
C—I	14.51	Si—Cl	7.18		3.29
C—Si (烷烃中)	2.50	Si—Br	10.20		9.18
C—Si (芳香族中)	2.56	Ti—Cl	9.50		12.5
C—Zn	4.7	Sn—Cl	8.8		11.96

续表

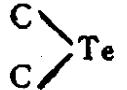
C-Sn	4.0	N-H	1.87		17.45
C-Hg	6.9	O-H	1.88		
C-Pb	5.0	S-F	1.95		

表4-6列举了以常见的聚合物为例所给出的有关摩尔折射度以及 $\epsilon_{\infty}$ 的计算值。

表4-6 常见聚合物的摩克折射

聚合物名称	链节的分子数	密度(g/cm <sup>3</sup> )	折射率(n)	折射度R(cm <sup>3</sup> )		$\epsilon_{\infty}$	
				计算值	实验值	计算值	实验值
聚乙烯	28	0.95	1.52	8.00	8.95	2.12	2.31
聚异丁烯	56	0.95	1.51	17.2	17.60	2.23	2.29
聚苯乙烯	104	1.05	1.55	32.05	31.80	2.44	2.50
聚氯乙烯	62	1.38	1.58	12.87	15.00	2.22	2.50
聚偏氯乙烯	96	1.0	1.56	17.74	31.10	1.68	2.43
聚乙烯醇	44	1.0	1.46	9.65	12.05	1.84	2.13
聚醋酸乙烯脂	86	1.19	1.54	17.52	22.75	1.95	2.38
涤纶	220	1.20	1.55	35.43	58.00	1.71	2.39
酚醛树脂	119	1.20	1.48	44.30	28.50	3.46	2.22
丁二烯橡胶	54	1.40	1.51	16.75	11.50	3.31	2.29
氯丁二烯橡胶	88	1.60	1.55	17.47	17.50	2.39	2.39

分析表中数值可以知道，对大部分有机高分子材料来说，根据摩尔折射度利用式(4-27)计算出的 $\epsilon_{\infty}$ 与实验值相当一致。

非极性固体介质的介电常数的温度系数 $\beta$ 可由克一莫方程求得，有

$$\beta_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{3\epsilon_0} \beta_v.$$

式中,  $\beta_v$  为介质体膨胀系数。

对于一般固体电介质,  $\beta_v = 3\beta_l$ ,  $\beta_l$  为线膨胀系数, 于是

$$\beta_{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = -\frac{(\epsilon-1)(\epsilon+2)}{\epsilon_0} \beta_l. \quad (4-29)$$

非极性固体介质的介电常数与线膨胀系数以及  $\beta_v$  值, 见表 4-7。

**表4-7 常见非极性固体介质的介电常数与线膨胀系数**

介质名称	化学式	折射率平方 (n <sup>2</sup> )	介电常数 ( $\epsilon$ )	线膨胀系数 ( $\beta_l \times 10^4 / ^\circ C$ )	$\beta_v$ ( $\times 10^4 / ^\circ C$ )
金刚石	C <sub>z</sub>	5.7	5.7	—	—
苯		2.5	2.5	—	—
聚乙烯		2.4	2.3-2.4	1-5	2-13
聚四氟乙烯	(CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	2.1	1.9-2.2	4-5	8.5-11
聚苯乙烯	(CH <sub>2</sub> -CH) <sub>n</sub>   CH <sub>3</sub>	2.3-2.5	2.5-2.6	1	2.5

由表 4-7 可以看出, 所列非极性固体介质的介电常数  $\epsilon$  处在 1.9—5.7 的范围内, 利用式 (4-29) 可估计出介电常数的温度系数约在  $(2-3)\beta_l$  的范围。若计及表中所列  $\beta_l$  的量级, 则可知非极性固体介质的介电常数的温度系数是很小的, 大约是温度每升高 100°C, 其介电常数变化百分之几。

非极性固体介质的介电常数随温度的变化, 主要是受到温度变化时介质密度或单位体积中的分子数发生变化所致, 其间变化关系一般是比较平缓的, 但是, 如果在某个温度下密度或膨胀系数值发生突变时, 那么,  $\epsilon$  随温度的变化亦应在相应温度下发生

突变，如聚四氟乙烯在20—30℃时 $\epsilon$ 随温度t变化的曲线就发现有突然转折。

非极性有机介质的介质损耗一般很小，其 $\text{tg}\delta$ 的计算公式同于式(4-11)，即

$$\text{tg}\delta = 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma}{f\epsilon}, \quad (4-30)$$

其中 $\gamma$ 值对于非极性介质来说是很小的，如聚苯乙烯，在室温下 $\gamma$ 约为 $10^{-14}$ 西/米， $\epsilon$ 为2.5，于是在工频( $f=50$ 赫)下， $\text{tg}\delta$ 约为 $10^{-6}$ 量级。如果频率提高，则按式(4-30) $\text{tg}\delta$ 还应更小，但实测结果表明聚苯乙烯的 $\text{tg}\delta$ 值，不论在工频下还是在高频下均为 $(2-3) \times 10^{-4}$ ，而且在软化温度以下， $\text{tg}\delta$ 与温度关系不大。这些实验结果均与非极性介质损耗本应由电导损耗决定的性质不相吻合，其差别的原因只能解释为其中除了电导损耗机制外，还可能存在别的附加损耗所致。

不含氧化物的石蜡也属于这类介质，石蜡的 $\text{tg}\delta$ 与 $f$ 的关系以及 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系见图4-7和图4-8，同一图中还画出了地腊的相应特性。由图所显示的特性与电导损耗决定的变化规律是有差别的。考虑到在这类介质中并没有极性基团，那么附加损耗可能是什么引起的呢？据分析石蜡中含有少量杂质或氧化物会在其中

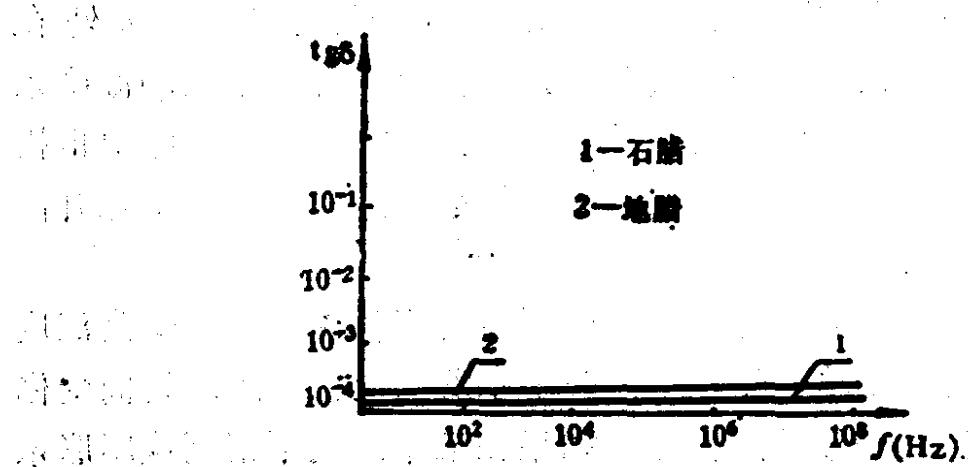


图4-7 石蜡、地腊的 $\text{tg}\delta$ 与频率的关系

形成极性基，由于这样形成的极性基的影响，可能是改变这类介质损耗性质的原因。

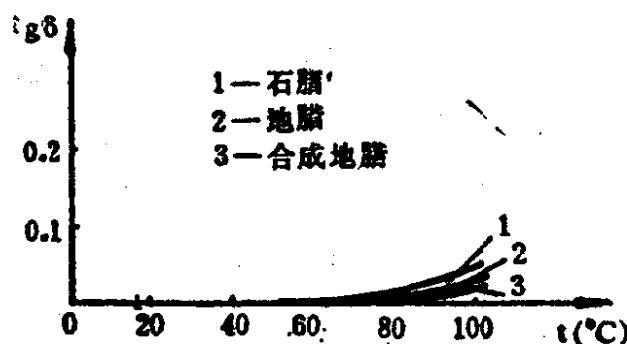


图4-8 石腊、地腊的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

表4-8中列举了不含极性分子的聚乙烯和聚异丁烯、聚苯乙烯的 $\text{tg}\delta$ 值。

表4-8 非极性聚合物的 $\text{tg}\delta$ 值

聚合物	频率(Hz)					
	60	$10^3$	$4 \times 10^5$	$10^6$	$2 \times 10^7$	$10^9$
聚乙烯	2-5	2-5	—	2-5	—	—
聚异丁烯	3-5	3-5	—	3-5	4-6	4-6
聚苯乙烯	2	1.5	2.2	1.6	2.8	2.8

由表可见，这些非极性固体介质的 $\text{tg}\delta$ ，在从60赫到 $10^9$ 赫的高频范围内变化极小，在高频时的介质损耗值亦很小，故极为适合作为高频绝缘材料。

## 2 极性固体介质的极化与损耗

极性固体电介质的极化机理要比非极性的复杂得多，其原因除了电子式极化和偶极转向极化都对极化有所贡献外，还在于组成介质的极性分子之间的相互作用具有长程性质，因此，在作精

确定量计算内电场时遇到了很大的困难，这就影响到介电常数的确定。在多数情况下，一般只能对实际的极性固体电介质作实验研究。

有一类极性固体电介质，如硝基甲烷、氯乙醇以及硫化氢等，在它们从液态过渡到固态时，介电常数与温度的关系上可能发生突跃性变化，图4-9示出硝基甲烷的 $\epsilon$ 与温度的关系。

由图可见，硝基甲烷当温度从低温升到其熔点（-30℃左右）时， $\epsilon$ 剧增，显然，这是因为在固态时，极性分子不能自由转动，象是被“冻结”一样，故转向极化对 $\epsilon$ 的贡献甚微，此时 $\epsilon$ 值很小；但当达到介质从固态转变为液态的温度时，极性分子被“解冻”，此时介质内的极性分子也才有可能转向于同外电场平行，而使 $\epsilon$ 值显著增加，其后随着温度的继续升高，分子的无序的热运动又妨碍着极性分子沿电场方向的定向，导致 $\epsilon$ 值逐步减小。这一类极性分子构成的晶体，虽然具有偶极转向极化的贡献使 $\epsilon$ 值较大，但 $\epsilon$ 对温度的稳定性相当差，加之偶极损耗较大，物、化性能不佳，因此在实际上是很少被用作介质使用的。

让我们转向讨论另一类具有较大使用价值的极性高分子聚合物的极化与损耗性能。

虽然Debye、Onseger和Kirkwood等对极性介质中有效电场进行了深入地研究，并从不同的假设出发，得出了决定介电常数的公式，但这些公式即使是对极性液体也不是很成功的，若试图将这些公式应用于极性固体介质，包括极性高分子介质在内以求取介电常数，实际上并无多大意义。重要的是要探讨极性高分子聚合物的极化与损耗的实验规律与其分子结构间的联系，以达

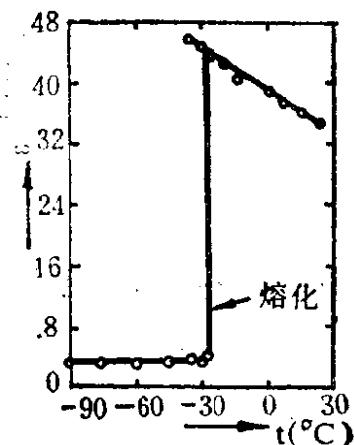


图4-9 硝基甲烷的 $\epsilon$ 与温度的关系

到适当选用材料以及为合成能满足要求的聚合物性能指明方向的目的。

聚合物的弛豫极化与其分子热运动有着密切的联系，从大分子的结构特点出发，作为一级近似来看，大分子的各个部分包括基团、侧链和长短不同的链段等，在某种程度上可以看成是彼此独立的运动单元。从这一观点出发，可以把聚合物的弥散现象看成是和大分子中上述各种运动单元的结构和分子量相近的低分子物在电场下显示的性质。如酚和醛缩聚前后 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系大体相同（见图4-10），所不同的只是缩聚成树脂（酚醛树脂—电子元件的重要包封材料）后的 $\text{tg}\delta$ 的极值温度 $t_m$ 移向了高温，极值本身也略有减小。这些实验事实说明，酚和醛缩聚前后在电场作用下的行为的确存在着某种共性，支持了上述观点的成立，但同时又由于缩聚后，分子内部的极性基团与链段的运动受到了分子链中相邻部分与周围邻近链节的牵制，使得弛豫运动的活化能提高，弛豫时间 $\tau$ 增长 ( $\tau = \frac{1}{2v} e^{U/kT}$ )，从而导致 $t_m$ （或 $T_m$ ）上升。此外，缩聚后，能够参与弛豫运动的极性基团和链段必然比单体少，这就是 $\text{tg}\delta$ 极值下降的缘故。

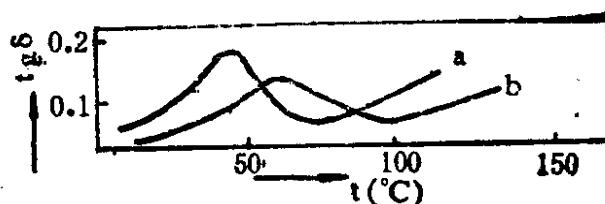


图4-10 酚和醛缩聚前后 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系  
a)缩聚前 b)缩聚后

在测量聚合物的介电行为时发现了一个有趣的事，即在 $\epsilon$ 或 $\text{tg}\delta$ 的温度关系中出现多个峰（peaks），这一事实说明在高聚物中存在着多个松弛机构，为了便于识别和对比各种聚合物的弥散过程，按照一般的习惯，将从高温到低温顺次称为 $\alpha$ 弥散、 $\beta$

弥散、 $\gamma$ 弥散，甚至于还可能有第四个称为 $\delta$ 弥散，如图4-11所示。换句说话， $\alpha$ 弥散是相应于弛豫时间最长的弥散过程，其位于温度谱的高端或频率谱的低端， $\beta$ 、 $\gamma$ 等以此类推。

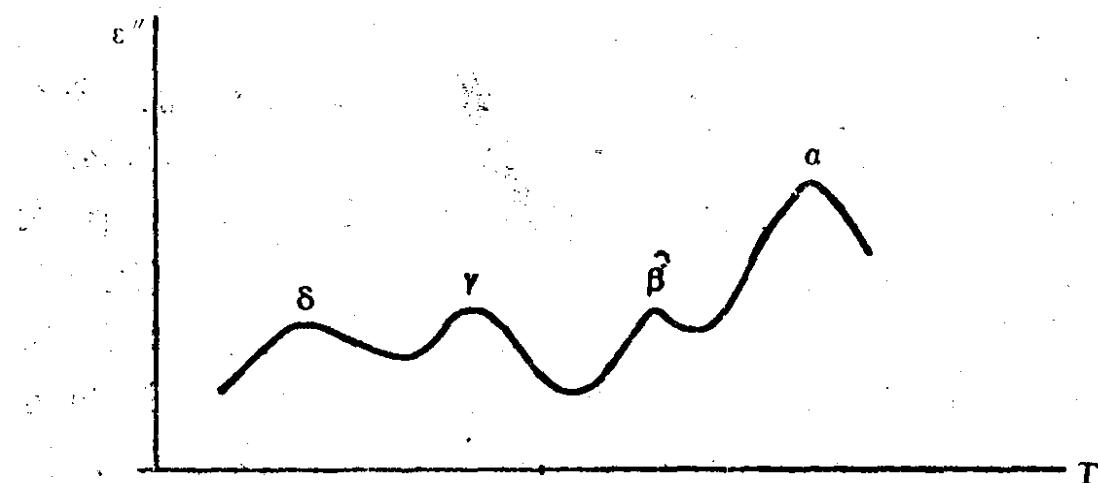


图4-11 聚合物的多级弥散

多级弥散过程的标定，通常是按材料温度谱中 $\text{tg}\delta$ 出现极值的温度 $T_m$ 来区分的，因为测量材料介电性能的温度谱较之频率谱来得方便，但是，当温度在很大范围内变动，材料的聚集态以及其中分子的运动状态将有复杂的变化，这样就使聚合物材料介电性能的温度谱与频率谱不一定都是一一对应的关系。但就研究某一弥散细节来说，测量并分析频率谱特性会更有用、更准确一些。

在结晶型聚合物中，晶型与无定形（crystalline and amorphous）可能同时存在，这时对其中发生的弥散过程的物理解释可能会更复杂一些。不过，高温下的弥散仍旧称为 $\alpha$ 弥散，这种弥散是和结晶区内聚合物分子极性基团或链段的振动有关的弛豫运动。而在较低温度下的 $\beta$ 和 $\gamma$ 弥散则主要决定于无定形区域中分子的弛豫运动，且前者常是和无定形区域中分子主链上大链段的受阻旋转有联系，因而与玻化转变有联系，而后者则

往往是由主链或侧链中小链段的弛豫运动引起。

对于晶态部分，随着温度的升高，聚合物的结晶度下降。极性分子高弹态极化效应将逐步增强，介电常数随温度上升而上升，在玻化温度 $T_g$ 附近，介电常数有显著的增加，温度进一步提高，由于分子无序的热运动的阻碍，使分子定向困难，介电常数又开始随温度上升而下降，因此，在介电常数与温度的关系曲线上出现峰值，其典型曲线如图4-12所示。由弛豫极化贡献的介电常数与聚合物的结晶度的关系见图4-13所示（对于聚对苯二甲酸乙二醇酯，即涤纶）。

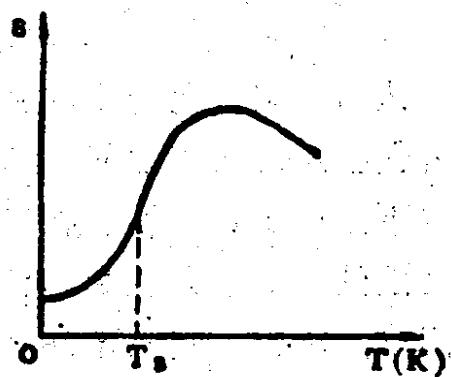


图4-12 极性高分子聚合物介电常数与温度的关系

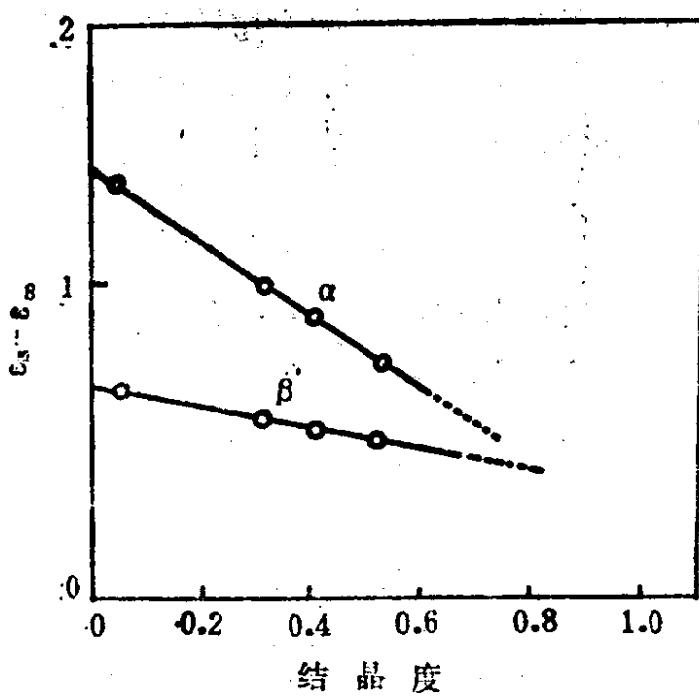


图4-13 聚合物( $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ )与结晶度的关系

根据对常用一些高分子聚合物弥散现象的研究结果，确实发

现了它们在  $\text{tg}\delta$  的温度关系上，于高温区（近软化点）及低温区存在两个峰值，例如聚氯乙烯、聚乙酸乙烯脂和有机玻璃等都显示了这样的特性。其中，两个峰值在聚乙酸乙烯脂中表现得特别明显，如图4-14所示。按照上述规则，高温峰对应  $\alpha$  弥散，低温峰对应  $\beta$  弥散。由于在近软化点的高温下，聚合物处于高弹性状态，聚合物中链的活动性较大，故其转向的弛豫时间并不大，因而可认为高温区聚合物的弛豫损耗是由与整个聚合物链的变形有关的偶极矩转向引起的，这时符合出现  $\text{tg}\delta$  最大值的条件。而在低温下，由于聚合物链相互硬性固结，要其发生变形比较困难，因此，其弛豫损耗只能是由与聚合物链的变形无关的极性基团的转向所引起。在图4-14中，还表明了当测量频率提高时，所得  $\text{tg}\delta$  与温度关系曲线上的两个峰值也相应地移向高温方向，这一特性与德拜有关松弛极化理论是一致的。

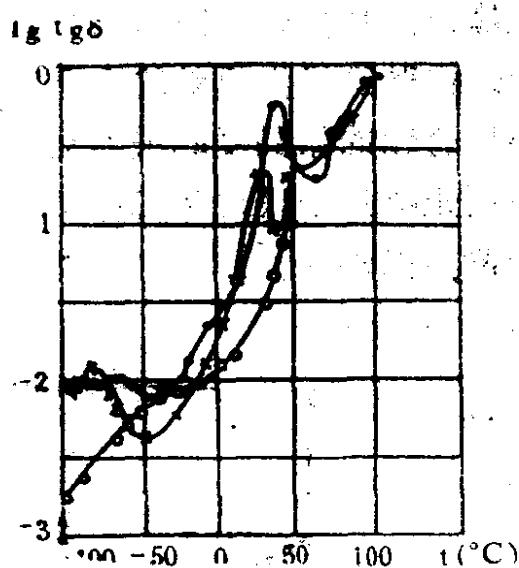


图4-14 聚乙酸乙烯脂  $\lg \text{tg}\delta$  与温度的关系

$$\begin{aligned} \times - f &= 50 \text{ Hz} & \cdot - f &= 1.024 \times 10^3 \text{ Hz} \\ \circ - f &= 6 \times 10^6 \text{ Hz} \end{aligned}$$

表4-9列出了各种非极性与极性聚合物的  $\text{tg}\delta$  值 ( $f = 10^6 \text{ Hz}$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ )。

最后应当指出的是，由表中看出，聚苯乙烯、聚四氟乙烯以及聚丙烯等均属于非极性聚合物，其中均无极性基团，不应该存在偶极弛豫极化，这一点对仔细制备的纯净非极性聚合物也得到了证实，但是，在实际材料中总或多或少地存在微量的极性“杂质”，如触媒、抗氧化剂、未饱和的端基、各种氧化产物等，正

表4-9 各种非极性与极性聚合物的tgδ值

材 料	极性基团	介电常数	tgδ
聚苯乙烯	非极性介质	2.5-2.8	(2-4)×10 <sup>-4</sup>
聚丙烯	非极性介质	2.1-2.2	(1-5)×10 <sup>-4</sup>
聚丁二烯	非极性介质		10 <sup>-4</sup>
聚四氟乙烯	非极性介质	1.8-2.2	(2.5-3)×10 <sup>-4</sup>
聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)	O    -C-O-	3-3.2	(3-5)×10 <sup>-3</sup>
聚乙酸乙烯酯	O    -O-C-CH <sub>3</sub>		3×10 <sup>-3</sup>
聚碳酸酯	O    -O-C-	2.8-3.2	(9-10)×10 <sup>-4</sup>
聚丁烯酮-(3)	CH <sub>3</sub>   -C=O		2.5×10 <sup>-3</sup>
聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)	O    -C-O-CH <sub>3</sub>		1.2×10 <sup>-3</sup>
聚酰亚胺		3	1×10 <sup>-3</sup>
用磷酸三甲苯增塑的聚苯乙烯	(OH)PO <sub>4</sub>		10 <sup>-4</sup>
用邻苯二酸二丁酯增塑的聚苯乙烯	-O-C=O		2×10 <sup>-3</sup>
电容器纸	-OH	2.2-2.3	2×10 <sup>-3</sup>

是由于它们的存在，使绝大部分的上述非极性聚合物也出现了弥散过程，例如工业用聚四氟乙烯的tgδ与温度的关系曲线上就有三个峰，分别对应于α弥散、β弥散和γ弥散，如图4-15所示。聚四氟乙烯(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)是一种高结晶度(80%以上)的非极性

聚合物，其出现的三个弥散过程一般可作如下解释：

α弥散—与无定形区域中主链运动有关的弛豫过程，发生在高温（或低频）下，在 $10^3$ 赫时约为100℃；

β弥散—与结晶区域中链段运动有关的弛豫过程。这可能是由于链段围绕其螺旋状主链链轴的扭转振动引起的。这种弥散过程，一般出现在中等温度（或中频）下，在 $10^3$ 赫时约为10℃；

γ弥散—与无定形区域中短链段运动有关的弛豫过程。通常出现在低温（或高频）下，在 $10^3$ 赫时约为-80℃。

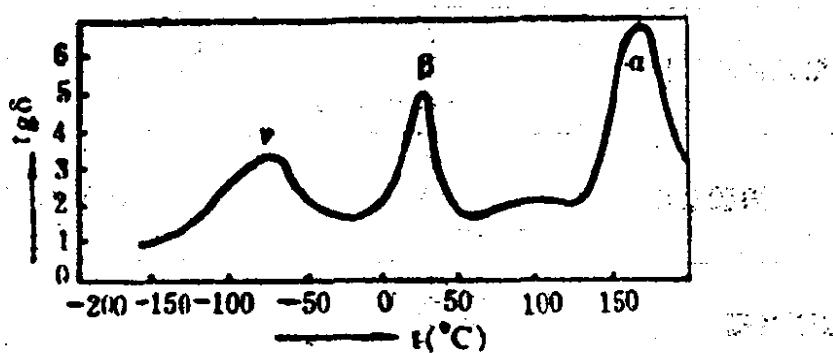


图4-15 工业用聚四氟乙烯 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

#### 4.3.2. 离子构成的固体电介质的极化与损耗

无机电介质中大多数都属于由离子构成的固体电介质。我们按照其结构状态可将这种离子型无机电介质分成两大类，即：离子型晶体和离子键无定形介质。研究这两大类介质的极化与损耗现象不仅具有重要的理论意义，而且亦具有实际的工程意义，例如，在电子学领域广泛应用的陶瓷材料，就其组成的相成分来说，不外是由作为主要构架成分的晶相、为保证材料获得良好致密性而充填于晶粒间的玻璃相以及常常不可避免地残存的少许气相等组成的，陶瓷的介电性能虽不能说是这三相所呈现的各自的介电行为的总和，但总与其三相各别的介电特性密切相关，尤其是定性分析方面是如此。因此，只要搞清晶体与无定形玻璃有关

极化与损耗的规律，对于理解陶瓷的更为复杂的介电本质则会是迎刃而解了，更何况离子型晶体、如云母以及离子键无定形介质，如玻璃等本身亦都是被广泛应用的介质材料，所以，将有关极化与损耗的理论应用于所讨论的这两大类介质具有十分重要的意义。

## 一、离子晶体

离子晶体是指由带有正负电荷的离子组成的晶体，离子间的结合依赖于静电库仑力。离子晶体要求尽可能大的配位数，配位数通常为6或8。为了讨论的方便，常常按照其介电常数的大小将离子晶体又分为低介晶体和高介晶体两种。划分的界限并无严格规定，通常将介电常数为5或以下的离子晶体归为低介晶体，而高于9的则归为高介晶体。

### (一) 低介晶体的极化与损耗

在第一章讲述离子位移极化时，已经指出，利用基于洛伦兹内电场的Clausius-Mosotti方程计算出碱卤晶体的介电常数在许多情形下与实验值相差甚远，甚至会出现负值的不合理的计算结果，（参见表1-7）因此需要对碱卤晶体的极化模型进行各种补充与修正，经过许多研究者的探讨，到目前为止虽然还未能发展为一种满意的定量处理方法，但所提出的一些见解对进一步深化对晶体中极化过程的认识有着重要的指导意义。

#### 1. 电子云的重叠与渗透及洛兹内电场的修正

注意到在引用洛伦兹内电场 ( $E_L = E + \frac{P}{3\epsilon_0}$ ) 时，有一个

前提，即认为  $E_2 = 0$ 。这是根据将离子极化后形成的偶极子都视为点偶极子的模型得到证明的，但是，这种点偶极子模型只有在离子间的距离大于离子本身的半径时才能成立。事实上，与被考察离子最邻近的极化离子是不能看成点偶极子的，尤其当离子间

距离  $r$  小时更是如此。图 4-16 示出一个极化离子所建立的电场与距离的关系，它是沿着极化了的离子的轴向并通过其中心作出的。

由图 4-16 可见，只有当距离  $r$  足够大时，极化离子所建立的电场才按  $\mu / 2\pi\epsilon_0 r^3$  规律衰减，这和点偶极子无异，此种条件下，当作点偶极子处理并计算不会带来很大偏差，但是，当距离  $r$  足够小时，极化离子所建立的电场性质与点偶极子电场之间有了明显的差别，与离子中心距离愈近，这种差别则愈大，主要表现为  $r$  愈小时，在极化离子的电子云边缘，电场不但不上升，反而下降，并且在原子内部改变符号。

图 4-17 表示简立方晶体中围绕在被考察的离子 O 周围六个（设配位数为 6）最邻近的极化离子。如果外电场沿 y 轴方向加上，則所有离子的电子云均沿 y 轴反向位移，电子云发生形变，导致离子极化形成偶极子  $\mu$ ，其方向显然均指向 y 轴，因此，在计算作用在被考察离子 O 上的内电场  $E_2$  时，由于电子云重叠的因素，使得  $E_2$  不再是零。我们考察图中所示周围的六个离子，它们对被考察离子的作用是不等同的，在所加电

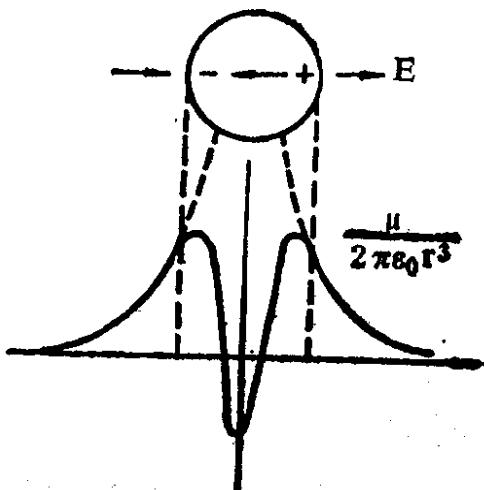


图 4-16 极化离子所建立的电场

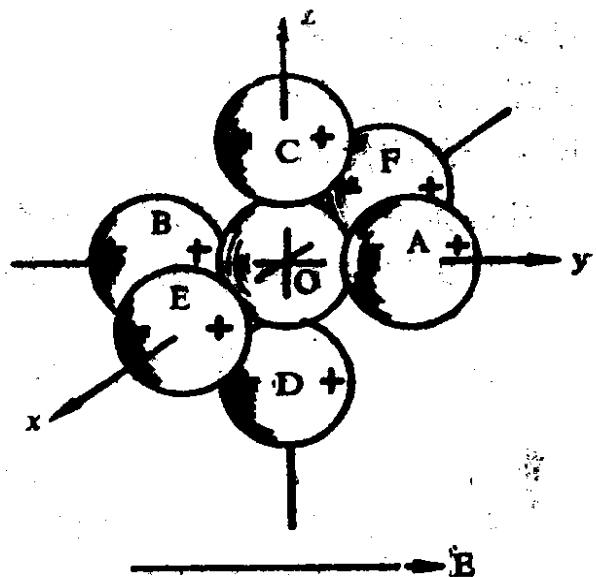


图 4-17 简立方晶体中离子的电子云的渗透

场方向(y轴)上的A与B离子对离子O影响最大。

如果将A与B视为点偶极子，那么，它们在球心O处所建立的电场应为 $\mu/2\pi\epsilon_0 a^3$ ，这里a为正、负离子间的距离，即晶格常数，电场的方向与外电场E相同。如果不认为A与B是点偶极子，而计及实际存在的电子云彼此有重叠、渗透的现象时，那么每个离子在球心处所建立的电场不复是 $\mu/2\pi\epsilon_0 a^3$ 而应该是 $\beta\mu/2\pi\epsilon_0 a^3$ ，此处 $\beta$ 是一待定的常数，它的大小显然决定于电子云相互渗透的程度，再看C、D、E、F四个离子，由于它们处在与y轴垂直的x-z平面上，其电子云的形变对O离子影响不大，它们在球心处所建立的电场与点偶极子之间的偏差不会太大，每一个离子所建立的电场均为 $\mu/4\pi\epsilon_0 a^3$ （参见图1-10，当 $\theta=0$ 或 $\pi$ 时，点偶极子在O点产生的电场为 $\mu/2\pi\epsilon_0 a^3$ ；当 $\theta=\frac{\pi}{2}$ 时，点偶极子在O点产生的电场为 $\mu/4\pi\epsilon_0 a^3$ ），其方向与外电场相反，这样在计及六个最邻近离子的作用，内电场 $E_i$ 应为各作用电场的叠加：

$$E_i = 2 \left( \frac{\beta\mu}{2\pi\epsilon_0 a^3} \right) - 4 \left( \frac{\mu}{4\pi\epsilon_0 a^3} \right) \\ = \frac{\beta-1}{\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mu}{a^3} = \frac{\beta-1}{\pi\epsilon_0} P, \quad (4-31)$$

式中 $\mu/a^3$ 为简立方晶体单位体积中的电矩，即极化强度P。因此，作用在被考察离子上的实际有效电场强度为

$$E_i = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P + \frac{\beta-1}{\pi\epsilon_0} P = E + \frac{\gamma P}{3\epsilon_0} \quad (4-32)$$

其中 $\gamma = 1 - \frac{3}{\pi}(1-\beta)$ 称为内电场修正因子。

计及电子极化率时，可利用上面曾经导出的以下公式：

$$P = (\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 E = \sum_K N_K \alpha_{eK} E_i \quad (4-33)$$

将式(4-32)代入(4-33)

$$P = (\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 E = \sum_K N_K \alpha_{eK} \left( E + \frac{\gamma}{3\epsilon_0} P \right)$$

$$(\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 E = \sum_K N_K \alpha_{eK} \left( E + \frac{\gamma(\epsilon_{\infty} - 1) \epsilon_0 E}{3\epsilon_0} \right)$$

得到  $\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\gamma(\epsilon_{\infty} - 1) + 3} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_K N_K \alpha_{eK}$  (4-34)

式中  $N_K$  和  $\alpha_{eK}$  分别为单位体积中 K 类离子的个数和 K 类离子的电子位移极化率。

如果设  $\gamma = 0$ , 则式(4-34)即变成如下形式:

$$\epsilon_{\infty} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_K N_K \alpha_{eK}, \quad (4-35)$$

这就是德路德 (Drude) 公式。 $\gamma = 0$  意味着离子的极化场就是外加宏观电场。

如果  $\gamma = 1$ , 式(4-34)实际上就演变成洛伦兹—洛伦茨公式:

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_K N_K \alpha_{eK}, \quad (4-36)$$

$\gamma = 1$  实际上意味着  $\beta = 1$ , 则  $E_2 = 0$ , 即不考虑电子云渗透的影响因素, 内电场无需修正, 可直接应用洛伦兹有效电场。

## 2. 离子的极化场

有些学者提出, 作用在正、负离子上使离子极化的电场是不同的, 应分别加以计算。

现假设作用在正离子上的有效电场为  $E_1$ , 正离子极化提供的极化强度为  $P_1$ ; 作用在负离子上的有效电场为  $E_2$ , 由负离子

贡献的极化强度为  $P_2$ , 那么, 它们应分别为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2), \quad (4-37)$$

$$E_2 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1). \quad (4-38)$$

而  $P_1$  与  $P_2$  分别为

$$P_1 = N\alpha_1 (E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2)), \quad (4-39)$$

$$P_2 = N\alpha_2 (E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1)) \quad (4-40)$$

式中  $N$  为单位体积中的离子对数。

总的极化强度应是正、负离子贡献的极化强度的和, 即  $P = P_1 + P_2$ 。当注意到  $P = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E$  并消去  $P$  和  $E$  后即得

$$\epsilon_\infty = \frac{6N^2\alpha_1\alpha_2(\gamma-1) + 9\epsilon_0 N(\alpha_1 + \alpha_2)}{9\epsilon_0^2 - 3N(\alpha_1 + \alpha_2) + N^2\epsilon_0\alpha_1\alpha_2(1-\gamma^2)} + 1 \quad (4-41)$$

但是在上式中所含有的内场修正因子  $\gamma$  实际上是一个难以准确确定的系数, 因此, 要利用式(4-41)来计算离子晶体的介电常数也是困难的, 只有在考虑以下两种极端情况时才能得到能用来直接计算介电常数的公式, 即:

当  $\gamma=0$  时, 可得

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_1}{3}} + \frac{N\alpha_2}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_2}{3}}, \quad (4-41a)$$

当  $\gamma=1$  时, 可得

$$\epsilon_\infty = 1 + \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{\epsilon_0 - \frac{N(\alpha_1 + \alpha_2)}{3}}, \quad (4-41b)$$

或 
$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \frac{\frac{N}{\epsilon_0}(\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - \frac{N}{3\epsilon_0}(\alpha_1 + \alpha_2)}. \quad (4-41c)$$

式(4-41c)实际上就是Lorentz-Lorenz公式(4-36)的另一种表示式。

通过上述处理方法，我们得到了使正、负离子发生极化的有效电场不相等时离子晶体介电系数的计算公式。

以上在只考虑了离子的电子位移的条件下，得到了诸如式(4-34)、Drude公式(4-35)、Lorentz-Lorenz公式(4-36)、分别计算作用内电场时得出的公式(4-41)以及式(4-41a)等公式，利用这些公式计算得到的结果与实验结果比较后发现：当 $\varepsilon_{\infty}$ 值比较小时，所有以上公式的计算结果与实验值均差别不大，说明此时内电场修正与否关系不大；但当 $\varepsilon_{\infty}$ 值较大时，式(4-35)和式(4-41a)的计算结果与实验值偏差较小，其余的误差较大，这两个公式均相应于 $\gamma=0$ ，这一结果是出乎意料之外的，特别是Drude公式，因为这一公式是在取用外加宏观电场作为极化有效电场的前提下得出的，结果意味着在估计离子的极化电场时不必过多地计及远的质点和近的质点的作用反而能得出与实际相近的结果。看来，这是由于正、负离子的电子云相互渗透到这样的程度，以致图4-17中离子A和离子B所造成的影响恰好与洛伦兹内

电场中的 $E_1 = P/3\epsilon_0$ 相互抵消。 $\gamma=0$ ，即 $\gamma = 1 - \frac{3}{\pi}(1-\beta)=0$ ，

由此得到 $\beta$ 值约为-0.05。这一结果说明异号离子（被考察离子与最邻近的A离子或B离子）电子云间的相互渗透的情况是十分严重的。

### 3. 离子对的位移场

上面只计及了电子位移极化的贡献，事实上，在进一步考察

极化场问题时，还应计入离子弹性位移极化的影响。为此，我们可以把晶体的总的极化强度分成三部分：

$$P = P_1 + P_2 + P_s, \quad (4-42)$$

式中， $P_1$ 与 $P_2$ 分别为正负离子的电子位移极化所提供的极化强度； $P_s$ 为正负离子发生相对位移后所提供的极化强度。

我们假定正离子和正离子之间，负离子与负离子之间不发生相互渗透作用（在计算离子的极化场时，实际上亦作了这样的假设），因此，只需要对正负离子之间的电子云相互渗透作用加以修正。除此之外，假定晶体被极化时正离子较易移动，并把离子位移极化分量 $P_s$ 看为完全由正离子的位移所提供的。这样，正负离子的极化场 $E_1$ 和 $E_2$ 分别为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_s) \quad (4-43)$$

$$E_2 = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_s). \quad (4-44)$$

以上 $E_1$ 和 $E_2$ 实际上是使正负离子发生电子位移极化的真实电场强度。当再计及离子位移极化时，还需决定使正离子发生位移（由假设，设正离子较易移动）的电场 $E_s$ ，它应等于

$$E_s = E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_s + P_1 + \gamma P_2) \quad (4-45)$$

因此相应地有

$$P_1 = N\alpha_1 (E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_1 + \gamma P_2 + \gamma P_s)) \quad (4-46)$$

$$P_2 = N\alpha_2 (E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_2 + \gamma P_1 + \gamma P_s)) \quad (4-47)$$

$$P_s = N\alpha_s (E + \frac{1}{3\epsilon_0} (P_s + \gamma P_1 + \gamma P_2)) \quad (4-48)$$

式中 $\alpha_s$ 为晶体中正负离子对的位移极化率。

式(4-46)–(4-48)为 $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_s$ 的一个三元联立方程组，这一方程组虽然可解，但过于繁复，且解中包含了待定的修正系数 $\gamma$ ，故很少直接用于计算晶体的介电常数。当注意到 $P=P_1+P_2+P_s=(\epsilon-1)\epsilon_0 E$ 后，在 $\gamma=0$ 及 $\gamma=1$ 的两种极端情形下的表达式为：

当 $\gamma=0$ 时

$$\epsilon_s = 1 + \frac{N\alpha_1}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_1}{3}} + \frac{N\alpha_2}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_2}{3}} + \frac{N\alpha_s}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_s}{3}}$$

上式右边第一项、第二项与第三项之和，实际上可从式(4-41a)看出，就等于由电子式极化贡献的 $\epsilon_\infty$ ，于是，就得到 Clausius-Mosotti修正公式：

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \frac{N\alpha_s}{\epsilon_0 - \frac{N\alpha_s}{3}} \quad (4-49)$$

当 $\gamma=1$ 时，则可简化为Clausius-Mosotti公式：

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} + \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha_s \quad (4-49a)$$

#### 4. 离子的接触形变与接触形变系数

从表1-7中看到，当正负离子的半径与极化率相差较大时，一切以点模型为基础的计算都与实验值相差颇远。理论与实验之间的分歧从本质上来看是因为没有考虑离子的电子壳层的接触形变的影响。前面的讨论与计算，我们曾经引入了内电场修正系数 $\gamma$ ，但是 $\gamma$ 只是在晶体中只有电子位移极化时引入的，用 $\gamma$ 值表征正负离子电子云间相互渗透的程度。然而，严格地讲，当正负离子发生相对位移时，离子间的相互渗透情况已发生了变化，由于电子云或电子壳层的接触发生了形变，电子云形状由中心对称改

变成非对称形，因而建立起附加的偶极矩。毫无疑问，离子的接触形变也要影响实际的有效内电场，因此需要对内电场加以修正。但是，在电子位移极化与离子位移极化同时存在时，仅仅简单地用一个修正因子来进行修正显然是不够的，为此，一些研究者引入了离子的接触形变系数 $\zeta$ 来表征接触形变对内电场的影响程度。

现将离子晶体分切成许多基元多面体，其中心与负离子的核重合。

首先假设正离子是刚体。作为例子，现考察配位数为6的NaCl型晶体。

令电场沿晶体点阵主轴方向。以负离子核为固定的坐标原点。由于“硬的”正离子部分( $M_{1/6}$ )<sup>+</sup>相对于负离子核移动了x(见图4-18)，形成了如下偶极矩：

$$\mu_0 = qx.$$

在负离子左方的一个阳离子将负离子的电子壳层向右推，同时右方的一个移开负离子中心的正离子使得负离子电子壳层相应部分沿电场方向引向右方，参见图4-18。

电子壳层沿电场方向的位移，建立起与基本偶极矩 $\mu_0$ 方向相对的偶极矩。反之，正离子的电子云也被负离子排斥而沿着反电场方向位移，且建立起与 $\mu_0$ 同方向的附加偶极矩。设在图示多面体中正负离子的电子云在电场作用下极化形成的偶极矩为 $\mu_1$ 和 $\mu_2$ ，则由于接触形变引起的附加偶极矩便用 $\mu'_1$ 和 $-\mu'_2$ 表示，于是，整个基元多面体的总偶极矩为：

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 + \mu_0 + \mu'_1 - \mu'_2$$

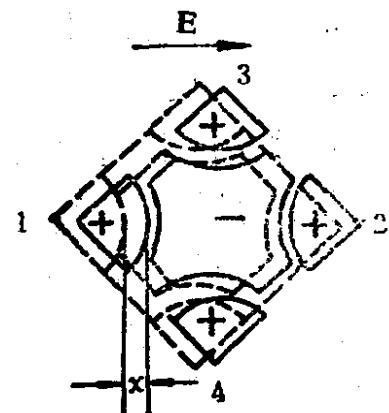


图4-18 NaCl型晶体中  
离子的接触形变

$$\begin{aligned}
 &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_0 \left( 1 + \frac{\mu'_1}{\mu_0} - \frac{\mu'_2}{\mu_0} \right) \\
 &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_0 (1 + \zeta_1 - \zeta_2) \\
 &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_0 (1 - \zeta)
 \end{aligned} \tag{4-50}$$

式中， $\zeta_1 = \mu'_1 / \mu_0$  和  $\zeta_2 = \mu'_2 / \mu_0$  分别为正负离子的接触形变系数， $\zeta = \zeta_2 - \zeta_1$  称为晶体的接触形变系数。显然，离子的半径愈大，电子极化率愈高（见式1-86），接触形变也就愈严重。根据这一点，自然地可以预言：大的负离子形变得比较厉害，于是具有同一“硬的”正离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ) 的卤化晶体，在  $\text{Li}(\text{Na})\text{F} \rightarrow \text{Li}(\text{Na})\text{I}$  系中  $\zeta$  值应顺次增加。

特别小的  $\zeta$  值应对应于小的负离子与大的正离子  $\text{Rb}^+$  和  $\text{Cs}^+$  的组合，因为那时正负离子的接触形变虽然都不能忽略，但是从式 (4-50) 可以看出，正负离子的接触形变几乎完全被相互补偿了。

基于上述的讨论，便有可能对采用克一莫方程等公式计算锂盐晶体介电系数失败的原因作出解释，因为锂盐晶体由小正离子、大负离子组成，接触形变对极化过程影响很大，若不计及这种影响，计算值自然与实验值相差很大甚至出现负值的不合理的结果。

特殊地，若  $\mu'_1 = \mu'_2$ ，则  $\zeta = 0$ ，此时仍然可以把离子晶体中的极化离子当作点偶极子来处理。

下面讨论一下有关接触形变系数  $\zeta$  的数值问题。 $\zeta$  是一个很难从理论上确定的系数。表4-10及其它资料中所提供的  $\zeta$  值，实际上都是最终决定于介电系数  $\epsilon_s$  和  $\epsilon_\infty$  的实验值，同时也取决于采用何种公式进行计算，表4-10所示数据是在  $\gamma = 1$ ，即认为作用在正负离子上的真实电场和使正负离子移动的电场均为洛伦兹场的假设下得出的。

表4-10 碱卤晶体的接触形变系数 $\zeta$ 值

正离子 \ 负离子	F	Cl	Br	I
Li	0.300	0.520	0.584	0.710
Na	0.411	0.511	0.550	0.613
K	0.193	0.442	0.506	0.571
Rb	0.058	0.334	0.502	0.538

表中的数据只能作为存在着离子接触形变这一过程的证明，而不能用于精确的计算。由表可见，最小 $\zeta$ 值对应于离子半径较小的氟化物，最大的 $\zeta$ 值则对应于离子半径较大的碘化物。在表列晶体中，以RbF的 $\zeta$ 最小，而LiI的 $\zeta$ 值最大。这些数值大小与物理模型是一致的，这一事实本身也就表明了离子接触形变的机构是真实存在的。然而，令人遗憾的是至今仍未能将晶体的接触形变与离子晶体介电常数的计算联结起来，其主要困难在于很难确定作用在正负离子上使其发生电子位移极化的真实电场强度 $E_1$ 和 $E_2$ 以及使正负离子发生位移的电场强度 $E_{12}$ 和 $E_{21}$ ，加之形变系数 $\zeta$ 又是一个待定的系数。

工程上常用的陶瓷介质是一个多相系统，材料内部结构十分复杂，至今尚无定量理论来分析与计算材料的电子、离子极化与介电常数，通常仍然沿用以上讨论的碱卤晶体的理论来定性地说明其一般的介电性质。例如氧化铝陶瓷中的主晶相—刚玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，以及高频滑石瓷中的主晶相—顽辉石 $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 等均属于低介晶体，其介电常数与频率、温度的关系如图4-19所示。碱卤晶体所表现出的极化特性，如材料的介电常数 $\epsilon$ 几乎不随频率变化，温度变化时， $\epsilon$ 也变化不大，电子极化和离子极化是材料中存在的极化形式等，在图示的刚玉瓷及滑石瓷中均有相应地表现，这说明上述陶瓷材料的介电性能与其存在的电子位移极化

和离子位移极化的机构是一致的。

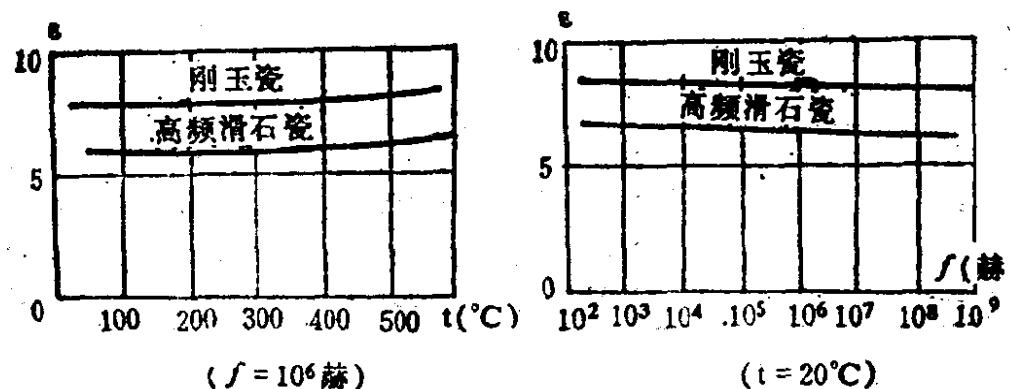


图4-19 高频滑石瓷和刚玉瓷的 $\epsilon$ 与温度(a)频率(b)的关系

理想的离子晶体加上电场时只产生电子、离子极化，如前所述，这两类极化是不消耗电场的能量的，其在交流电场中的介质损耗角的正切应等于零。一些研究者在仔细研究碱卤晶体的损耗问题后发现，这些碱卤晶体（如岩盐）的介质损耗完全是纯电导性的，因此符合于以下变化规律：

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\gamma}{\omega\epsilon_0\epsilon} = \frac{\gamma_0}{\omega\epsilon_0\epsilon} e^{-B/T},$$

即：若作出 $\log \operatorname{tg}\delta$ 与 $\frac{1}{T}$ 或 $\log \omega$ 的关系曲线，应表现为线性关系。但在1948年以后，陆续发现了在碱卤晶体的损耗角正切与频率或温度的关系中，还存在一个附加在电导损耗上的峰值，这一峰值虽然不十分明显但是确实存在，峰值的出现说明在碱卤晶体中具有某种松弛机构，为了能够观察到材料内部由于这种松弛机构引起的介质弥散过程，必须对材料进行仔细而精确地测量，否则实际存在的弥散过程将可能被电导损耗所淹没。根据实测结果作出的 $\log \operatorname{tg}\delta$ 与 $\log \omega$ 或 $\frac{1}{T}$ 的关系曲线，可以作出分解，以便在将线性变化部分扣除以后，能将晶体中的弥散过程突出出来，图

4-20就是按这种方法处理的一个例子。损耗峰值有时可能多达5至7个。图4-21示含有KBr的KCl晶体的 $\text{tg}\delta$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系，图中曲线有二个附加损耗峰值，为辨别这些峰值的性质，考察了这些损耗峰的温度、频率关系，发现当频率增高时峰移向高温方向，当温度升高时峰移向高频，于是说明了相应的损耗具有松弛或弛豫损耗性质。

引起弛豫损耗的机制是什么？许多研究者通过大量的实验研究，相继提出各自的看法，但共同的结论是认为离子晶体中的弥散过程与晶格的复合缺陷有关。前已论述，实际晶体总多少存在着各种各样的缺陷，主要是填隙离子与空位，它们都带有电荷，故是介质材料在直流电场中引起电导的主要机制。除此之外，还有一种类型的缺陷我们应予以注意，即处于离解状态的上述缺陷互相结合在一起而形成的复合缺陷，而这些复合缺陷在交流电场下将发生弥散过程，弛豫损耗则主要由它们决定。

碱卤晶体结构一般比较紧密，形成肖特基缺陷将占优势。因为这类紧密堆积的晶体中填隙空间必定是很小的，所以占优势的是形成空格点，一般不易形成填隙离子。在正离子空位(K)和负离子空位(A)之间库仑引力的作用下，他们被耦合在一起形成“偶空点”，在一定的温度下达到平衡时晶体中总是有一定数量的偶空点存在：



偶空点与其它点缺陷一样，处于不停的热运动状态中。由于正离子的半径通常比负离子小得多，因此正离子空点要比负离子空点容易发生扩散，这样，偶空点的热运动常常表现为正离子空点围绕着负离子空点旋转。在偶空点保持不离解的前提下，NaCl晶体中，负离子空点周围一共有6个可能的正离子空点位置，如图4-22所示。



可以任意角度连续地沿电场方向定向，而偶空点这种“偶极子”只能通过正离子空点围绕着负离子空点按照一定的角度不连续地沿着电场方向定向。其结果，单位体积中的电矩不等于零，构成了介质的极化，而且也是一种比较典型的弛豫极化，不过它却是一种最简单的复合缺陷形式引起的弛豫极化过程，更为复杂的还有另外一些复合缺陷，如当晶体中含有杂质离子时，则杂质金属离子可能与正离子空位构成M·(K)型的复合缺陷，也可能与偶空点形成M·(K)·(A)型复合缺陷，它们在电场作用下同样能引起弛豫过程。这也许就是出现多个峰的原因。

下面我们估计一下上述弥散过程所产生的 $\tan\delta$ 的变化。根据德拜关于单个松弛时间的损耗理论有

$$\tan\delta = \frac{(\epsilon_r - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_r + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2}, \quad (4-51)$$

式中， $\epsilon_r$ 为弥散区域低频端的介电常数， $\epsilon_\infty$ 为弥散区域高频端的介电常数。

设单位体积中复合缺陷数为n，离子的电荷为q，正负离子间的距离为 $\delta$ ，根据离子晶体弛豫极化的微观模型可得材料的极化强度为：

$$P = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E + \frac{nq^2\delta^2}{12KT} \frac{(\epsilon_r + 2)(\epsilon_\infty + 2)}{9} E \quad (4-52)$$

计及式(4-20)，即 $P = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E$ ，则有

$$\epsilon_r - \epsilon_\infty = \frac{nq^2\delta^2(\epsilon_r + 2)(\epsilon_\infty + 2)}{108KT\epsilon_0} \quad (4-53)$$

将式(4-53)代入式(4-51)，且近似地将 $\epsilon_r$ 和 $\epsilon_\infty$ 看成是晶体在弥散区的介电常数，一律用 $\epsilon_r$ 代之( $\epsilon_r$ 与 $\epsilon_\infty$ 此时相差不大)，于是

$$\tan\delta = \frac{nq^2\delta^2(\epsilon_r + 2)^2}{108KT\epsilon_r\epsilon_0} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4-54)$$

当频率符合以下条件

$$\omega = \omega_m = \frac{1}{\tau} = 2\pi e^{-U/kT}$$

时， $\text{tg}\delta$ 达到最大值，其最大值为：

$$\text{tg}\delta_m = \frac{nq^2\delta^2(\epsilon_r + 2)^2}{216KT\epsilon_0\epsilon_r}, \quad (4-54a)$$

式中 $\epsilon_r$ 和 $\text{tg}\delta_m$ 都是宏观介电参数，它们由测量可以直接得到，因此式(4-54a)常被用来决定晶体中相应的复合缺陷浓度n：

$$n = \frac{216KT\epsilon_0\epsilon_r \text{tg}\delta_{max}}{q^2\delta^2(\epsilon_r + 2)^2}, \quad (4-55)$$

在应用式(4-55)时，显然应参考图4-20，在 $\text{tg}\delta$ 的实测值中扣除电导损耗部分，否则所得结果将是不正确的。

## (二) 高介电常数的极化与损耗

高介电常数的晶体材料在工程技术上获得了越来越广泛的应用。如高频高介瓷和低频高介瓷，由于其介电常数值较高或很高，可以方便地实现小型化和重量轻的要求，属于此类的陶瓷材料主要有金红石瓷、钛酸钙瓷等。

根据前面的讨论，碱卤晶体，还有碱土金属的氧化物、硫化物、硒化物等的 $\epsilon_\infty$ 差不多都处在1.6-3.5的数值范围内， $\epsilon_s$ 处在5-12的数值范围内。但是，象刚刚提到的金红石( $TiO_2$ )晶体的 $\epsilon_\infty = 7.8$ ，而 $\epsilon_s = 110$ (多晶状态下)；钛酸钙( $CaTiO_3$ )晶体的 $\epsilon_\infty = 5.3$ ， $\epsilon_s = 150$ 。除此以外，还有一系列具有金红石型和钙钛矿型的晶体均具有较高的介电常数。这些晶体也都是构成相应的陶瓷材料中的主晶相，因此，探讨这些晶体为什么会有如此高的介电常数对认识与改性陶瓷材料具有重要的理论意义与实际意义。

表4-10列出某些钛酸盐、锡酸盐以及锆酸盐晶体的折光率、介电常数以及介电常数的温度系数。

表4-10 某些钛酸盐、锡酸盐、锆酸盐的介电常数

物质	$n^2$	$\epsilon$	$\beta_\epsilon \times 10^6$	结构
TiO <sub>2</sub> —金红石	7.35	110	-750	金红石
CaTiO <sub>3</sub>	5.70	160	-1500	} 钙钛矿
SrTiO <sub>3</sub>	~6	360	-2500	
MgTiO <sub>3</sub>	—	15	40	} 钛铁矿
NiTiO <sub>3</sub>	—	18	40	
Mg <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	3.90	12	30	尖晶石
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.84	18	60	黑钛石
CdTiO <sub>3</sub>	—	120	-1200	钙钛矿
CdTiO <sub>3</sub>	—	28	—	钛铁矿
SnO <sub>2</sub>	4.00	24	—	金红石
CaSnO <sub>3</sub>	—	14	110	} 钙钛矿
SrSnO <sub>3</sub>	—	18	180	
ZrO <sub>2</sub>	4.8	18	+	斜锆矿
CaZrO <sub>3</sub>	—	25	50	} 钙钛矿
SrZrO <sub>3</sub>	—	30	100	
BaZrO <sub>3</sub>	—	38	-300	

表4-10数据指出：二氧化钛和钛酸盐具有很高的电子位移极化率，钛酸盐中二氧化钛含量越高，则 $\epsilon_\infty (= n^2)$ 的数值越大。折射率值处于第二位的是二氧化锆，第三位的是二氧化锡。而从结构角度来看，具有金红石结构和钙钛矿型结构的钛酸盐离子晶体有最大的介电常数值，而具有钛铁矿、黑钛矿和尖晶石结构的钛酸盐则具有比较小的介电常数，即使比钙钛矿含更多 TiO<sub>2</sub> 的 MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，其介电常数也只有18。最为有趣的是，对于同一种物质CdTiO<sub>3</sub>，具有钙钛矿型结构时 $\epsilon=120$ ，而具有钛铁矿型结构时 $\epsilon=28$ ，两者相差竟高达近四倍！这样，我们可以把钛酸盐分成两组，即(1)高介电系数的金红石和钙钛矿 $\epsilon > 100$ ；(2)其它

结构类型的钛酸盐， $\epsilon \approx 15-40$ 。

从应用的观点看，前面一组具有较高的研究价值。要说明这一组的介电系数为什么大的原因，显然与特殊的结构类型有关，而且要涉及到这些结构类型下内电场的计算。斯卡那维（Сканави）按照洛伦兹方法，对以上所述高介晶体的极化理论作了详尽的讨论。Slater根据Ewald-Kornfeld方法计算了钙钛矿型晶体中的局部电场。他们所得的结果是相近的，但由于斯卡那维的方法比较直观，我们仅对此方法作出介绍。

斯卡那维认为，在这些离子晶体中极化有效电场比洛伦兹大得多：

$$E_i = E_L + E'', \quad E'' > 0 \quad (4-56)$$

附加内电场 $E''$ 的估算：

设被考察的离子位于洛伦兹球心上，作用在它上面的内电场 $E''$ 应为洛伦兹球内所有离子在外电场作用下所形成的偶极矩 $\mu$ 在球心处所建立的电场强度的矢量和。为了计算方便，现设外施电场方向与晶体的某一晶轴，例如C轴相平行。以被考察离子为原点，作一直角坐标系X、Y、Z，使Z轴与C轴重合，如图

4-23所示。

因为所有的偶极子都是在电场作用下形成的，其方向都沿Z轴分布，由于晶格的对称性，所有偶极子的偶极矩在O点建立的电场沿X轴和Y轴方向的分量是彼此抵消的，因此， $E''$ 实际上就为各电场沿Z轴方向的各分量的代数和。

一个偶极子的偶极矩 $\mu$ 在球心处所建立的电位为：

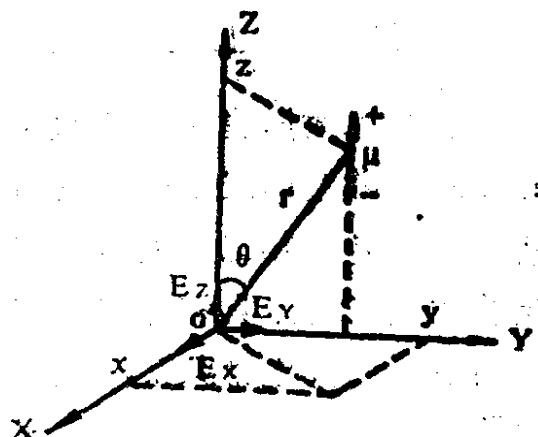


图4-23 偶极子 $\mu$ 在球心处所建立的电场

$$\varphi = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} = \frac{\mu z}{4\pi \epsilon_0 (x^2 + y^2 + z^2)^{3/2}}, \quad (4-57)$$

于是，该偶极子在球心处所建立的电场沿着z轴的分量为：

$$E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \frac{\mu}{4\pi \epsilon_0} \frac{2z^2 - (x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2 + z^2)^{5/2}} \quad (4-58)$$

因此，附加内电场  $E''$  应为：

$$E'' = \sum_{p=1}^N \frac{\mu_p}{4\pi \epsilon_0} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{(x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}}, \quad (4-59)$$

式中  $\mu_p$  是位于  $P(x_p, y_p, z_p)$  处离子的感应偶极矩：

$$\mu_p = \alpha_p E_p, \quad (4-60)$$

此处  $E_p$  为作用在  $P$  点的局部有效内电场。式(4-59)中的  $N$  为洛仑兹球内的离子数。

考虑到晶体中总是存在着几种不同的离子，这几种离子又都处于不同的相对位置。为了考察方便，有必要将不同性质和相对位置的离子所建立的附加内电场区分开来。这样，我们假设共有  $m$  种不同的离子，设其中第  $K$  种离子的感应偶极矩为  $\mu_K = \alpha_K E_K$ ，第  $j$  种离子的感应偶极矩为  $\mu_j = \alpha_j E_j$ ，则第  $K$  种离子的感应偶极矩作用在被考察的第  $K$  种离子上的附加内电场  $E_{KK}'$  为：

$$E_{KK}' = \alpha_K E_K \sum_{p=1}^{N_K} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi \epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} = \alpha_K E_K C_{KK} \quad (4-61)$$

而第  $j$  种离子作用在被考察的第  $K$  种离子上的附加内电场  $E_{Kj}'$  为：

$$E_{Kj}' = \alpha_j E_j \sum_{p=1}^{N_j} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{4\pi \epsilon_0 (x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} = \alpha_j E_j C_{Kj} \quad (4-62)$$

式中  $\alpha_K$  和  $\alpha_j$  为第  $K$  种离子和第  $j$  种离子的电子位移极化率；  $E_K$  和  $E_j$  为作用在第  $K$  种离子和第  $j$  种离子上的有效内电场；  $N_K$  和  $N_j$  为洛仑兹球内  $K$  种离子和  $j$  种离子的总数。显然， $N_1 + N_2 + \dots + N_K$

$+ \cdots + N_1 + \cdots + N_m = N$ ；而  $C_{KK}$  和  $C_{Ki}$  被称为同种离子和不同种离子的内电场结构系数，它们取决于晶体的结构型式、晶格常数和晶轴的取向。

结构系数系一组收敛系列，可以直接根据晶体的结构型式和晶格常数进行计算。

同种离子间的结构系数为：

$$C_{KK} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{p=1}^{N_K} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{(x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \quad (4-63)$$

异种离子间的结构系数为：

$$C_{Ki} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{p=1}^{N_i} \frac{2z_p^2 - (x_p^2 + y_p^2)}{(x_p^2 + y_p^2 + z_p^2)^{5/2}} \quad (4-64)$$

结构系数可能是正的，也可能是负的。它表示被考察离子周围晶格内其它离子的影响。例如，在图4-24中，如果离子A周围占优势的是离子B，则感应偶极矩作用在离子A上的附加内电场与外电场的方向相同，此时附加内电场加强了外电场的作用，结构系数则是正的。相反地，如果离子C占优势，则附加内电场与外电场的方向相反，实际上削弱了外电场的作用，于是结构系数是负的。

如果点阵含有  $m$  种不同性质和不同几何位置的离子，则结构系数的数目应为  $m^2$ 。 $m$  种离子中的每一个离子除了受其同种离子的影响外，还受到同种离子的作用。例如，对于金红石型晶体， $m=2$  ( $Ti^{4+}$  和  $O^{2-}$ )，则结构系数应有  $m^2=4$  个；金红石型晶体结构如图4-25所示。如果考察周围150个离子的作用时，由式(4-63)和式(4-64)计算而得的结构系数列于表4-1。

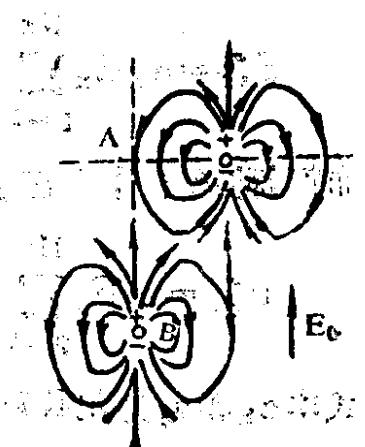


图4-24 附加内电场示意图

于表4-11中。表中数据的准确度为1-2%，如考虑更多的周围离子，准确度会更高。

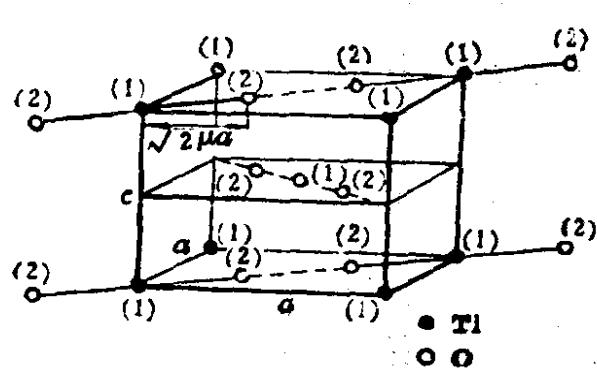


图4-25 金红石型晶体中的两类离子  
·—Ti; ○—O

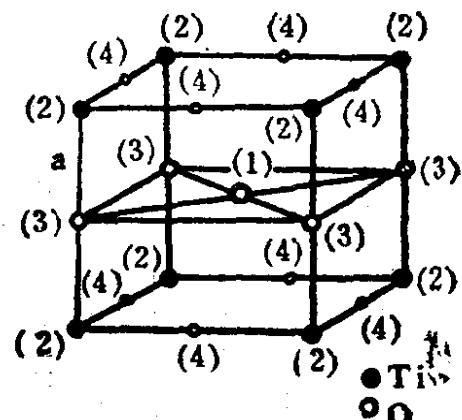


图4-26 钙钛矿型晶体中的四类离子  
·—Ti; ○—Ca, Sr, Ba

表4-11 金红石型晶体的内电场结构系数

中心离子	周围离子	
	Ti <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>
Ti <sup>4+</sup>	$C_{11} = -\frac{0.72}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{12} = +\frac{33.7}{a^3} \times 10^{10}$
O <sup>2-</sup>	$C_{21} = +\frac{16.3}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{22} = -\frac{10.8}{a^3} \times 10^{10}$

注：Ti<sup>4+</sup>—脚标为“1”，O<sup>2-</sup>—脚标为“2”；  
a—晶格常数，对TiO<sub>2</sub>，a=4.58×10<sup>-10</sup>m

在钙钛矿型晶体中，m=4（如CaTiO<sub>3</sub>，有Ca<sup>2+</sup>，Ti<sup>4+</sup>，O<sub>(3)</sub><sup>2-</sup>，O<sub>(4)</sub><sup>2-</sup>，参见图4-26），内电场结构系数为m<sup>2</sup>=16个。由图4-26可见，从氧离子所占据的相对位置来看，分成两类：在Z轴方向上与Ti<sub>(2)</sub>处于同一连线上的氧离子为O<sub>(3)</sub><sup>2-</sup>，与Ti<sub>(2)</sub>不在同一直线上的氧离子为O<sub>(4)</sub><sup>2-</sup>。16个结构系数列于表4-12。

表4-12 钙钛矿型晶体的内电场结构系数

中心离子	周围离子		
	$C_{14}^{2+}$	$Ti^{4+}$	$O_{(3)}^{2-}$
$Ca^{2+}$	$C_{14}=0$	$C_{13}=0$	$C_{13}=-\frac{6.9}{a^3} \times 10^{10}$
$Ti^{4+}$	$C_{13}=0$	$C_{23}=0$	$C_{23}=\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$
$O_{(3)}^{2-}$	$\frac{6.9}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{33}=\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{33}=0$
$O_{(4)}^{2-}$	$+\frac{6.9}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{43}=-\frac{25.2}{a^3} \times 10^{10}$	$C_{43}=\frac{6.9}{a^3} \times 10^{10}$

注:  $Ca^{2+}$ —脚标为“1”;  $Ti^{4+}$ —脚标为“2”;  $O_{(3)}^{2-}$ —脚标为“3”;  $O_{(4)}^{2-}$ —脚标为“4”。  
对  $CaTiO_3$ ,  $a=3.8 \times 10^{-10} m$

内电场结构系数求得以后便可求出作用于每一个离子上的附加内电场  $E_K^*$ :

$$E_K^* = E_{KK}^* + \sum_{j=1}^m E_{Kj}^* = \sum_{j=1}^m \alpha_j E_j C_{Kj} \quad (4-65)$$

因此，由式(4-56)可得到在K种离子上的有效电场强度  $E_K$  为：

$$E_K = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + E_K^* = E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \sum_{j=1}^m \alpha_j E_j C_{Kj} \quad (4-66)$$

式(4-66)实际上是一个具有16个方程的方程组。式中E为外加宏观电场强度，P为晶体介质极化强度， $\alpha_j$ 为第j种离子位移极化率。 $C_{Kj}$ 的第1脚标表示被考察的离子，第2脚标为周围离子。由上面的联立方程组可以解出作用在每一种离子上的有效内电场强度  $E_K$  ( $K = 1 \dots m$ )，注意到P与 $\epsilon_\infty$ 之间的关系  $P = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E$ ，则有

$$P = \sum_{K=1}^m P_K = \sum_{K=1}^m N_K \alpha_K E_K = N \sum_{K=1}^m n_K \alpha_K E_K \quad (4-67)$$

式中， $N_K$ 为单位体积中K种离子的个数，N为单位体积中的“分子”数， $n_K$ 为每一分子中K种离子的个数。

以上由式(4-46)连同  $P = (\epsilon_\infty - 1)\epsilon_0 E$  和式(4-67)总共构成了  $(m+2)$  个方程，在这些方程中设法消去P、E和  $E_K$  ( $K = 1 \dots m$ ) 共  $(m+2)$  个参数后，便能得到与洛伦兹公式相似的、联系介质宏观极化参数  $\epsilon_\infty$  和微观极化参数  $\alpha_K$  之间的关系式：

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\sum_{K=1}^m n_K \alpha_K + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{K=1}^m \alpha_j \alpha_K (n_j C_{jK} + n_K C_{jj})}{1 - \sum_{K=1}^m \alpha_K C_{KK} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{K=1}^m \alpha_j \alpha_K}$$

$$\frac{-n_j C_{KK} + \Theta(\alpha')}{\cdot (C_{jj} C_{KK} - C_{jk} C_{kj} + \Theta(\alpha'))} \quad (4-68)$$

其中  $\Theta(\alpha')$  为极化率的三重积和多重积，通常在计算中略去不计。

对于金红石型晶体， $m=2$ ，由式(4-68)可得

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2(C_{12} - C_{22}) + 2\alpha_1\alpha_2(C_{21} - C_{11})}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22} - \alpha_1\alpha_2(C_{12}C_{21} - C_{11}C_{22})} \quad (4-69)$$

若略去上式中的极化率乘积项，便得到如下近似公式：

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \approx \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22}}. \quad (4-69a)$$

由式(4-69a)可见，若不考虑  $E''$  的作用，即所有内电场结构系数为零，则上式变为

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \approx \frac{N}{3\epsilon_0} (\alpha_1 + 2\alpha_2), \quad (4-69b)$$

这实际上就是洛伦兹—洛伦茨公式。

对于钙钛矿型晶体， $m=4$ ，由式(4-68)亦可得到类似的公式，但由于其表达式过于繁琐，此处从略。

有趣的事是，对于金红石晶体由电子位移极化贡献的介电常数，用考虑附加内电场作用的式(4-69a)所计算出的值( $\epsilon_\infty = 6.9$ )低于用不考虑附加内电场作用的式(4-69b)计算得到的值( $\epsilon_\infty = 11.4$ )，而实测值为7.3，这数值与6.9比较接近，说明本节介绍的有关高介晶体极化的斯卡那维理论还是比较成功的。考虑了附加内电场作用后， $\epsilon_\infty$ 值为什么反而会小？这一问题只要联系结构系数便可得到解答。因为由表4-11可以查得，式(4-69a)中所涉及的  $C_{11}$  及  $C_{22}$  均为小于零的负值，这就意味着同种离子间的相互作用导致有效内电场削弱。至于不同种离子间的相互作



$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \alpha_1 E_1 C_{11} + \alpha_2 E_1 C_{12} + \alpha_0 \frac{E_1 + E_2}{2} C_{12} \\ E_2 &= E + \frac{P}{3\epsilon_0} + \alpha_1 E_2 C_{21} + \alpha_2 E_2 C_{22} + \alpha_0 \frac{E_1 + E_2}{2} C_{21} \end{aligned} \right\} \quad (4-70)$$

式中， $\alpha_0$ 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。 $\alpha_1$ 与 $\alpha_2$ 分别为钛离子和氧离子的电子位移极化率。

在 $E_1$ 表达式中的最后一项有 $\frac{1}{2}$ 因子，是因为在 $TiO_2$ “分子”中包含了二个氧离子，故在计算作用在钛离子上的有效内电场时，要把钛氧间的相对位移全部折算到钛离子应取 $\alpha_0$ 的一半。

利用下面的已知关系：

$$P = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 E \quad (4-71)$$

及 $P$ 与 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 和 $\alpha_0$ 之间的关系：

$$P = N\alpha_1 E_1 + 2N\alpha_2 E_2 + N\alpha_0 \frac{E_1 + E_2}{2}, \quad (4-72)$$

式中， $N$ 为单位体积中 $TiO_2$ “分子”的数目。

于是，由以上四个关系式中消去 $P$ 、 $E$ 、 $E_1$ 和 $E_2$ 即可求得 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 和 $\alpha_0$ 之间的关系：

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_0 + \alpha_1\alpha_2(C_{12} - C_{22}) + 2\alpha_1\alpha_2(C_{21} - C_{11})}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22} - \alpha_0 C_{21} - \alpha_1\alpha_2(C_{12}C_{21} - C_{11}C_{22}) - \frac{\alpha_0}{2}(C_{11} + C_{22})(\alpha_1(C_{21} - C_{11}) + \alpha_2(C_{12} - C_{22}))} \quad (4-73)$$

如果略去极化率的乘积项以后，上式便简化为：

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \approx \frac{N}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22} - \alpha_3 C_{21}}, \quad (4-73a)$$

由表4-11可见，在金红石型晶体中  $|C_{11}| < |C_{22}|$ ，将式(4-73a)中分母含  $C_{11}$  的项略去不会引起很大误差，此时便有

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \approx \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3}{1 - \alpha_3 C_{22} - \alpha_2 C_{21}} \cdot \frac{N}{3\epsilon_0}, \quad (4-73b)$$

当不计及离子位移化作用时，式(4-73a)变为：

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{1 - \alpha_1 C_{11} - \alpha_2 C_{22}} \cdot \frac{N}{3\epsilon_0}, \quad (4-73c)$$

此式与式(4-69a)相同。但此时  $\epsilon_r$  应换成  $\epsilon_{rr}$ 。

如果在式(4-73)中取  $\alpha_1 = 0.262 \times 10^{-40}$  法/米<sup>2</sup>，  $\alpha_2 = 3.05 \times 10^{-40}$  法/米<sup>2</sup>，  $\alpha_3 = 1.11 \times 10^{-40}$  法/米<sup>2</sup>，那么算出的  $\epsilon_r$  为 170，而实测值为 173(平行于 C 轴)，可见理论估算值还是比较成功的。通过将(4-73a)与式(4-69a)进行对照分析可为我们提供这类晶体为什么会出现高介电常数的重要线索。正如前述，金红石型晶体的电子位移极化率并不特别大，离子位移极化率也不特别大，与其它晶体均较接近，但是，当电子位移极化与离子位移极化同时存在并相互作用时，其静态介电常数便猛烈地增大到几十上百，这一结果反映出金红石型晶体的结构很特殊，其结构系数  $C_{12}$  与  $C_{21}$  相当大，因此，在式(4-73a)中等式右边分母中的  $\alpha_3 C_{21}$  一项起着重要的作用。 $C_{21}$  体现了钛离子点阵上出现的偶极矩对氧离子极化场的影响，而钛离子是高电价小半径的正离子，在金红石晶体中又处在氧离子构成的八面体间隙中，因此，在电场作用下钛离子比较容易发生位移。钛离子相对于其平衡位置的位移相当于在钛离子的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( $C_{21}$  值很大)增强了氧离子的极化场。氧离子为负离子，其半径较大(为  $Ti^{4+}$  半径的两倍多)。

$r_{O^{2-}} = 1.32 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $r_{Ti^{4+}} = 0.64 \times 10^{-10} \text{ m}$ ), 电子极化率亦很大 ( $\alpha_{e(O)} = 3.06 \times 10^{-60} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ ,  $\alpha_{e(Ti)} = 0.30 \times 10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ ); 于是氧离子在被加强了的极化场作用下, 电子云将发生明显的形变, 相应的偶极矩随之显著增大, 而这一点又通过金红石晶体的特殊构造 ( $C_{12}$  很大) 反作用到钛离子晶位上, 进一步增大了使钛离子发生位移的有效内电场, 促进钛离子发生更加强烈的位移。在这样反复加强的极化状态下, 便使得晶体的静介电常数上升到很高的数值。由上述分析的过程来看, 离子位移极化与电子位移极化的相互作用起着关键性的作用, 这两种形式的极化通过特殊的晶体构造“耦合”起来形成了某种形式的“正反馈”, 从而使晶体真实的有效电场得以明显增强。

最后需要指出的是当外电场的方向与金红石型的主轴(图示 C 轴)不一致时, 内电场结构系数  $C_{11}$ 、 $C_{22}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{21}$  的数值均要变化, 因此内电场亦随之变化, 而且在金红石型晶体中离子沿着不同方向位移时所受到的弹性恢复力是不相同的, 故介电常数的大小亦将发生变化。这也就是金红石晶体具有各向异性的原因, 正因为具有各向异性的特性, 资料中所给出的介电常数值必须标明沿何方向。

属于金红石型晶体的除  $TiO_2$  外, 还有  $MgF_2$ ,  $ZnF_2$ ,  $MnF_2$ ,  $FeF_2$ ,  $CoF_2$ ,  $NiF_2$ ,  $SnO_2$  和  $PbO_2$  等。它们的介电常数也可以采用与  $TiO_2$  相似的公式来计算。

以上对于金红石型晶体的讨论适用于钙钛矿型晶体。钙钛矿型晶体亦具有高的介电常数, 其原因同样在于钛氧离子间的强的相互作用, 不过, 这时应该注意钙钛矿型晶体的一个特殊问题, 即构成中的氧离子被分成了两类, 即: 沿着钛离子的运动方向与钛离子在同一直线上的氧离子“3”使内电场相互加强 ( $C_{23}$  和  $C_{32}$  为很大的正值)。这类氧离子发生强烈的电子位移极化, 故一般称之为“活泼的”氧离子; 位于与钛离子运动方向垂直的晶面上

的氧离子“4”，使内电场削弱（ $C_{42}$ 和 $C_{24}$ 为较大的负值），不会有很大的电子位移极化，这类氧离子则称为“不活泼的”氧离子。但综合上述分析，钛氧离子之间的相互作用仍然是相当强烈的，这是钙钛矿型晶体具有很高介电常数的原因。钙钛矿型晶体如 $\text{CaTiO}_3$ （或概括为 $\text{ABO}_3$ ，其中A代表二价正金属离子，如 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 等，B为四价金属离子如 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Zr}$ 等）中，钙离子（或A型离子）对极化的贡献常常可以略去，其内场结构系数很小。

### 高介晶体中的弛豫机构

如前所述，低介晶体中如有缺陷或杂质，能使损耗角正切增大，并出现损耗最大值 $\text{tg}\delta_m$ ，但对晶体的介电常数影响不大。然而，在金红石型与钙钛矿型晶体中出现弛豫极化时，即使杂质浓度不很大，晶体的结构仅发生局部的畸变而并不破坏晶体内部出现强大的内电场时，则由缺陷或杂质所形成的弱联系离子将处在这类高介晶体中所特有的强大的内电场作用下。此时，虽然缺陷的浓度不高，也将使材料的介电常数强烈地上升并伴随着出现十分明显的松弛损耗特点。例如，在金红石晶体 $\text{TiO}_2$ 中引入微量的碱土金属氧化物 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{MgO}$ 等时，材料的介电常数将由100左右猛增至数千。而 $\text{tg}\delta$ 值的极值很高，损耗很大。图4-27为 $\text{TiO}_2$ 中含有少量 $\text{SrO}$ 时的 $\epsilon$ 和 $\text{tg}\delta$ 与温度和频率的关系。由图可见， $\epsilon$ 和 $\text{tg}\delta$ 随温度和频率变化很大。 $\text{tg}\delta$ 的温度极值随着频率的增高明显地向高温方向移动，表现出了典型的弛豫极化特征。

钙钛矿型晶体亦存在和金红石型晶体类似的弛豫特性。例如，在 $\text{CaTiO}_3$ 或 $\text{SrTiO}_3$ 中添加少量的 $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ ，通过异价代换，在A型晶位上形成缺位后也显示出明显的弛豫极化特征。这时材料的介电常数可上升到1000左右，由于其弥散区位于低温，

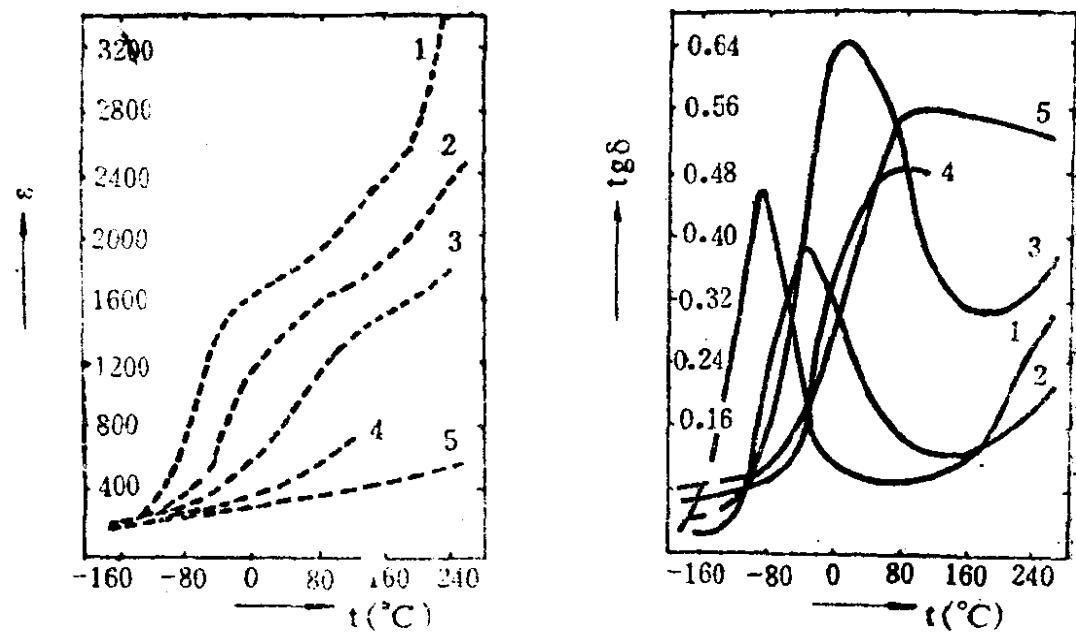


图4-27 不同频率下( $100\text{TiO}_2+1.25\text{SrO}$ )的 $\epsilon$ ,  $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

1— $f=50\text{Hz}$ , 2— $f=1\text{kHz}$ , 3— $f=10\text{kHz}$ ,  
4— $f=55\text{kHz}$ , 5— $f=100\text{kHz}$

室温下的 $\text{tg}\delta$ 仅为 $10^{-3}$ 左右, 这为工程技术提供了一种在室温下或较高温度范围内具有低损耗的高介电常数优质材料。工程上制造的锶钛陶瓷就是利用 $\text{SrTiO}_3$ 的钙钛矿型结构的强的内电场, 加入钛酸铋( $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ )后, 形成锶离子空位, 产生离子弛豫极化而获得大的介电常数的。

我们至今还不能直接观察从而确认弛豫过程的微观机构, 但可以借助于德拜的单个松弛时间的极化理论, 来近似估算晶体中的松弛离子的活化能, 以判明晶体中的松弛机构。

根据德拜理论,  $\text{tg}\delta$ 的极值条件为:

$$\omega_m \tau = \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}}, \quad (4-74)$$

其中, 松弛时间  $\tau = \frac{1}{2\nu} e^U/kT$ ,  $\nu$ 为弛豫离子在势阱中的振动频率。U即为弛豫过程中弛豫离子的活化能。

如果当  $T = T_1$  时,  $\operatorname{tg}\delta$  在  $\omega_{m1}$  时达到极值, 则

$$\omega_{m1}\tau_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_{s1}}{\epsilon_{\infty 1}}}, \quad \tau_1 = \frac{1}{2\nu_1} e^{U/KT_1};$$

如果当  $T = T_2$  时,  $\operatorname{tg}\delta$  在  $\omega_{m2}$  时达到极值, 则

$$\omega_{m2}\tau_2 = \sqrt{\frac{\epsilon_{s2}}{\epsilon_{\infty 2}}}, \quad \tau_2 = \frac{1}{2\nu_2} e^{U/KT_2}.$$

当  $T_1$  与  $T_2$  相差不多时, 可认为不同温度下的介电常数  $\epsilon_s$  与  $\epsilon_{\infty}$  相差不大。此时便有

$$\sqrt{\frac{\epsilon_{s1}}{\epsilon_{\infty 1}}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_{s2}}{\epsilon_{\infty 2}}},$$

即  $\omega_{m1} e^{\frac{U}{KT_1}} \approx \omega_{m2} e^{\frac{U}{KT_2}}, \quad (4-75)$

由于弱系弛豫离子在势阱中的固有振动频  $\nu$  随温度变化极小, 可认为  $\nu_1 = \nu_2$ , 因此, 式(4-75)成立。

对式(4-75)两边取对数, 略加变换后即可得出弛豫离子的活化能  $U$ :

$$U = KT_1 T_2 \frac{\ln \omega_{m1} - \ln \omega_{m2}}{T_1 - T_2}. \quad (4-76)$$

由式(4-76)可见, 只要能确定对应出现  $\operatorname{tg}\delta$  最大值时的频率和温度, 即可很容易地算出活化能  $U$ 。对于各种不同的杂质根据  $\omega_{m1}$ 、 $T_1$ 、 $\omega_{m2}$  和  $T_2$  的实验值估算出的  $U$  值见表 4-13 所示。

表 4-13 金红石晶体中弛豫离子的活化能

100个 $\text{TiO}_2$ 分子中的 RO 分子数	$U(\text{eV})$
1.25 SrO	0.24
1.25 CaO	0.26
1.25 BaO	0.23
1.25 ZnO	0.20
1.25 MgO	0.22

由表可见，对于不同种类的杂质，活化能U的大小很少变化，故借此可以判明这类晶体中的弛豫离子不是别的而主要是钛离子，杂质的作用只是使晶体中出现空位，使得缺陷附近的晶格变松，这就给钛离子的弛豫运动创造了有利环境。斯卡那维还计及不同温度下 $\epsilon_0$ 和 $\epsilon_\infty$ 的变动，精确地研究了活化能U值随温度和频率的变化关系，从这些结果进一步肯定了晶体中的弛豫质点确是钛离子。但是在钛离子与杂质离子、晶格空点之间还存在着相互影响，这种相互影响使得金红石晶体中的松弛极化与德拜理论不完全一致，松弛时间分布很宽。

在钙钛矿型晶体中也有上述类似现象，斯卡那维认为钙钛矿型晶体中的松弛机构也是钛离子。如果引入少量 $\text{Bi}_{2/3}\text{TiO}_3$ ，出现的钽离子空位，将引起晶体中靠近该空位附近的氧八面体发生膨胀，同样给钛离子的弛豫运动创造了有利的环境（钛离子位于氧的八面体中）。图4-28为钛酸锶的柯尔一柯尔图，由图可见，该种材料的 $(\epsilon'' - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 和 $(\epsilon' - \epsilon_\infty) / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 的关系与半圆相差甚远，且还不是一个圆弧，这说明晶体中的松弛时间不是单一的，松弛时间的分布也不是对称的。斯卡那维认为这是由于晶格缺陷附近的氧八面体受到不同程度的畸变所致。

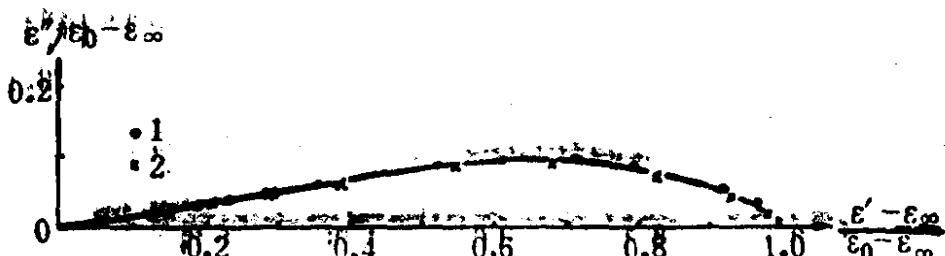


图4-28 钛酸锶的柯尔一柯尔图

## 二、无定形无机玻璃

在第二章2.4.1一节中，介绍了玻璃成分对玻璃介质电导特性的影响，其中具有重要应用意义的是“中相效应”及“压抑效应”，因为利用这两种效应，分别可以使含两种碱金属氧化物和

含有一种碱金属与一种碱土金属氧化物的玻璃，在其浓度比值为一适当值时出现电导率 $\gamma$ 下降的希望的结果。

实验与试验结果表明：玻璃成分对介质损耗的影响与它对电导的影响完全相仿。例如，含碱金属离子的玻璃，其介质损耗照例很大，如图4-29所示。但含有两种碱金属离子的碱玻璃中存在“中和效应”，使玻璃的 $\text{tg}\delta$ 明显降低，且在其浓度比值为一适当值时， $\text{tg}\delta$ 具有极小值，如图4-30所示。

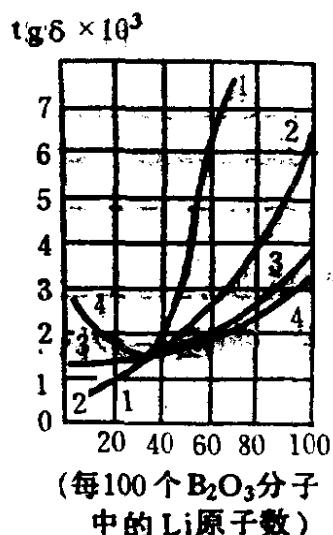


图4-29 钾(K)的浓度不同时硼锂钾玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与锂(Li)的浓度的关系  
1-硼锂玻璃；2-每100个 $\text{B}_2\text{O}_3$ 分子中含30个K原子；3-含50个K原子；4-含70个K原子

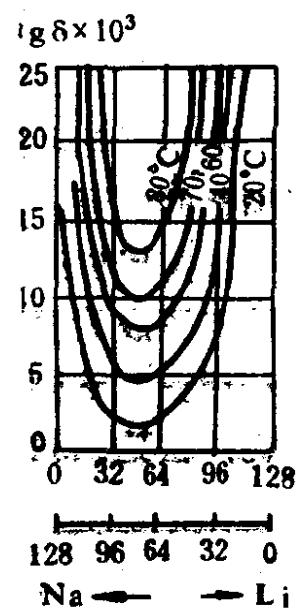


图4-30  $f=2\times 10^6$ 赫而温度不同时硼碱三重玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与碱性氧化物浓度的关系  
Na与Li的总浓度不变，约为每100个 $\text{B}_2\text{O}_3$ 分子中128个原子

实验证明了如在玻璃成分中碱离子的含量太少时，是不会出现中和效应的，而且中和效应的出现与玻璃的形成剂的类型是无关的。如图4-30所示，玻璃形成剂为 $\text{B}_2\text{O}_3$ ，若用 $\text{SiO}_2$ 作为玻璃形成剂，同样能在一定条件下出现中和效应，如图4-31所示，中和效应主要决定于碱元素的离子比。多次试验表明，出现中和效应最强的对应离子比为： $N_{\text{Li}}/N_{\text{Na}}=0.60$ ， $N_{\text{Na}}/N_{\text{K}}=0.82$ ；

$N_{Li}/N_K = 0.450$ , 比值基本上与测试频率和温度无关。

在只含形成剂氧化物的所谓纯玻璃中, 由于结构紧密、键能大, 在电场作用下, 一般只存在弹性位移极化(电子式极化和离子式极化), 故介电常数 $\epsilon$ 较小, 一般为 $5.5 \sim 12$ ,  $\text{tg}\delta$ 也很小, 约为 $10^{-4}$ 数量级, 并且在很宽的频率与温度范围内不发生变化, 因此, 过去一直认为纯玻璃是不存在松弛极化机构的, 然而, 近些年来精细研究发现在低温下( $<100\text{K}$ )存在着一个明显的 $\text{tg}\delta$ 峰值,  $\text{tg}\delta$ 值高了一个数量级(约 $1.4 \times 10^{-3}$ )。

$\text{tg}\delta$ 峰值的出现, 根据德拜极化理论可以判明其中必存在某种松弛机构。不过, 这种并非由杂质和缺陷引起的松弛损耗至今还不能得到满意的解释, 因此, 常常称此损耗为结构式损耗。当玻璃中引入变形剂用以改善玻璃的工艺等性能时, 将使玻璃结构变松, 引进的离子成为弱联系离子, 出现松弛极化和松弛损耗, 加之电导损耗因素, 这样, 一般玻璃中的损耗将由三部分组成, 即: 结构损耗, 松弛损耗以及电导损耗, 如图4-32所示。

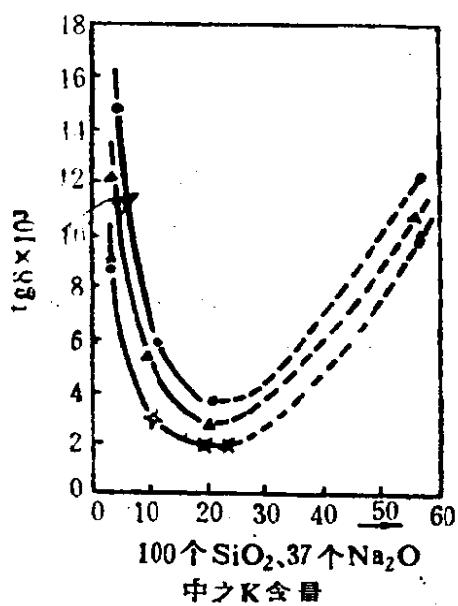


图4-31 增加另一碱离子时硅钠玻璃出现的中和效应

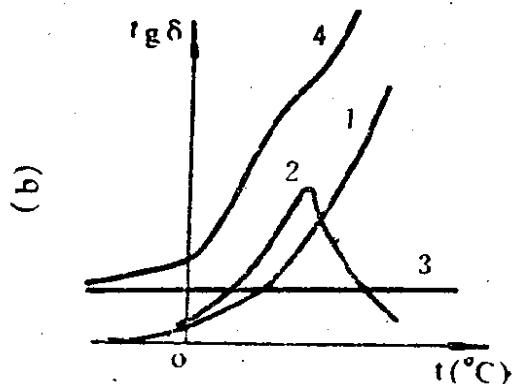


图4-32 玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系  
1-电导损耗; 2-松弛损耗; 3-结构损耗; 4-总损耗

一般来说，在三种损耗成分中哪一种占据优势，这与选定的外部条件（如温度与频率）有关。通常，在工频或直流及高温下，以电导损耗为主；在高频下以松弛损耗为主；而在低温高频下则以结构式损耗为主。不过，在实际工作中所得到的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系中，并不出现最大值，但是，在 $\text{tg}\delta$ 中减去电导损耗

（即： $\text{tg}\delta_{\text{松}} = \text{tg}\delta - 1.8 \times 10^{10} \frac{\gamma}{\epsilon_f}$ ，参见式3-37），以分出松弛损耗成分，那么，一般就能看到最大值。

# 第五章 自发极化与铁电晶体

## 本章内容提要

首先阐述了自发极化与其它极化的根本区别在于前者极化的产生不依赖于外电场，利用分子理论论证了“ $3\epsilon_0$ 突变（CGS制中为 $4\pi/3$ 突变）”“极化强度突变”的现象，重点还以钛酸钡（BaTiO<sub>3</sub>）为典型铁电晶体论述了铁电的微观理论，同时又以含氢键的磷酸二氢钾（KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）为例，介绍了无序—有序氢质子理论。由于上述两种理论均依赖于对铁电晶体结构的了解，故还介绍了不依赖于物质构造而只需将铁电晶体视为热系统而应用热力学定律解释铁电现象的热力学理论。注意了晶体的对称性对铁电性的影响，最后还介绍了新近发展的“软模理论”以及反铁电体、热释电体以及压电体的一般概念及其应用。

### §5-1 自发极化与铁电体概论

物质的铁电性是在罗息盐（Rochelle salt）中首次发现的。1672年法国罗息城的药剂师薛格涅特（Seigneett）证实这种盐是一种化合物，属于酒石酸的钾钠复盐，其分子式为NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O。1894年Pockels报道了罗息盐具有异常大的压电常数，1920年Valasek观察到了罗息盐晶体（斜方晶系）铁电滞回线，此后，有好几个国家对这种晶体的铁电性质进行了深入地研究，并分别于1935年、1942年又发现了磷酸二氢钾（KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）及其类似晶体中的铁电性与钛酸钡（BaTiO<sub>3</sub>）陶瓷的铁电性。

迄今为止，已发现的具有铁电性的材料，就有一千多种。因此，铁电性，作为一种特殊的介电性能其研究一般认为起始于1920年。

研究成果可以用以下两张图概括表示：图5-1表示从1920

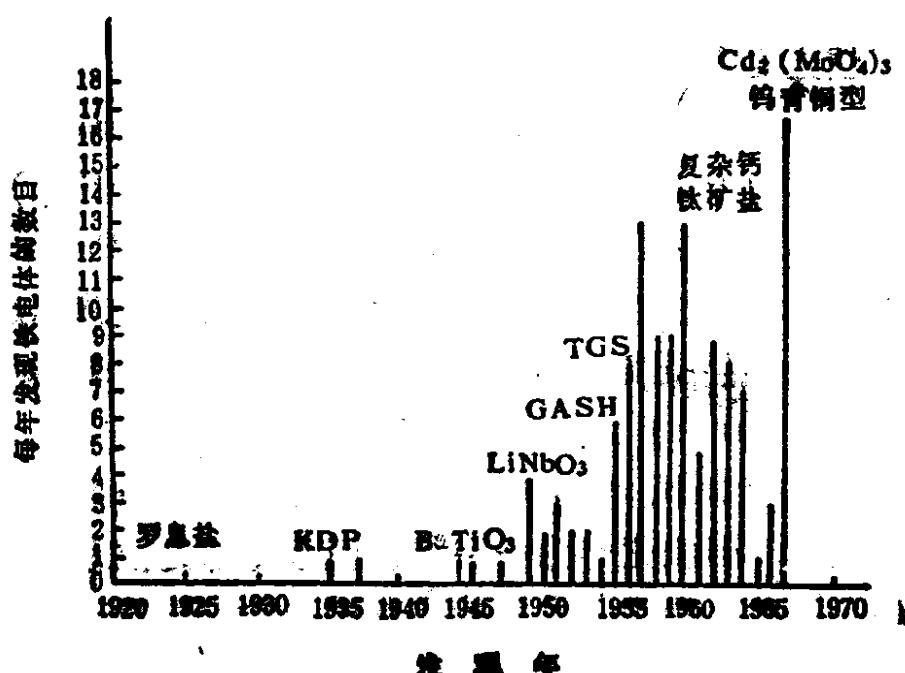


图5-1 每年所发现的铁电体数（仅计算纯物质）

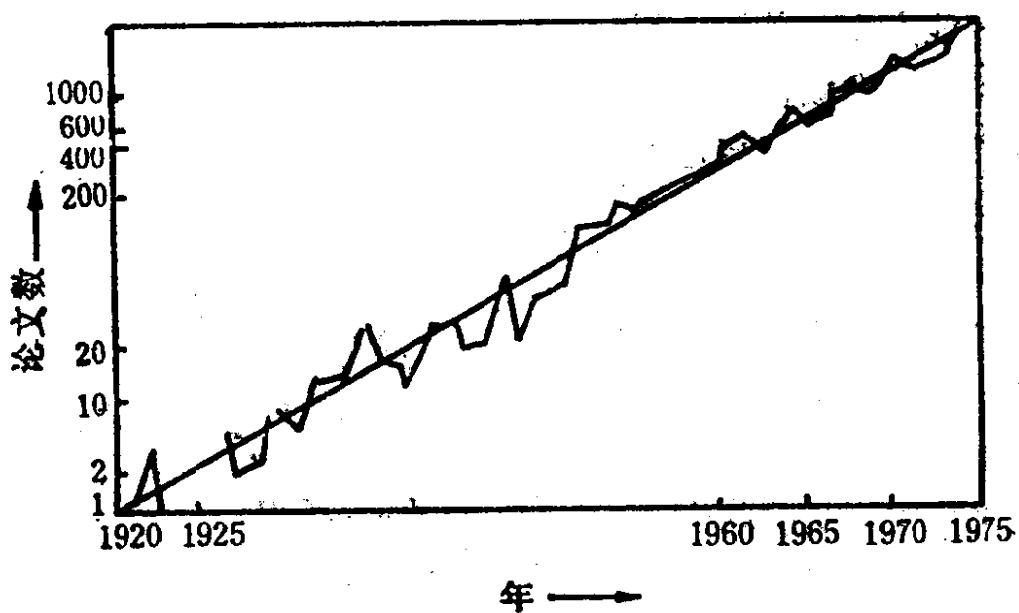


图5-2 国际上已发表的有关铁电方向的论文数量统计

年到 1967 年的 47 年间，每年所发现的铁电体数目，图中所标出的材料是有代表性的典型铁电体；图 5-2 示出从 1920 到 1975 年期间国际上发表的有关铁电方面的论文数目，由该图可见，所发表的研究论文数就平均意义上说是随时间直线上升的，这说明铁电性的研究始终是一个十分活跃的学术领域。

在习惯上之所以称为铁电体 (ferroelectric)，主要是因为这类介质所表现出的物理现象，类似于铁磁体(ferromagnetic)：铁磁材料具有自发磁化 (Spontaneous magnetization) 特性，而铁电体则具有自发极化(Spontaneous electric Polarization) 特性；铁磁材料在磁感应与磁场强度间的关系上呈现磁滞回线，而铁电体在电极化强度与电场强度间的关系上呈现电滞回线 (hysteresis curve)。

在前面第一章中，我们所讨论的各种形式的极化，虽其极化机制各不相同，但极化作为一种物理现象却都是依赖于外施电场的作用的，因此，就这一共同特点来讲，它们均属于 感应式 极化。然而，铁电体所表现出的自发极化，却是不依赖于电场的存在的，换句话说，即使不存在外加电场的作用，铁电物质中的自发极化亦能产生。外加电场

的作用能使自发极化反转。

感应式极化强度与电场强度间的关系是一种直线性关系，具有这种特性的电介质称为线性电介质。自发极化强度与电场强度间的关系则是一种非线性关系，具有自发极化的铁电晶体的介电常数决定于外施电场强度，因此，铁电晶体实际上是一

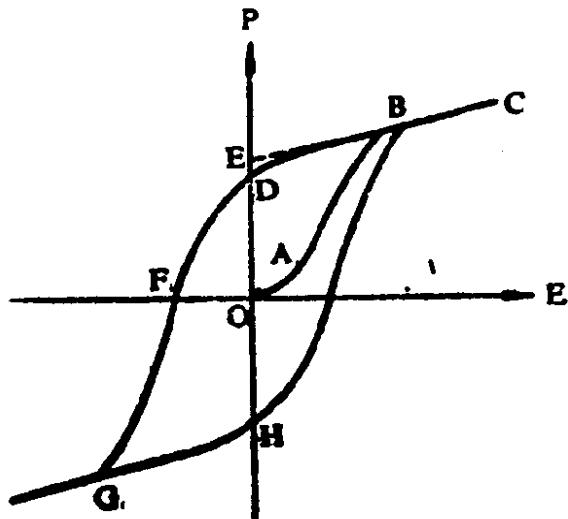


图 5-3 铁电体的电滞回线

种非线性介质。图 5-3 表示铁电体在铁电态下极化对电场关系的典型回线—电滞回线。

电滞回线的形成可以用电畴 (domain) 的变化来解释：近代实验技术可以清晰地观察到铁电晶体电畴结构的存在，介质理论已经确认电畴实际上就是一些沿不同方向的自发极化区域，在每一个这样的区域内，铁电体的永久偶极子沿同一方向排列，故存在一固有电偶极矩，但如果晶体内的偶极子全排向同一方向（单畴），那么，周围空间将储存相当大的静电能量，从能量角度看，这属于一种不稳定的状态。为了减少这种能量，在没有外电场的状态下铁电晶体将分成许多个电畴，在每一个电畴内部，偶极子沿同一方向整齐地排列着，但与相邻的电畴内偶极子的排列方向则相差  $90^\circ$  角或  $180^\circ$  角，如图 5-4 所示，晶体的这种状态相当于能量最低值最为稳定的状态。

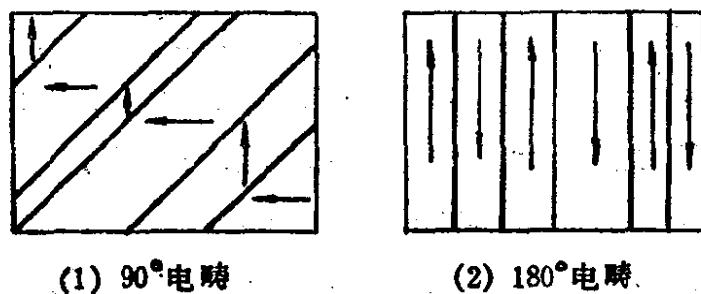


图 5-4 铁电晶体的电畴结构

由于上述原因，铁电晶体作为一个整体来看，并不是呈现极化状态。形成电畴时，为了维持其边界—电畴壁 (domain wall) 需要一定的能量，因此，电畴的大小与数量由静电能的减少与畴壁能的增加保持均衡来决定。

问题是极化反转是怎样影响极化强度  $P$  与外加电场强度  $E$  间的关系的？我们假设晶体起初包含有相等数目的正电畴和负电畴（假设方向向上为正，向下为负），这意味着整个晶体的极化强度是等于零的。如果我们先施加一小的电场（设沿正向或方向向

上），将得到  $P$  与  $E$  间的线性关系，这相等于图 5-3 中的 OA 段，因为很弱的电场不足以改变任何电畴。但如果增大电场强度，那么就有一些负电畴（negative domains）转向正方向，极化强度将迅速增大（AB 段），直到所有的电畴均沿正方向排列时为止，这时达到“饱和”状态。在低温下，如果所有的电畴都与电场方向一致，那么在电场高于对应于“饱和态”的电场时，只有感应极化对应于电场的增大而增大（BC 段）。如果减小电场，极化强度一般不回到零，而是沿着 C→D 变化，即便电场减小至零，仍还有一些电畴保持在正方向占优势，晶体将出现一剩余极化（remenant polarization） $P_r$ （OD）。把直线部分 BC 外推到与纵轴相交于 E，OE 即为自发极化强度，记为  $P_s$ 。

当电场方向反向时，在达到某一电场数值 OF 下，极化强度才能为零，这一电场称为矫顽电场（coercive field），记为  $E_c$ 。如果使电场沿反方向继续增大，则所有电畴最后达到沿同一方向（负方向）排列（G 点）。当电场在反方向减小且重新在正方向变化时，则通过 G→H→C 返回原来的状态，于是，在  $P$  与  $E$  的关系上，形成了一个电滞回线（CDGHC）。电滞回线的存在，是铁电晶体的一个重要特征，如果从实用的观点出发，甚至可认为有无电滞回线存在是判断材料是否铁电材料的依据。因此，常应用 Sawyer 和 Tower 设计的电路（见图 5-5）来观察电滞回线。图 5-5 表明，加在被观测材料组成的电容器  $C_x$  上的电压  $V_x$  等于示波器电极 1 和 2 之间的电压，当用比试样的静电电容  $C_x$  大很多的标准电容  $C_0$  与试

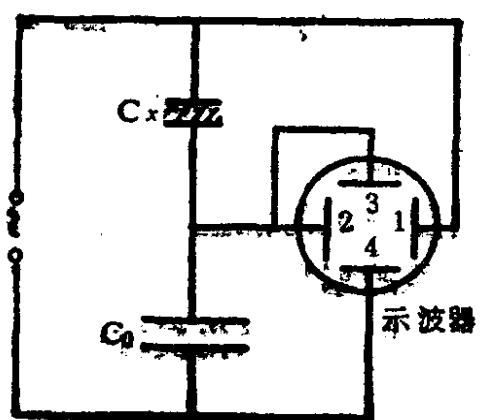


图 5-5 观测电滞回线的电路原理图（根据 Sawyer 和 Tower）

样串联接入电路，则交流电压  $V$  基本上全部加在试样上。（即  $V_2 \approx V$ ）。由于流经  $C_x$  的电流也流入  $C_0$ ， $C_x$  上的电荷变化便与  $C_0$  上的电荷变化相等（示波器极间电容很小）。如果用  $Q$  表示电荷，则电极 3 和 4 之间的电压就是  $Q/C_0$ ，因此，在示波器的荧光屏上就可观察到  $Q/C_0 \sim V$  的曲线，即对应于晶体的  $P \sim E$  变化曲线。

假若我们用岩盐或石英晶体作为试样，用上述电路由示波器观察，所能得到的只是如图 5-6 所示的线性关系，这就表示存储在这类晶体电容器 ( $C_x$ ) 中的电荷正比于电压  $V$ ，因此，晶体的介电常数与电压（或电场）无关，这是线性介质的特征，于是可以判明岩盐与石英晶体不是铁电晶体，尽管石英晶体是优良的压电晶体，却不是铁电晶体，因为它不具有电滞回线。但如果我们将钛酸钡薄片作为被测试样，那么就可以观察到如图 5-3 所示的电滞回线。结果证明钛酸钡是铁电体。这样，我们就可以给铁电体下个最简单的定义，即：凡是能够观察到电滞回线的材料便为铁电体。在某个温度范围内，晶体是铁电体的，则称之为铁电晶体。

对铁电晶体来说，其总的极化强度  $P_{\text{总}}$  应为自发极化强度  $P_s$  与感应极化强度  $P_{\text{感}}$  之和，即

$$P_{\text{总}} = P_{\text{感}} + P_s. \quad (5-1)$$

由图 5-3 可见，铁电晶体的总极化强度是电场的多值函数，这样就产生这样一个问题，即具有非线性的铁电体其介电常数如何确定？按一般惯例，我们常将铁电体的介电常数用所谓“微分介电系数”来表示：

$$\epsilon_0 \epsilon_r = \left( \frac{\partial D}{\partial E} \right)_{E \neq 0} = \epsilon_0 + \frac{\partial P}{\partial E} \quad (5-2)$$

亦即用电滞回线上 OA 曲线段在原点附近的斜率来表达微分介电

系数。显然，此时由于外施电场很弱在铁电体内是没有任何电畴反转的，同时， $\partial P/\partial E$  值通常很大，故可把式(5-2)右边的真空介电常数  $\epsilon_0$  略去。

最后需要指出：根据对电滞回线的研究发现，样品加热与外加电压改变均对回线产生影响，前者，在将样品加热升温至某一特定温度以上时，电滞回线会消失而代之以一条如图5-6所示的直线，这表明此铁电晶体在特定温度以下呈铁电态，而在特定温度以上则变为非铁电态。这一特定温度称为居里温度(Curie temperature)，不同的铁电材料具有各不相同的居里温度，后者，当外加电压大小改变，电滞回线所包围的面积大小随之改变，相应的矫顽电场  $E_c$  亦随之改变，因此，矫顽电场仅对所加一定交变电压的峰值时来确定的。从铁电体的应用观点来看，矫顽电场( $E_c$ )是一个重要的材料参数，有时以矫顽电场的高低将材料分为“硬材料”和“软材料”，硬材料具有高的  $E_c$  值，软材料则具有低的  $E_c$  值，它们有着不同的应用场合，例如，前者可作为大功率的超声波换能器使用，而后者则可作为微音器或拾音器使用。

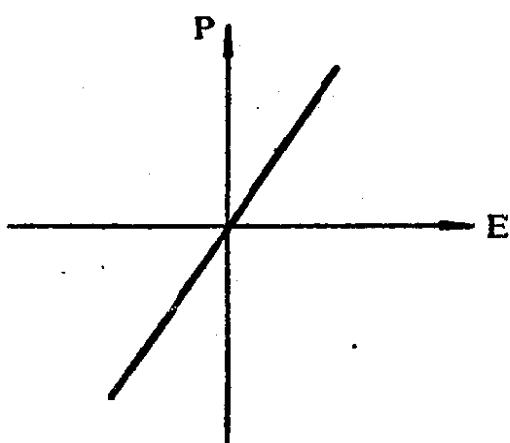


图 5-6 在普通晶体中所观察到的极化曲线

## §5-2 铁电晶体的分类

铁电晶体首先是晶体，但并非所有的晶体都是铁电晶体，而只有那些具有特殊晶体构造的少数晶体才是铁电晶体。从一般意义上讲，我们应该熟悉晶体的分类方法，在此基础之上，再转而

研究铁电晶体的分类，从而为分析晶体具有铁电性应具备哪些必要条件提供科学的依据。

由固体物理或结晶学知识可知，晶体的宏观对称素只有四大类：对称面（用符号“m”表示），对称中心（用符号“i”表示）、旋转对称轴（ $360^\circ/n$ ,  $n=1, 2, 3, 4, 6$ , 分别为1重，2重…6重对称轴）以及象转轴（分别记为 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ ），其中独立的对称素只有m、i、1、2、3、4、6和 $\bar{4}$ 等共8种，若将它们按照对称素组合定理，应用群论推导出32种对称型或点群（point groups），且分属于7个晶系，见表5-1所列。

表5-1 晶体的32种点群符号

晶系	点群 (国际符号)	备注	晶系	点群 (国际符号)	备注
三斜	$\frac{1}{1}$	*+		$6/m$	
单斜	$2$ $m(\bar{2})$ $2/m$	*+ *+ *+	六角	$6\ 2\ 2$ $\bar{6}\ m\ 2$ $6/m\ m\ m$	* * *
正交	$2\ m\ m$ $2\ 2\ 2$ $m\ m\ m$	*+ * *		$4$ $\bar{4}$ $\bar{4}\ 2\ m$ $4\ 2\ 2$ $4\ m\ m$ $4/m$ $4/mmm$	*+ * * * *+ *
三角	$\frac{3}{3}$ $3\ m$ $3\ 2$ $\bar{3}\ m$	*+ *+ * *	四角		
六角	$6$ $\bar{6}$ $6\ m\ m$	*+ * *+	立方	$2\ 3$ $\bar{4}\ 3\ m$ $m\ 3$ $4\ 3$ $m\ 3\ m$	* * *

注：备注栏中有“\*”号者代表可有压电效应；  
有“+”号者代表有热释电效应和铁电效应

表列国际符号最简明地表示出每一点群的基本对称素。在一般情况下国际符号包含着三个位（也有二个位与一个位的），在各晶系中，规定了三个位所对应的方向，其方向均与该晶系的点阵中的  $\vec{a}$ 、 $\vec{b}$ 、 $\vec{c}$  有关，其相应方向见表 5-2 所示。

表5-2 国际符号中三个位的方向

晶 系	国际符号中三个位的方向	备 注
立 方	$a, (a+b+c), (a+b)$	
六 角	$c, a, (2a+b)$	
四 角	$c, a, (a+b)$	
三 角	$c, a,$	
正 交	$a, b, c$	
单 斜	$b$	
三 斜	$a$	

利用表列国际符号确定晶型举例：

表 5-1 六角晶系中有一国际符号  $6mm$ ，对照表 5-2 可知：在  $c$  的方向有一个 6 重轴；垂直于  $a$  的方向有一个包含 6 重轴的对称面；垂直于  $(2a+b)$  的方向有一个包含 6 重轴的对称面。按照面与轴的组合定理，可以确定其必有六个对称面包含 6 重轴，故对称型应为  $(6 \times 6, 6 \times m)$ ，无对称中心存在，这是从结构上保证晶体具有铁电性与压电性的必要条件，实验证明：属于  $6mm$  点群的六角晶体既具有铁电性又具有压电性。又如在四角晶系中，有  $\frac{4}{m}mm$  点群，其第一位  $\frac{4}{m}$  表示在  $c$  的方向有一个 4 重对称轴，垂直此方向有一个镜面。按照“偶重对称轴垂直对称面，其交点必为对称中心”的组合定理，应产生一个对称中心，故其对称型为  $(4, m, i)$ 。既有对称中心，不可能产生铁电效应与压电效应。

由表 5-1 可知，在 32 个点群中，有 10 种点群晶体具有自发极化。它们都是热释电晶体，即温度的改变导致偶极矩数值的改变的一类晶体。热释电晶体具有自发极化，它们是否也是铁电晶体？研究结果表明，热释电晶体的自发极化可能随外电场而反转，也可能不随外电场而反转，只有其中自发极化能随外电场反转的那些热释电晶体才又是铁电晶体，因此，从这个意义上来说，铁电晶体是热释电晶体的一个亚族。上述 10 种点群（三斜， $1$ ；单斜， $m$  和  $2$ ；正交， $2mm$ ；三角， $3$  和  $3m$ ；六角， $6$  和  $6mm$ ；四角， $4$  和  $4mm$ （都是非中心对称的晶体，它们都具有唯一的一个存在自发极化的轴，故常称此为 10 个极性的点群。对称性属于 10 个极性点群的晶体都是热释电晶体，按照刚才所指出的，它们可以分成两大类：第一类包括那些自发极化不能随外电场反转的晶体，如电石（ $3m$ ），单水硫酸锂， $CdS$ ,  $CdSe$  和  $ZnO$  等。第二类包括那些自发极化可随外电场反转的晶体，即大家熟知的钽酸锂（ $3m$ ），硫酸三甘肽（ $2$ ），铌酸锶钡（ $4mm$ ），锆钛酸铅（ $6mm$ ）以及钛酸钡（室温下  $4mm$ ）等，它们都是铁电体。

铁电晶体的分类方法主要有以下几种：

1. 按结晶化学分类 根据材料的某些结构特征，可将铁电晶体分成两类，即：一类是含有氢键的晶体。属于这一类的铁电晶体有磷酸二氢钾（KDP）、三甘氨酸硫酸盐（TGS）、罗息盐（RS）等。这类晶体通常是从水溶液中生长出来的，故常被称为水溶性铁电体，又叫软铁电体；另一类是双氧化物晶体，如  $BaTiO_3$  ( $BaO-TiO_2$ )、 $KNbO_3$  ( $K_2O-Nb_2O_5$ )、 $LiNbO_3$  ( $Li_2O-Nb_2O_5$ ) 等，这类晶体是从高温熔体或熔盐中生长出来的，又称为硬铁电体。其中很多是以氧离子八面体为基本结构单元的，并在氧离子间隙中填有高价正离子，如  $BaTiO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $KTaO_3$ 、 $NaNbO_3$  等都具有这样的结构特点，它们可以归结为

$\text{ABO}_3$ 型， $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 离子处于A位置，而 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 离子则处于B位置。

2. 按极化轴多少分类 根据铁电体极化轴的多少，可将铁电晶体分成两类，即：一类是只能沿一个晶轴的方向极化的铁电体，如罗息盐(RS)、KDP等；另一类是可沿几个晶轴方向极化的铁电晶体，如 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 等。这种分类方法方便于铁电畴的研究。

3. 按照铁电体在非铁电相时有无对称中心分类 铁电晶体在晶体对称型上是不存在有对称中心这一对称要素的，但在其居里温度以上，铁电体即转变为非铁电体，根据此时物质结构有无对称中心可把铁电晶体分为两类，即：一类是其非铁电相无对称中心，如钽铌酸钾(KTN)和磷酸二氢钾(KDP)族的晶体。由于无对称中心的晶体一般是压电晶体，故它们都是具有压电效应的晶体；另一类是在非铁电相时有对称中心，故不具有压电效应，如 $\text{BaTiO}_3$ 、TGS(硫酸三甘肽)以及与它们具有相同类型的晶体。这种分类方法适用于铁电相转变的热力学处理。

4. 按相转变的微观机构分类 根据铁电晶体相转变的微观结构可以将其分为两大类，即：一类是位移型转变的铁电体，这类铁电晶体的转变是同一类离子的亚点阵(sublattice)相对于另一亚点阵的整体位移相联系。属于位移型铁电晶体的有 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 等含氧的八面体结构的双氧化物；另一类是有序一无序型转变的铁电体，这类铁电体的转变是同离子个体的有序化相联系的。有序一无序型铁电体包含有氢键的晶体，这类晶体中质子的运动与铁电性有密切关系，如磷酸二氢钾(KDP)及其同型盐就是如此。

近些年来还有人(1971年由Abrahams和Keve)提出“维度模型”分类法。这种方法系根据铁电体极性反转所要求的原子位移的不同，将铁电体分成三类，即：“一维型”一铁电体极性



磷酸二氢钾 KDP	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-150°	正交 mm2 四角 4 2 m	(001)	475(-177°C)	42	42	21	0
钴酸铅 PZ	PbZrO <sub>3</sub>	230	正交 mm2 立方 m <sup>3</sup> m	(100)					0
硫酸铵 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		-49; 5	正交 mm2 正交 mmm	(001)	0, 45(-60°C)	10	9	9	0
三甘氨酸硫酸盐 TGS	(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47	单斜 2 单斜 2/m	(010)	2, 2(室温)	9	50	4	0
丙酸钙镁 DSP	Ca <sub>2</sub> Sr(CH <sub>3</sub> COO) <sub>6</sub>	8.5	四角 4 四角 422	(001)	0, 23(0°C)				0
亚硝酸钠 NaNO <sub>2</sub>		163; 3	正交 mm2 正交 mmm	(010)	11, 7(室温)	7.4			0

反转时，其每一个原子的位移平行于极轴。典型的“一维型”铁电晶体为  $\text{BaTiO}_3$ ；“二维型”一铁电体极性反转时，各原子的位移处于包含极轴的平面内。典型的“二维型”铁电晶体为  $\text{NaNO}_2$ ；“三维型”一铁电体极性反转时在所有三维方向具有大小相近的位移。典型的“三维型”铁电晶体为  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。这种分类方法虽然具有明显优点，如它把晶体结构的微观变化与自发极化规律性地联系起来，然而，当不充分掌握材料的微观结构情况时，则难以实际应用。

一般说来，在分析铁电晶体铁电性的起因时，通常应用上述第4种分类方法，即按照位移型（displacive）铁电晶体和有序—无序型（Order-disorder）铁电体分别加以研究。表5-3列出属于这两种类型的主要的铁电晶体材料。

### §5-3 离子晶体产生自发极化的条件 与居里-外斯定理

我们设法以简单的概念来导出离子晶体产生自发式极化的条件。联想到磁性材料自发磁化的外斯（Weiss）理论，该理论实质上是一种具有分子理论本质的唯象理论。如果将这种理论应用于铁电晶体，将会发现许多有价值的结果。

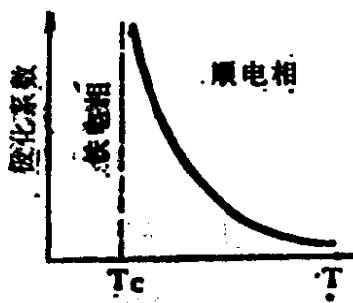


图5-7 铁电相变时的特性

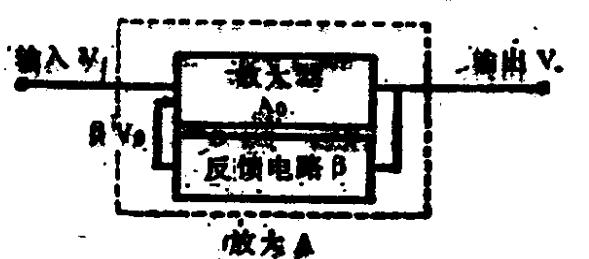


图5-8 反馈放大器

假设我们考察由垂直于自发极化的晶体薄片做成的晶体电容器，其在居里温度( $T_c$ )附近介电系数的变化如图5-7所示。应该注意到，这种晶体电容器的性能有许多特征和电路中的放大器及振荡器的性能类似。图5-8示出具有反馈电路的放大器框图，设图中放大器增益为A，输入输出电压分别为 $V_i$ 和 $V_o$ ，由放大器原理知。

$$A = V_o / V_i, \quad (5-3)$$

如果输出电压 $V_o$ 的一部分反馈到输入端，且用 $A_0$ 表示 $\beta=0$ 时的增益，那么，由图5-8很容易看出：

$$A_0(V_i + \beta V_o) = V_o. \quad (5-4)$$

由式(5-3)和式(5-4)组成的方程中消去 $V_o$ 和 $V_i$ ，便得到

$$A = \frac{A_0}{1 - \beta A_0} = \frac{1}{(1/A_0) - \beta}, \quad (5-5)$$

由式(5-5)可看出，当 $\beta A_0 \rightarrow 1$ 时，增益A就变为无限大，这在电路理论中就是Nyquist定理，该定理指出当超过这个值时就产生了自发振荡。当然，式中的量 $\beta$ 和 $A_0$ 一般都是复数，它们相等于交流电路中的相位变化，但为简便起见，假设它们为实数并且为正，于是，在满足 $\beta$ 变得大于 $1/A_0$ 或 $A_0$ 变得大于 $1/\beta$ ，根据Nyquist定理，放大器都要“转变”为振荡器。由式(5-5)得出的A和 $1/A_0$ 之间的关系示于图5-9，显然，图5-9与图5-7是相似的。

根据两者的相似性，可作如下对照：

放大器的“转变”      铁电体的电极化“突变”

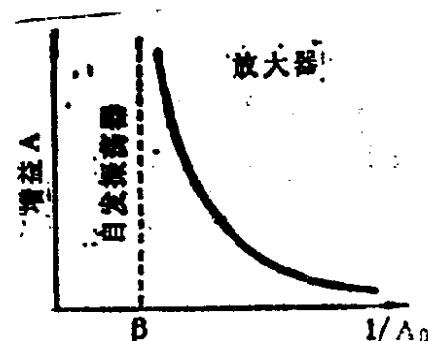


图5-9 从放大器到振荡器的“转变”

输入 $\leftrightarrow$ 电场  
输出 $\leftrightarrow$ 介电系数  
自发振荡 $\leftrightarrow$ 自发极化

由于部分输出  $\beta V_0$  反馈的结果 ( $\beta V_0$  是叠加在起始输入  $V_i$  上), 而使得总的输入变为  $V_i + \beta V_0$ , 这就是引起自发振荡的原因。同样, 可以推广认为: 铁电体的每一个偶极分子上的有效电场取  $E + \gamma P$  的形式, 亦能方便推导出产生自发极化的条件来。

假设有效电场取用洛伦磁场, 即

$$E_i = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P, \quad (5-6)$$

此处认为  $\gamma = \frac{1}{3\epsilon_0}$ ,  $\gamma$  常被称为“退极化因数”(其值由洛伦兹首先算出)。

将式 (1-50) 换写成

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \alpha_i}, \quad (5-7)$$

式中,  $\alpha_i$  为  $i$  型离子的电子和离子的极化率,  $N_i$  为每单位体积中  $i$  型离子的离子数。

由式 (5-7) 可见, 若

$$\sum N_i \alpha_i = 3\epsilon_0, \quad (5-8)$$

则介电系数变为无限大, 对照式 (5-6) 可见, 其结果相当于外施电场为零 ( $E = 0$ ,  $E_i = \frac{1}{3\epsilon_0} P$ ) 时, 存在一个有限的极化强度  $P$ 。外施电场为零, 可利用晶体电容器的两个金属电极以一根金属线相连来实现, 如图5-10所示。

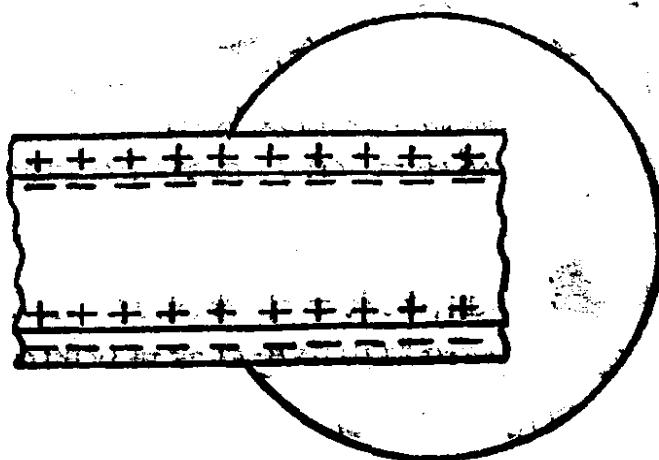


图5-10 用金属导线连接晶体电容器两电极

于是，我们可以作这样的假设，即：

$$1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum N_i \sigma_i = \frac{3}{C} (T - T_0), \quad (5-9)$$

这样，就可直接得到确定介电系数的居里一外斯定律：

$$\epsilon \approx \frac{C}{T - T_0}, \quad (5-10)$$

式中，C称为居里常数， $T_0$ 称为特征温度或居里一外斯温度。

由上述分析可知，在满足式(5-8)时， $\epsilon$ 变为无限大，这实际上意味着存在一个临界极化率 $3\epsilon_0$ 。今令临界极化率为 $\beta_{\text{临}}$ ，则在满足

$$\beta > \beta_{\text{临}} = 3\epsilon_0, \quad (5-11)$$

即：总极化率超过临界极化率时，是存在自发极化的条件。这种在某个临界条件之下极化强度突然变大的现象，有时被称为“极化强度突变”，若考虑到式(5-11)，又可称为“ $3\epsilon_0$ 突变”(SI制)或“ $4\pi/3$ 突变”(CGS制，“ $4\pi/3$  catastrophe”)。以上介绍的理论实际上是离子晶体铁电性的分子理论，它属于唯象理论。

上述分子理论结合洛伦兹有效场公式，很容易地推导出了铁

电转变的居里一外斯定律，并且简单给出产生自发极化的条件，但是，该理论亦有某些缺陷。如仅以洛伦兹公式所表征的长程作用考虑，并不足以解释某个晶体产生自发极化所具备的条件，相反，在很多情况下必须计及短程的耦合作用才足以解释铁电性的起因，加之如将推论应用到极性液体将会得到强极性液体在室温下也该发生自发极化的结论，显然，这是不符合事实的。

从应用观点上来说，居里一外斯定律（式 5-10）是很重要的，因为利用该定律可以方便地计算确定高于居里温度时材料的介电系数，以及介电系数随温度的变化。图 5-11 就是几种钙钛矿型结构的晶体在顺电相（非铁电相）的介电系数随温度变化的观测结果。

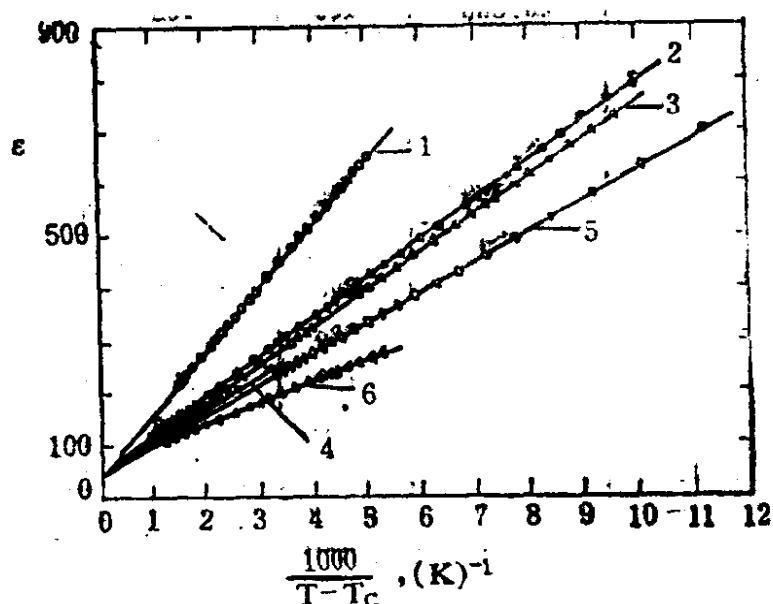


图5-11 钙钛矿型晶体在顺电态下 ( $T > T_c$ ) 介电系数对  $(T - T_c)^{-1}$  的函数关系 (根据 G. Rupprecht 和 R. O. Bell)

1— $\text{BaTiO}_3$ , 2— $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 3— $\text{SrTiO}_3$ ,  
4— $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ , 5— $\text{KTaO}_3$ , 6— $\text{CaTiO}_3$

但是，应用式 (5-10) 时，必须知道居里常数，表 5-4 列出了各种铁电体的居里常数  $C$ ，在同一表中，还同时列出了铁电居里温度  $T_c$ 、顺电居里一外斯温度  $T_0$  以及相变熵  $\Delta S$ ，这些数据

对下面讨论相变是有用的。

表5-4 各种铁电体的居里常数C、铁电居里点 $T_c$ 、顺电居里—外斯温度 $T_0$ 和相变熵 $\Delta S$

晶 体	C (K)	$T_c$ (K)	$T_0$ (K)	$\Delta S$ 卡/克分子/度
PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	300,000	833	803	
KNbO <sub>3</sub>	270,000	683	623	0.32
BaTiO <sub>3</sub>	170,000	381	370	0.12
PbTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	150,000	538	510	
PbTiO <sub>3</sub>	110,000	763	693	1.60
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> " (陶瓷)	110,000 63,000	153 185	177	0.09
SbSI	68,000	295	294	
AlNb <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	50,000	493	193	
NaNO <sub>3</sub>	5,130	437	436	0.7
RbH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4,140	146	146	
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3,260	123	123	0.74, 0.47
KD <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,850	205	205	0.47
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	2,840	97	97	0.87
(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	565	206	206	0.74
CaB <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (OH)·H <sub>2</sub> O	510	226	226	
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	226	270	270	0.5
RbHSO <sub>4</sub>	118	258	258	
LiNH <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O	30.7	106	106	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.4	223.5	223.5	4.2

由表 5-4 可以看出，各种铁电体的居里常数值的分布范围是相当宽的，作为极端可以相差 4 个数量级。研究发现，居里常数的数值大小与相变机理有着密切联系，因此，有人提出可按居里常数的大小对铁电体进行分类，当居里常数 C 在  $10^5$  数量级的铁电体形成一组，称为第 I 组；C 处在  $10^5$  和 10 之间的铁电体又可分成两组（预期它们的相变机理不一样），分别作为第 II 组和第

■组。其分组细节此处从略。

## §5-4 位移型铁电体自发极化的微观理论

位移型铁电体与有序—无序型铁电体相比，在化学组成上的特点是不含氢。表 5-5 列举了一些常见的不含氢的铁电体的晶体结构类型及其它主要特征。

表5-5 常见的不含氢的铁电体

物质名称	晶型	晶胞参数 Å (20°C)	T <sub>c</sub> (°K)
BaTiO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=3.986, c=4.026	393
SrTiO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=3.92	23
PbTiO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=3.896, c=4.1414	763
KTaO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=3.989	13
PbTaO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=3.92, c=4.51	510
PbHfO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=4.36, c=4.0988	493
KNbO <sub>3</sub>	钙钛矿	a=4.045, c=3.984	708
LiTaO <sub>3</sub>	钛铁矿	a=5.49, α=56°30'	>780
LiNbO <sub>3</sub>	钛铁矿	a=5.47, α=55°43'	773
Cd <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	泥绿石	—	183
Sr <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	泥绿石	—	183
PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	泥绿石	—	843
PbTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	泥绿石	—	533
NaVO <sub>3</sub>	泥绿石	—	653

在表列 14 种不含氢的铁电体中，要以 BaTiO<sub>3</sub> 的应用最为广泛，研究得也比较充分。因此，在分析位移型铁电体自发极化机理时，常以钛酸钡为代表。

由表 5-5 可知，钛酸钡具有钙钛矿型结构，一般说来，钙钛矿结构比较简单，图 5-12 示出 ABO<sub>3</sub> 型立方钙钛矿 (perovskite) 结构示意图，对 BaTiO<sub>3</sub> 而言，A—Ba<sup>2+</sup>，B—Ti<sup>4+</sup>，O—O<sup>2-</sup>。钛酸钡的居里温度为 120°C (393K)，在居里温度以上，是立方

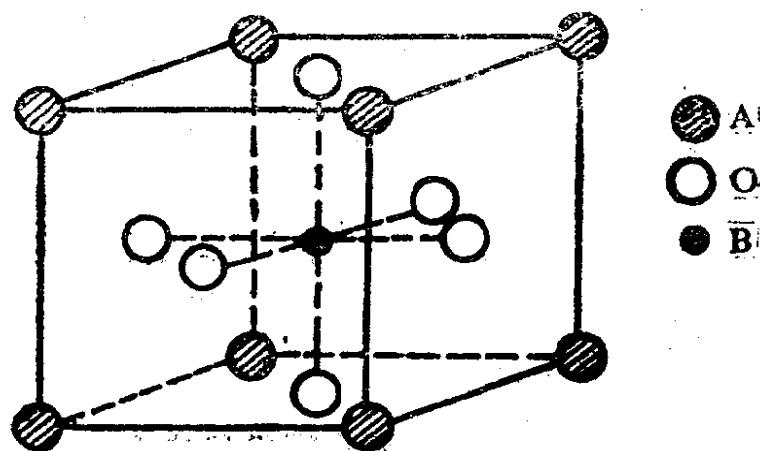


图5-12  $\text{ABO}_3$  立方钙钛矿型结构

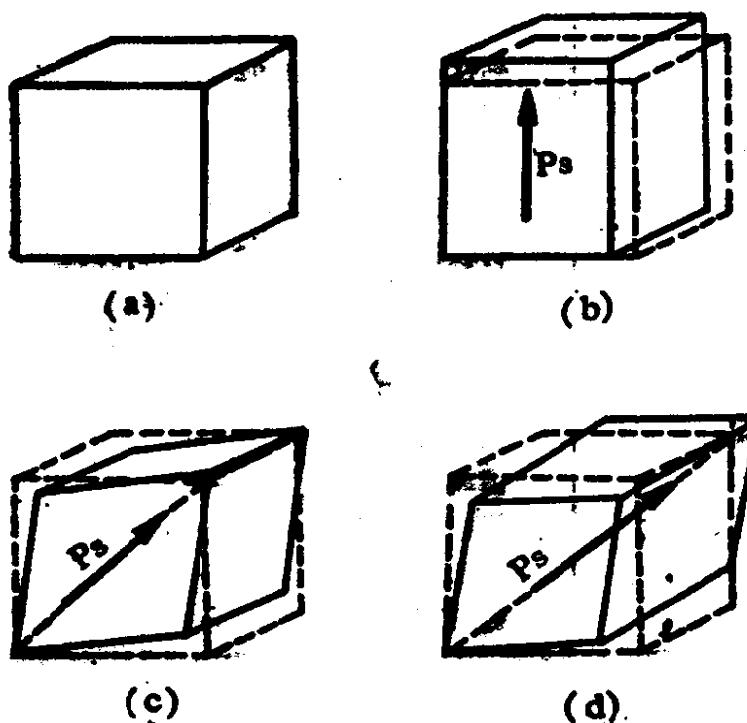


图5-13  $\text{BaTiO}_3$  的四个相的单元晶胞

图中：a—单轴， $T > 120^\circ\text{C}$ ； b—四方， $5^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ ；  
c—正交， $-90^\circ\text{C} < T < 5^\circ\text{C}$ ； d—三方， $T < -90^\circ\text{C}$

(虚线所示为原立方晶胞；粗实线箭头表示每一铁电相的自发极化的方向)

晶系（即3种点群）钙钛矿型结构顺电相，不存在自发极化。在  $120^\circ\text{C}$  以下，转变为四角晶系铁电相（4种点群）。自发极化沿原立方体的（001）方向，即四角晶系晶格三个互相垂直的轴

(a, b, c) 中的 c 轴方向。由表 5-3 可查得室温下钛酸钡的自发极化强度  $P_s = 26 \times 10^{-2}$  库/米<sup>2</sup>，小讯号下（电场沿单晶 a 轴方向）测得的介电系数约 5000。当温度降低到 9℃ 以下时，晶格结构又转变成正交系铁电相 (mm2 点群)，自发极化沿原立方体的 (011) 方向，亦就是原来立方体的两个 a 轴都变成极化轴了，换句话说，自发极化沿着两个 a 轴组成的晶面的对角线方向发生。当温度继续下降到 -90℃ 以下时，晶体进而转变为三角系铁电相 (3m 点群)，三个相互夹角为  $\alpha \neq 90^\circ$  的轴 a, a, a, 自发极化方向沿原立方体的 (111) 方向，亦即原来立方体的三个轴都成了自发极化轴，换句话说，此时自发极化沿着体对角线方向。以上的晶型转变与自发极化方向的变化详见图 5-13 所示。

综上所述，钛酸钡具有三个铁电相，为三个不同的晶格结构所对应，相应地，存在三个转变温度，按通常习惯，我们规定其中最高的转变温度为居里温度，故钛酸钡的居里温度为 120℃。

晶格结构的变化伴随着晶格参数的有规律地变化。根据 X 射线衍射法测得的不同温度下的晶格参数绘成图 5-14 所示的函

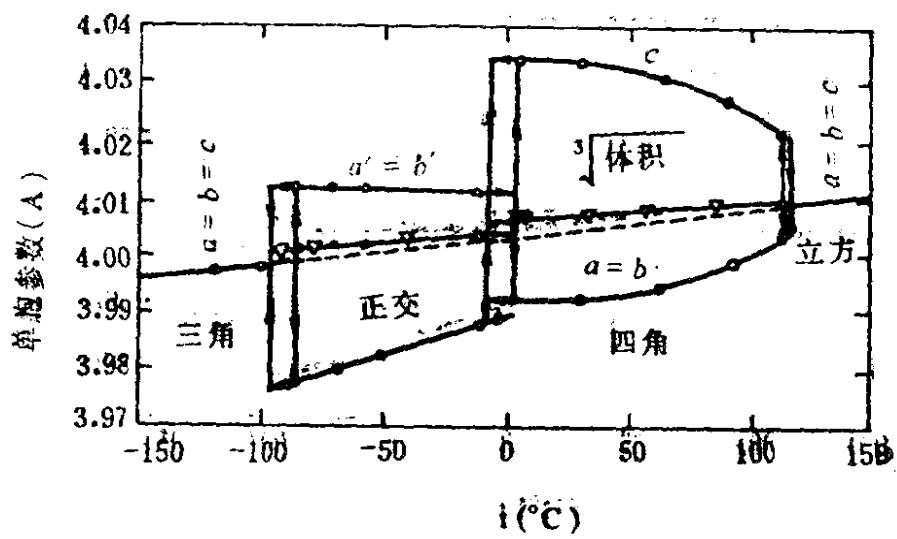


图 5-14  $\text{BaTiO}_3$  晶体的晶格参数与温度的关系

数曲线，表明在钛酸钡从高温段降温过程与从低温段升温过程

中，晶胞参数的变化是不相重合的。这实际上就是一种热滞现象，由热力学定义，存在热滞现象是一级相变的特征，故可断定 BT ( $\text{BaTiO}_3$ ) 在居里点附近的相转变属于二级相变，其热滞程度根据不同研究者提出的数据差别较大，这主要是具体的晶粒尺寸、升温与降温的速率、应力条件以及材料纯度均可能存在差异所造成的。

由图 5-14 可以确定出室温下轴长比  $c/a=1.01$ ，换句话说，此时的自发应变达到 1%。

$\text{BaTiO}_3$  的自发极化强度  $P_s$  与温度密切相关，根据 Merz 应用 Sawyer-Tower 电路对  $\text{BaTiO}_3$  单晶测量的结果，作出了如图 5-15 所示的  $P_s$  和温度的关系，由图可见，在  $P_s$  与温度的关系上亦同样反映出热滞效应。

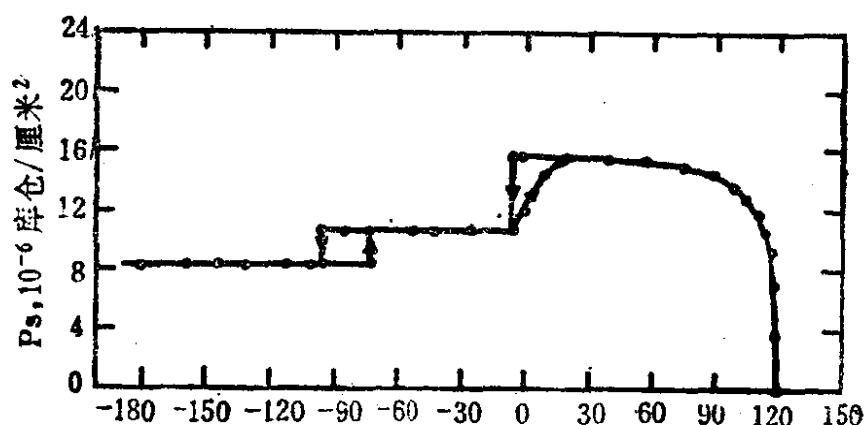


图 5-15  $\text{BaTiO}_3$  的自发极化强度与温度的关系（根据 Merz, 1949）

需要指出的是，图 5-15 所标定的实验数据是沿着假立方（三个铁电相对应的三种晶体结构与原来的立方结构偏离不太大，故统称为“假立方结构”：Pseudo-cubic structure）的 [100] 方向测得的。在正交相，由于  $P_s$  方向沿假立方的 [110] 方向，故其  $P_s$  值应是图 5-15 中所示相应数值乘以  $\sqrt{2}$  后所得之值。同样地，在三角相， $P_s$  沿假立方的 [111] 方向，其值应该用

图示数值乘以 $\sqrt{3}$ 。图5-15是由Merz于1949年测得的，后来，在1951年他又提供了四角相BaTiO<sub>3</sub>的自发极化强度P<sub>s</sub>与温度t的关系，如图5-16所示。从图5-16可见，BaTiO<sub>3</sub>于室温下P<sub>s</sub>=26×10<sup>-2</sup>C/m<sup>2</sup>。比较这两图以后，会发现图5-15所提供的数据偏小，这也许是因为晶体质量稍差，在所加电场作用下，会有许多电畴不能反转所致。同时，图示在居里温度P<sub>s</sub>是连续增大的，但以后发现，这也是由于晶体质量问题引起的，经过对优质晶体精细地实验研究指出，居里温度时自发极化强度是不连续的。

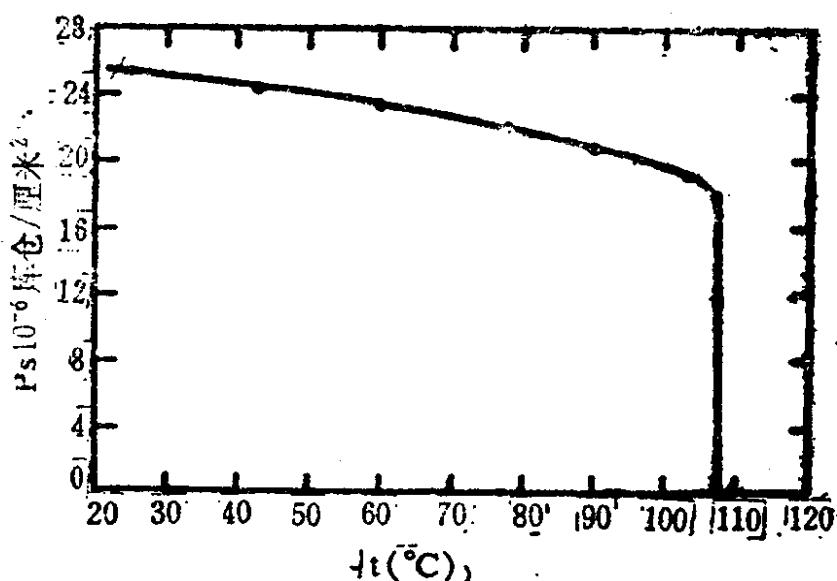


图5-16 四角相BaTiO<sub>3</sub>的自发极化强度与温度的关系（根据Mery, 1953）。

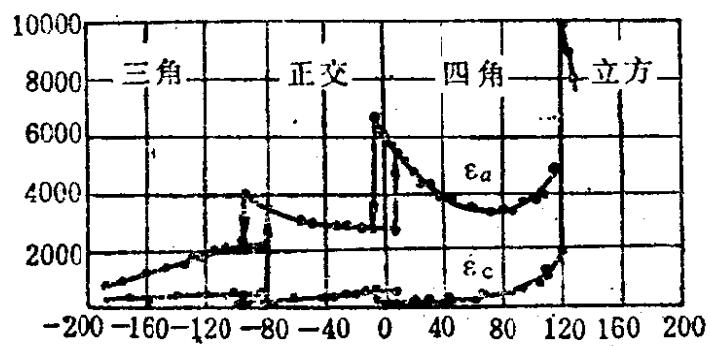


图5-17 BaTiO<sub>3</sub>单晶的介电系数与温度的关系

$\text{BaTiO}_3$  单晶的介电系数与温度密切相关，其关系如图 5-17 所示，由图可以看到，在各个相变温度处，介电系数都发生急剧变化且变得非常大（达几千甚至上万）。图中箭头分别表示升温与降温过程，可以看出，在居里点或相转变点附近两者是不相重合的。

以上提供了关于钛酸钡的若干实验数据，这些实验数据从各个不同的角度表明了钛酸钡的基本铁电性质。现在的问题是：在居里温度以下，钛酸钡才是铁电体，原因何在？自发形变与自发极化究竟有何联系？事实上，这两个问题有着密切的联系，并且可以归结为自发极化起因问题。下面仅就钛酸钡晶体来讨论自发极化的微观机理。

目前普遍认为钛酸钡晶体的自发极化是由晶胞中钛离子的位移引起的，但必须具备一定的晶格结构。钛酸钡

$(\text{BaTiO}_3)$  晶体属于钙钛矿型结构，钛离子处于“氧的八面体”中

央，钡则处于 8 个氧八面体的间隙里，如图 5-18 所示 具有氧八面体结构的晶体很多，统称为八面体族。

在众多的具有氧八面体结构的晶体中，只有一部分具有铁电性质，因此，必须首先分析在满足什么样的条件下才可能具有铁电性质。仔细研究后发现，钛酸钡与钛酸钙及其它线性极化的钙钛矿型晶体有着显著的不同之点：在钛酸钡晶体中，晶格常数  $a=4.01 \text{ \AA}$ （稍高于  $120^\circ\text{C}$  时），钛氧离子间的距离为  $2.005 \text{ \AA}$ ，而钛离子与氧离子的半径和  $r=r_{\text{Ti}}+r_{\text{O}}=0.64 \text{ \AA} + 1.32 \text{ \AA} = 1.96 \text{ \AA}$ ，这表明钛氧离子间距离较钛氧离子半径和大  $0.045 \text{ \AA}$ ，

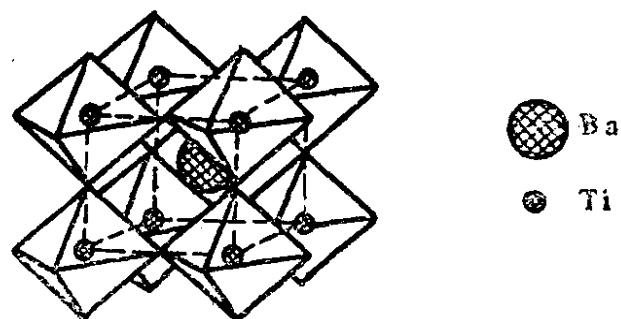


图 5-18 钛酸钡的氧八面体结构

即晶格中的氧八面体空隙要比钛离子大，如图 5-19(c) 所示。因此，钛离子有条件在八面体空隙中位移，且当其位移  $x \leq 0.045 \text{ \AA}$  时，所受恢复力很小，此时，近似地把钛离子看成是处在底部平坦的非谐势阱（见图 5-20b）中作非谐振动。

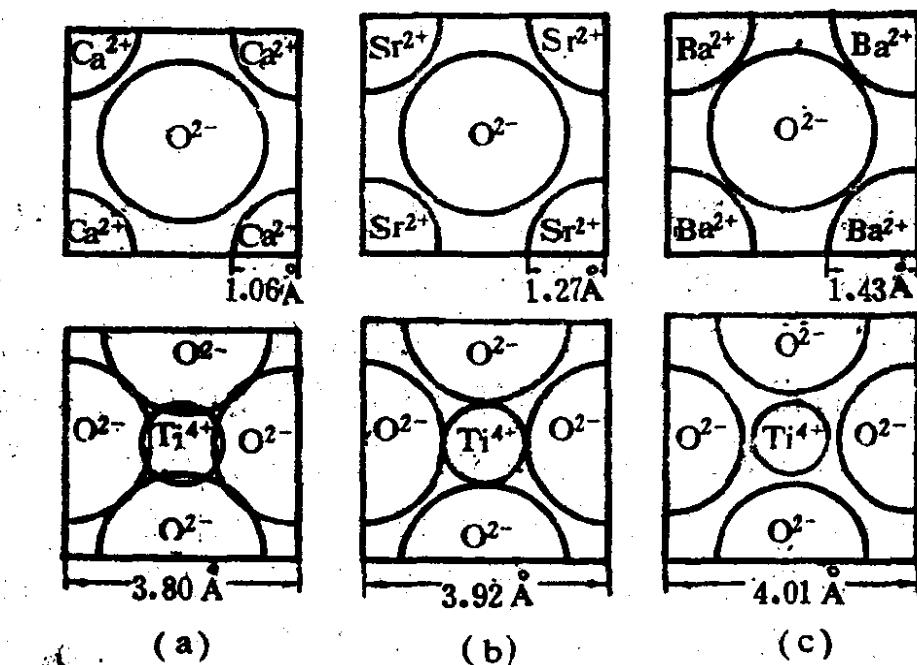


图 5-19 几种钙钛矿型晶体的晶胞截面

(a) 钛酸钙晶体； (b) 钛酸锶晶体； (c) 钛酸钡晶体

但是，钛酸钙 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 虽同属于钙钛矿型晶体，但其结构细节情况与钛酸钡却完全不同：室温下，钛酸钙的晶格常数  $a = 3.80 \text{ \AA}$ ，钛氧离子间距离为  $3.80/2 = 1.90 \text{ \AA}$ ，较钛氧离子半径和 ( $1.96 \text{ \AA}$ ) 小了  $0.60 \text{ \AA}$ ，亦即晶格中氧八面体的空隙比钛离子小得多，钛离子与氧离子的电子壳层发生强烈的相互渗透，如图 5-19(a) 所示，这样，若钛离子运动时，其所受到的恢复力相当大，

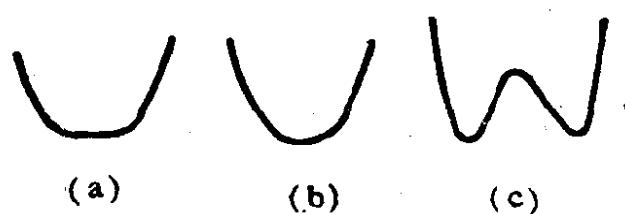


图 5-20 势阱模型 (a—抛物线型势阱； b—非谐势阱； c—松弛势阱)

可以近似地把钛离子看成是处于抛物线型势阱中作谐振动，如图 5-20 (a) 所示。而钛酸锶 ( $\text{SrTiO}_3$ ) 晶体则刚好处于临界的状态下，其晶格常数  $a = 3.92 \text{ \AA}$ ，钛、氧离子间的距离为  $1.96 \text{ \AA}$ ，恰好等于钛、氧离子的半径和，如图 5-19 (b) 所示。如果钛离子的位移  $x$  不是很大，那么钛氧离子间的电子壳层的相互渗透情况不致于很严重，恢复力就不会很大，此时仍可近似地视钛离子处于非谐势阱中作非谐振动，只是势阱的形状已经非常接近抛物线型了。

综上所述，从晶体结构的角度来对照钛酸钡、钛酸锶以及钛酸钙三种晶体，只有其中的前两种，即钛酸钡与钛酸锶才具有导致自发极化的可能，而钛酸钙则没有导致自发极化的可能性。因为，许多研究者指出，自发极化与处在非谐振动中的钛离子的位移有关。但是，在居里温度 ( $120^\circ\text{C}$ ) 以上，虽然八面体空隙较大，允许钛离子向六个氧离子中的任何一个位移，然而，由于热运动能量很高，能足以破坏钛离子位移后所形成的内电场对钛离子的定向位移效应，故平均来说，八面体中央的钛离子向周围六个氧离子靠近的几率是相等的，并不会稳定地偏向某一个氧离子，故不会形成自发极化，相应地，在  $120^\circ\text{C}$  的立方相  $\text{BaTiO}_3$  处于顺电态。但在居里温度以下，热运动能量随之减小，由热涨落所形成的某些热运动能量特别低的钛离子，就不足以克服钛离子一旦位移后，由于钛氧离子相互作用所形成的内电场的定向效应，于是，就能够向着某一个氧离子，例如  $c$  轴方向的氧离子靠近，从而产生自发位移。如果周围晶格中钛离子的平均热运动能量比较低，这种自发位移通过离子间的相互作用会波及周围晶胞所有的钛离子，使它们也同时沿着同一方向发生位移，这样，就自发地形成了一个自发极化的小区域，即电畴。与此同时晶胞的形状也发生了自发形变，在  $120^\circ\text{C}$  以下，晶胞沿钛离子位移的方向（即  $c$  轴方向）伸长，其它两个方向（即原立方  $a$  轴与  $b$  轴方

向)上则缩短,从而变成了四角晶系结构,  $\text{BaTiO}_3$  处于铁电态。由此可见,自发形变与自发极化是同时发生的,且互为因果关系。为了进一步说明这种关系,让我们通过实验考察  $\text{BaTiO}_3$  晶体中钛离子的位移情况(参见图5-21)。

当  $T > 120^\circ\text{C}$ , 立方顺电相晶胞的离子坐标为:

$\text{Ba} (0, 0, 0)$

$\text{Ti} (1/2, 1/2, 1/2)$

$3\text{O} (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0, 1/2, 1/2)$

当  $T < 120^\circ\text{C}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  中的钛离子从原来的平衡位置沿  $[001]$  轴方向位移, 结构变成四角系, 处于铁电相。以上述立方系的平衡位置作为参考, 用  $\delta z_{\text{Ti}}$ 、 $\delta z_{\text{O}_1}$ 、 $\delta z_{\text{O}_2}$  分别表示  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $(001)$  面上以及  $(100)$  (或  $010$ ) 面上的  $\text{O}^{2-}$  的位移, 此时晶胞中离子的坐标为:

$\text{Ba} (0, 0, 0)$

$\text{Ti} (1/2, 1/2, 1/2 + \delta z_{\text{Ti}})$

$\text{O}_1 (1/2, 1/2, \delta z_{\text{O}_1})$

$2\text{O}_2 (1/2, 0, 1/2 + \delta z_{\text{O}_2}); (0, 1/2, 1/2 + \delta z_{\text{O}_2})$

这些参数示于图5-21。由图可见,  $\text{Ti}$  沿  $c$  轴正向位移(见图

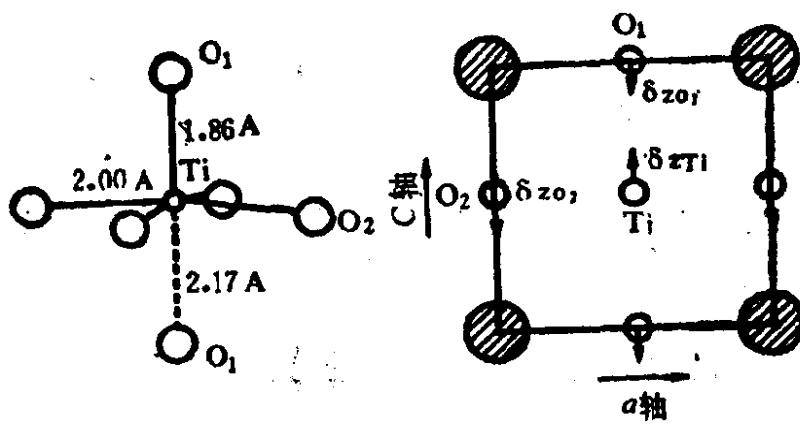


图5-21 四角相  $\text{BaTiO}_3$  的结构  
(a) 八面体  $\text{TiO}_6$  的畸变; (b) 离子的位移方向

5-21 b) 因而 Ti 和上方的 O<sub>I</sub> 间的距离缩短了，而和下方的 O<sub>I</sub> 间的距离拉长了（见图 5-21 a）。以 O<sub>I</sub> 取在 c/2 处作为相对位移的基准，室温时四角相 BaTiO<sub>3</sub> 中离子的位移和键间距的实验数据列于表 5-6。由表可以看出，由于 Ti<sup>4+</sup> 的位移，Ti-O<sub>I</sub> 间的键长显著地改变了，而 Ba-O 键长则无大的变化，这一结果向我们暗示，BaTiO<sub>3</sub> 的自发极化的起因乃在于钛离子的位移。

表5-6 室温下四角相 BaTiO<sub>3</sub> 的离子位移  
和键间距 (O<sub>I</sub> 取在 c/2 处)

轴长 (Å)	离子位移 (Å)	键间距 (Å)	
a=3.992	$\delta z_{Ba} = +0.05$ $\delta z_{Ti} = +0.10$	Ti-O <sub>I</sub> { 1.86 (上方) 2.17 (下方)}	Ba-O <sub>I</sub> 2.82 Ba-O <sub>II</sub> { 2.80 2.88}
c=4.036	$\delta z_{O_I} = -0.04$	Ti-O <sub>II</sub> 2.00	

为了定量检验钛酸钡的上述自发极化的微观模型，下面介绍 Devonshire 的理论以及 Slater 对 Devonshire 的修正。

Devonshire 假设 BaTiO<sub>3</sub> 中的 Ti<sup>4+</sup> 在其相邻离子的场中振动，正如上述，这种振动的性质是一种在非谐势阱

$$U = ax^2 + bx^4 \quad (5-12)$$

中所作的非谐振动，这样的运动可能导致自发极化。在 Ti<sup>4+</sup> 位移后，其所受到的恢复力应是非线性的，如果不是非线性而是线性的，且假定局部内电场又正比于极化强度，那么，必然导致钛离子的极化率将与温度无关的结论，于是将不会存在居里温度，当然就不会产生自发极化。因此，在铁电晶体中，恢复力应是非线性型的，其力常数必定随位移的增加而增大。恢复力可表示为：

$$f(x) = -\frac{dU}{dx} = -(K_1 x + K_2 x^3) \quad (5-13)$$

由式(5-12)可知,式(5-13)中的 $K_1=2a$ , $K_2=4b$ 。如果离子位移后所形成的内电场力足以克服离子上的恢复力,离子就能在内电场力的作用下发生自发的位移,并产生自发极化,显而易见,产生自发极化的条件应为

$$qE_i + f \geq 0, \quad (3-14)$$

式中 $q$ 是钛离子的电荷, $E_i$ 是内电场。

式(5-14)所示条件的物理意义,就是使离子发生位移的内电场力在绝对值上要大于或等于恢复力。假设作用在离子上的内电场强度 $E_i$ 与晶体的极化强度 $P$ 成正比:

$$E_i = \gamma P = \gamma N q x \quad (5-15)$$

式中, $\gamma$ 为比例系数,决定于晶体的晶格结构; $N$ 为单位体积中的位移离子( $Ti^{4+}$ )数目。

在达到平衡时应有

$$qE_i + f = qE_i - K_1 x - K_2 x^3 = 0,$$

即  $K_2 x^3 + (K_1 - \gamma N q^2) x = 0 \quad (5-16)$

当力常数(弹性联系系数) $K_1$ , $K_2$ 不同时,式(5-16)有不同的解。现分别讨论:

1. 当 $K_1 > 0$ , $K_2 = 0$ 时,由式(5-16)可得

$$x = 0,$$

这时自发位移 $x$ 不可能有异于零的解,因此,不可能出现自发极化。

2. 当 $K_1 > 0$ , $K_2 > 0$ 时,由式(5-16)可解得离子的自发位移:

$$\left. \begin{aligned} x &= 0 \\ x &= \pm \sqrt{\frac{\gamma N q^2 - K_1}{K_2}} \end{aligned} \right\} \quad (5-17)$$

由解的表达式可见,当

$$\gamma N q^2 - K_1 > 0 \quad (5-18)$$

时， $x$  才有异于零的实数解存在。因此，只要满足上述条件，晶体就有可能出现自发极化，其自发极化强度  $P_s$  为

$$P_s = \pm Nq_x = \pm Nq \sqrt{\frac{\gamma Nq^2 - K_1}{K_2}} \quad (5-19)$$

这时作用在离子上的恢复力  $f$  与位移  $x$  有非线性关系，粒子在非谐势阱（式 5-12）中作非谐振动，有可能导致自发极化。

3. 当  $K_1 < 0$ ,  $K_2 > 0$  时，类似地，离子的自发位移可用式 (5-17) 表示，不过，此时  $x$  总是具有异于零的实数解的，不需要有如式 (5-18) 的限制，而且  $x = \pm \sqrt{\frac{\gamma Nq^2 - K_1}{K_2}}$  是离子

的平衡位置，相反在  $x=0$  处反而是不稳定的。因此，晶体也可能发生自发极化，其自发极化强度  $P_s$  也可用式 (5-19) 表示。

Slater 对 Devonshire 的上述假设提出了修正。Slater 曾经表达过  $\text{BaTiO}_3$  的自发极化性质和“ $3\epsilon_0$  突变”的一些主要概念，他认为自发极化由两类极化共同贡献：离子极化，由离子相对于其平衡位置的位移形成引起；电子极化，由离子的电子云的形变引起。而后的贡献可以由光学介电常数确定，即由光折射率的平方来确定，对  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\epsilon_{\infty} \cong n^2 = (2.4)^2 = 5.76$ ，可见，电子极化的贡献还是很大的，但在低频下介电常数的异常主要决定于离子的位移效应，Slater 假设，仅有  $\text{Ti}^{4+}$  的位移需要计及。

为了得到数量上的概念，我们首先考虑一种假定的情形，即没有电子位移极化，而且内电场经洛伦兹修正为  $P/3\epsilon_0$ ，介电常数可用 Clausius-Mosotti 方程表示：

$$\epsilon = 1 + \frac{\alpha_{ion}/\epsilon_0 v}{1 - \alpha_{ion}/3\epsilon_0 v}, \quad (5-20)$$

式中， $\alpha_{ion}$  是  $\text{Ti}^{4+}$  的离子极化率； $v$  为晶胞体积，在介电常数变

为无限大(居里点)时, 有

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha_{ion}}{v} = 1 \quad (5-21)$$

如果计入电子极化的贡献, 且仍保持洛伦兹修正, 便有

$$\epsilon = 1 + \frac{\frac{1}{\epsilon_0} (\sum \alpha_{el}/v + \alpha_{ion}/v)}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} (\sum \alpha_{el}/v + \alpha_{ion}/v)} \quad (5-22)$$

当  $\frac{1}{3\epsilon_0} (\sum \alpha_{el}/v + \alpha_{ion}/v) = 1$  (5-23)

就导致居里点。式中,  $\alpha_{el}$  表示  $Ba^{2+}$ 、 $Ti^{4+}$  和  $O^{2-}$  的电子极化率 (electronic polarizability),  $\alpha_{ion}$  为  $Ti^{4+}$  的离子极化率 (ionic polarizability)。按照 Lorentz—Lorenz 公式, 将  $BaTiO_3$  的  $\epsilon_\infty = n^2 = 5.76$  代入得

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \sum \frac{\alpha_{el}}{v} = 0.61 \quad (5-24)$$

因此, 按照式 (5-23), 有

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{ion}}{v} = 0.39 \quad (5-25)$$

即当产生自发极化时, 离子位移极化只须提供总的自发极化强度  $P_s$  的 39%, 而其余 61% 则由电子位移极化提供。换句话说, 为了产生铁电性, 应该由  $Ti$  的离子极化率贡献 39%。

在  $BaTiO_3$  的 Slater-Devonshire 理论中, 考虑到晶格结构上的特点, 采用了经过适当改进的内电场, 其要点是计及了离子间的相互作用。

假设晶体沿 Z 轴极化, 那么, 晶体的对称性要求每个离子都必须沿着 Z 轴极化, 且认为整个晶体是由五个同种离子的简立方

亚晶格相互穿插而成的，如图 5-22 所示，为了计算与讨论的方便，于  $\text{BaTiO}_3$  原胞中的每个离子分别标以数字。如上所述，在格点上的偶极子，其简立方晶格的 Lorentz 内场修正为  $P/3\epsilon_0$ ，然而一般来讲，不在格点（其它亚晶格格点）上的偶极子，该值不等于  $P/3\epsilon_0$ 。

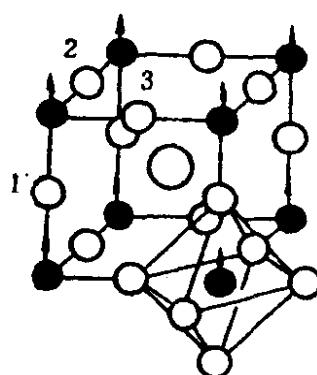


图 5-22 钛酸钡中的亚晶格

一般来说，对给定一点  $(u, v, w)$ ，由此亚晶格单独产生在该点的内场修正为：

$$E'(u, v, w) = E + (1/3\epsilon_0 + S(u, v, w))P \quad (5-26)$$

式中， $S(u, v, w)$  表示亚晶格之间的相互作用， $u, v, w$  为离开格点的位移和点阵间隔的比例。McKeehan 和 Luttinger-Tisza 计算了偶极子沿着 Z 轴极化时的  $S(u, v, w)$ ，其结果如下：

$$\left. \begin{aligned} S(0, 0, 0) &= S(1/2, 1/2, 1/2) = 0 \\ S(0, 1/2, 1/2) &= 4.334/4\pi\epsilon_0 \\ S(1/2, 1/2, 0) &= -8.668/4\pi\epsilon_0 \\ S(1/2, 0, 0) &= -15.040/4\pi\epsilon_0 \\ S(0, 0, 1/2) &= 30.080/4\pi\epsilon_0 \end{aligned} \right\} \quad (5-27)$$



些方程，进而可以求出晶体的介电常数。Slater 假设对 Ba, O 离子来说，只有电子对极化率有贡献，而对 Ti 离子而言，则电子和离子对极化率都有贡献。所求得的介电常数可写成如下形式。

$$\epsilon - 1 = \frac{C_2}{C_4} + \frac{(C_1/C_3) - (C_2/C_4)}{1 + (C_4/C_3)(\alpha_{ion}/\epsilon_0 v)} \quad (5-30)$$

式中， $C_1, C_2, C_3, C_4$  是 Ba, Ti 和 O 的电子极化率的函数。Slater 选用了 Anderson 和 Shockley 所测定的 Ba 和 Ti 的电子极化率值，而对于氧的数值则是从光折射率中所测定的光频介电常数  $(2.40)^2 = 5.76$  得到，于是就得到了下面的  $C_i$  值： $C_1 = 1.834$ ,  $C_2 = -5.892$ ,  $C_3 = 0.385$ , 以及  $C_4 = -2.076$ 。将这些数据代入式 (5-30)，就得到

$$\epsilon = 1 + 2.84 + \frac{1.93}{1 - 5.39(\alpha_{ion}/\epsilon_0 v)} \quad (5-31)$$

因此，当满足

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{ion}}{v} = \frac{1}{3 \times 5.39} = 0.062 \quad (5-32)$$

时，就出现自发极化。

如果假设式 (5-28) 中所有的  $S(u, v, w)$  均为零，那么，根据同样的步骤来计算介电常数  $\epsilon$ ，则得到了产生自发极化的条件为

$$\frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\alpha_{ion}}{v} = 0.39, \quad (5-33)$$

这个结果比考虑了  $S(u, v, w)$  时所得到的（由式 5-32）值大了 5 倍！换句话说，在考虑内场修正后，钛的离子极化率仅仅是不考虑修正时没有电子极化率的情形下所需钛的离子极化率的

$\frac{1}{16}$ ! 或者仅是  $(1/3\epsilon_0)P$  修正时的  $\frac{1}{6}$ . 这些结果意味着, 在考虑了内场修正后, 钛的离子位移的效应被其它离子的电子极化大大地增强了, 亦就是说, 如果考虑了由  $S(u, v, w)$  表示的亚晶格之间的相互作用, 那么, 钛离子微小的位移就足以产生自发极化. 在亚晶格间的相互作用中, 主要是  $Ti$  离子亚晶格与  $O_I$  离子亚晶格的相互作用, 其作用过程可以这样来看, 即:  $Ti$  离子的极化, 引起  $O_I$  离子的极化, 而  $O_I$  离子的极化又反过来作用在  $Ti$  离子上, 其结果使这两种离子的极化逐步相互增强, 以致形成了全部指向同方向的线型偶极子链, 最后建立在居里温度以下的自发极化的稳定态. 经Slater估计, 和钛离子构成平行于(001)方向  $Ti-O_I$  链中的氧  $O_I$  离子的贡献大约为 59%, 在立方晶格侧面上的  $O_{II}$  和  $O_{Ia}$  型氧离子的贡献大约只有 6%, 而  $Ba$  离子的贡献才约为 2% (只在反极化方向上). 至于  $Ti$  离子的贡献, 大约占总极化强度的 37% (其中 31% 来自离子位移, 6% 来自电子极化). 以上是Slater考察了只允许钛离子位移的微观模型中, 对每一种离子对晶体总极化强度的相对贡献所作出的结论. 当然, 假定只有钛离子才有位移的模型, 是一种简化, 事实上, 所有离子或多或少都有一些位移. 不过, 以上的分析从钛离子的非谐振动出发, 通过钛氧间的强相互作用来解释自发极化, 仍然是目前比较完善地说明钙钛矿型晶体自发极化的微观模型.

当然, 除了上述微观理论以外, 还有别的一些理论或假说, 如有人曾提出过在  $BaTiO_3$  晶体结构中钛离子具有多个平衡位置, 当温度低于居里温度时, 钛离子占据某个平衡位置的几率大于其它平衡位置的几率, 因而在某个方向出现自发极化; 也有人认为  $BaTiO_3$  铁电相的出现乃由于价键性质的改变, 提出钛离子的化合价很可能是一价, 而不是四价, 晶体中键合力的本质似乎

是共价性的，而不是离子性的。然而，关于这些假设，要从理论上加以严格证明与处理，将是十分困难的。此处值得一提的是于六十年代发展起来的所谓“软模理论”，该理论实质上是一种晶格动力学理论，其主要概念是：在一定情况下，晶体结构的铁电相变是布里渊中心的横向光学晶格振动的“柔软化”的结果，故这种理论又称为晶格动力学柔化光学模理论。Spitzer 等人测量过  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  在室温时的远红外反射率，所用的波段为  $5000\sim70$  厘米 $^{-1}$ ，他们用 Kramers-Kronig 方法分析了数据，而且进一步计算了经典色散方程的色散参数：

$$\epsilon'(\nu) = n^2 - k^2 = \epsilon_0 + \sum_{j=1}^3 4\pi\rho_j v_j^2 \frac{v_j^2 - \nu}{(v_j^2 - \nu^2) + \gamma_j^2 \nu^2}, \quad (5-34)$$

和

$$\epsilon''(\nu) = 2nk = \sum_{j=1}^3 4\pi\rho_j v_j \frac{\gamma_j \nu}{(v_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2}, \quad (5-35)$$

式中， $4\pi\rho_j$  是强度， $\gamma_j$  是宽度，而  $v_j$  则是第  $j$  个共振的共振频率。 $n$  为折射率， $k$  为消光系数。

上面的式子是对 3 个共振求和，很多年来研究者一直沿用以上两个公式进行反射率数据的研究。研究发现，当  $\gamma_j/v_j \ll 1$  时，在  $v_j$  处出现  $\epsilon''$  的最大值，而如果  $\gamma_j/v_j \geq 1$ ，则  $v_j$  处不出现峰值。由 Spitzer 等人得到的  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的这些值列于表 5-7。他们认为  $v_3 = (33.8 \pm 0.9)$  厘米 $^{-1}$  是  $\text{BaTiO}_3$  的软模，注意到，在  $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_3$  三个频率中， $v_1$  为最高频率模， $v_2$  为较低频率模，而  $v_3$  则是最低频率模。对铁电软模起作用的就是最低频率  $v_3$ 。有人认为：当  $\text{BaTiO}_3$  型晶体由顺电相接近相变温度时，它的晶格振动的一个特定的横向光学模的频率趋于零，通常称这个模为“软模”。这意味着离子的恢复力趋向零，于是建立

起了新的平衡状态，即晶体结构在相变温度附近变得不稳定，而一种新的晶体结构变得稳定了，这就是根据晶格动力学理论来解释  $\text{BaTiO}_3$  晶体的铁电相变与铁电性来源的基本概念。

表5-7  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的色散参数

	$\text{BaTiO}_3$	$\text{SrTiO}_3$
$\lambda_1, \nu_1$	$20.4\mu, 491\text{cm}^{-1}$	$18.4\mu, 544\text{cm}^{-1}$
$\gamma_1/\nu_1$	$0.059 \pm 0.002$	$0.049 \pm 0.002$
$4\pi\rho_1$	$0.60 \pm 0.03$	$1.56 \pm 0.06$
$\lambda_2, \nu_2$	$54.8\mu, 183\text{cm}^{-1}$	$(56.3 \pm 0.5)\mu, (178 \pm 2.0)\text{cm}^{-1}$
$\gamma_2/\nu_2$	$0.030 \pm 0.006$	$0.039 \pm 0.004$
$4\pi\rho_2$	$2.2 \pm 0.4$	$3.6 \pm 0.4$
$\lambda_3, \nu_3$	$(296 \pm 8)\mu, (33.8 \pm 0.9)\text{cm}^{-1}$	$(114.3 \pm 1.1)\mu, (87.7 \pm 0.9)\text{cm}^{-1}$
$\gamma_3/\nu_3$	$2.5 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.1$
$4\pi\rho_3$	$1830 \pm 70$	$311 \pm 62$

## §5-5 有序一无序型铁电体自发极化的微观机理

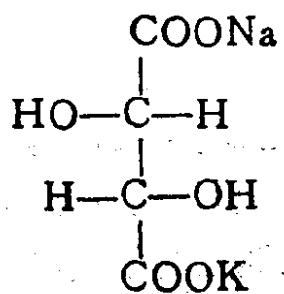
由图5-1可以看出，1920年首次发现罗息盐铁电材料，而后，于1935年又发现了另一类型的铁电体—磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )。在1955年以后，发现了更多的含氢的铁电材料，如六水合硫酸铝胍( $(\text{CN}_3\text{H}_8)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (简称GASH)，硫酸三甘肽( $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (简称TGS)，氟铍酸三甘肽( $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$ ) (简称TGFB)，硫酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )，氟铍酸铵( $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ )，通式为 $\text{XY}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的某些矾盐(其中X是取代了的铵离子，Y是A1和Cr之类的离子)，以及许多甘氨酸化合物如甘氨酸硝酸银( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{AgNO}_3$ )，二水合氯化亚锰合二甘氨酸( $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH})_2\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，还有酸式亚硒酸锂 $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ 等。所有这些类型的铁电体都包含O—H—O型或O—H—N型氢键，这些氢键把类似 $(\text{SO}_4)^{2-}$ 、 $(\text{SeO}_4)^{2-}$ 等原

子团结合在一起。

上列含氢的铁电体具有如下共同的特点：可溶于水，力学性质软，居里温度低，具有低的熔点或低的分解温度，并且绝大多数是无色透明的。根据其中的某个特点，它们还有别的一些名称，如水溶性铁电体，软铁电体等。含氢的铁电体一般都有十分复杂的晶体结构，它们中的绝大多数属于“三维型”铁电体，其自发极化反转机构比较复杂，因此，对它们产生铁电性的本质了解不多，也缺乏比较完善的微观理论。本来，在钛酸钡、锆钛酸铅 [Pb(ZrTi)O<sub>3</sub>] 简称 PZT] 等压电陶瓷出现以后，已逐步取代了水溶性晶体作为换能器材料的地位，但随着激光、红外技术等的发展，一些水溶性晶体又被重视并得到了许多实际应用，因为它们具有在光学方面应用的许多优点，尤其是其中的磷酸二氢钾 (KDP) 族以及它们的氟代盐晶体。由于它们具有良好的电光性能，利用一次电光效应，可用来制作 Q 开关，光调制器和高速光快门等。考虑到这种情况，本节将重点介绍 KDP 的已知的自发极化机理，对于罗息盐只作一般性能介绍。

罗息盐 (RS) 的分子式为 NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O，它在 -18℃ 和 24℃ 温度范围内具有铁电性，+24℃ 的居里点称为“上居里点” (upper Curie point)，-18℃ 称为“下居里点” (lower Curie point)，在高于上居里点时，晶体属正交晶系 222 点群，具有压电效应，但无铁电效应，这一点与 BaTiO<sub>3</sub> 存在差异，BaTiO<sub>3</sub> 在居里点 (120℃) 以上既无铁电性，也无压电性。

罗息盐的结构式可写为



晶体的原胞包含 4 个分子单元。

罗息盐具有反常高的介电系数，介电系数与温度的关系如图 5-23 所示。由图可见，在温度关系曲线上有两个高峰，铁电性范围就在这两个高峰之间。

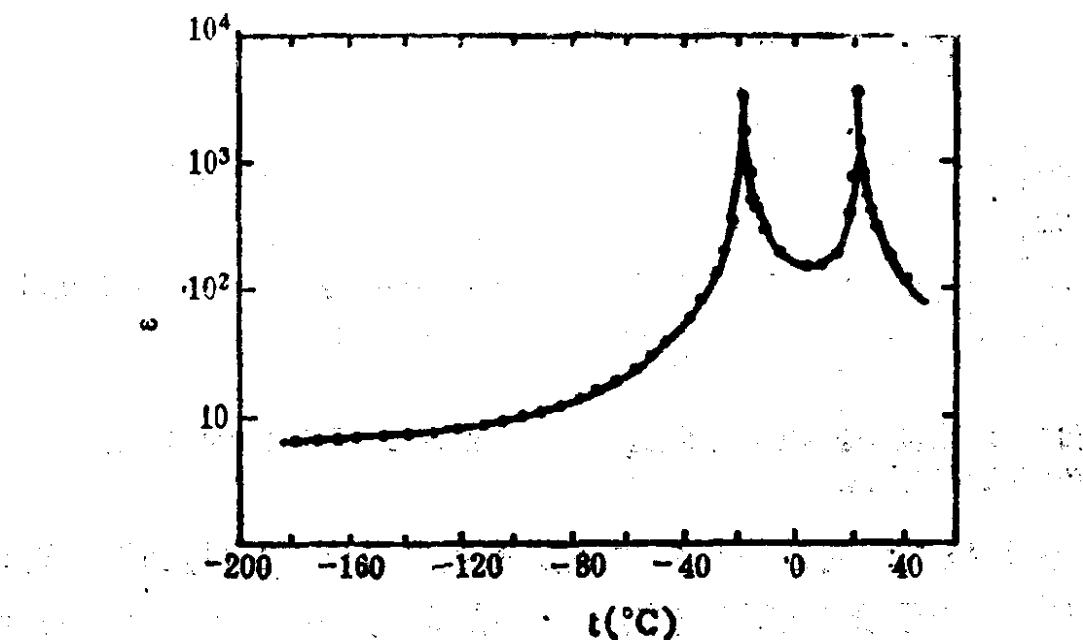


图5-23 RS 单晶介电系数与温度的关系  
(在高于−40℃时, 测量场强为4V/cm; 低于−40℃时, 为50V/cm,  
频率为1000Hz)

高于居里点时, 介电常数遵守居里—外斯定律

$$\epsilon \approx C / (T - T_c), \quad (5-36)$$

由于罗息盐属于二级相变, 相变时无热滞现象, 相转变温度与居里温度相等, 故式 (5-36) 中的  $T_c = T_c$ , 故上式又可写为

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{T - T_c}{C} \quad (5-37)$$

其函数关系示于图5-24。

罗息盐和所有其它铁电晶体一样, 由于电畴转向过程缓慢, 故在交变电压下出现极化滞后现象, 见图5-25。

罗息盐的特征是自发形变很大, 压电模数很大。除此之外,

还具有一个重要性质，即在场强为  $300\sim400\text{V/cm}$  的弱电场中，极化强度曲线实际上就达到了饱和，且在高非线性材料中，罗息盐比任何陶瓷铁电介质都好，然而，作为工程材料，其明显缺点是抵抗气候影响能力极差，机械强度低以及工作温度范围狭窄。

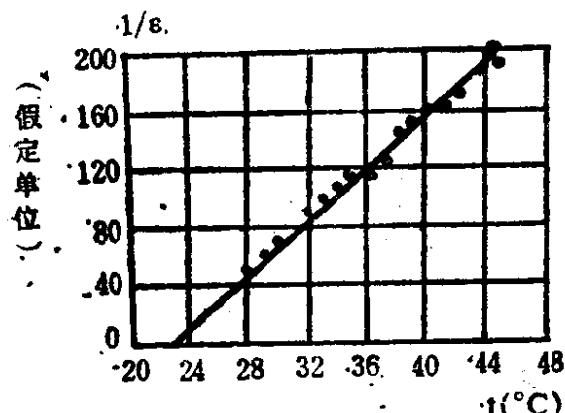


图5-24 温度高于居里点时罗息盐的 $1/\epsilon$ 与 $t^{\circ}\text{C}$ 的关系

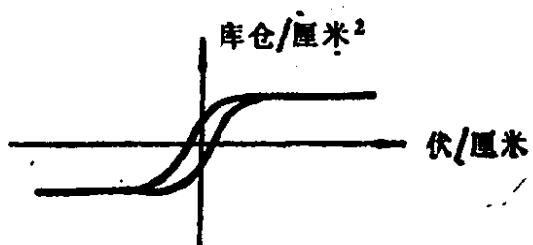


图5-25 罗息盐的电滞回线

在科技领域内应用较多的还是磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 简称 KDP)，由于在分子组成中，不含结晶水，故不会风化，可耐温到  $18^{\circ}\text{C}$ 。KDP 在室温下属于四角晶系  $\bar{4}2m$  点群，无对称中心，故具有压电性，但在室温下并非铁电体，因为 KDP 的居里温度很低， $T_c=123\text{K}$ ，在低于  $123\text{K}$  时，由四角晶系非铁电相转变成正交晶系的铁电相，属于点群  $2mm$ ，这时的极化轴沿着原来四角晶系的 c 轴。

有趣的是，KDP 及其同型盐中的氢若被氘置换，其性质会发生很大的变化，尤其是居里温度，如

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{KD}_2\text{AsO}_4$
居里温度 $123\text{K}$	$213\text{K}$	$96\text{K}$	$162\text{K}$

用氘置换质子，虽然只使化合物分子量分数改变不到 2%，但是却使所列晶体的居里温度  $T_c$  提高近乎一倍！

KDP 的介电系数与温度的关系如图 5-26 所示。由图可见，沿 a 轴和 c 轴分别测量的结果表明：在室温附近， $\epsilon_a$  与  $\epsilon_c$  的数

值比较接近，均为 50 左右；然而，随着温度的下降，其中  $\epsilon_c$  几乎以双曲线的趋势增大，在  $T_c$  处， $\epsilon_c$  达到最大值，其值高达  $10^5$  量级，当温度继续下降时， $\epsilon_c$  值便又明显降低，而  $\epsilon_a$  的随温度的变动不很明显。应当指出，在相变温度以上约 50 度的温度范围内，介电系数  $\epsilon_c$  遵从居里—外斯定律，相转变温度  $T_0$  与居里温度  $T_c$  相等，属二级相变， $\epsilon_c \approx C/(T - T_c)$ ，其中  $C = 3260\text{K}$ ， $T_0 = 123\text{K} = -150^\circ\text{C}$ 。

KDP 的自发极化强度与温度的关系，如图 5-27 所示，由图可见，在接近  $T_c$  时， $P_s$  不是实变的，这正是二级相变的特征。

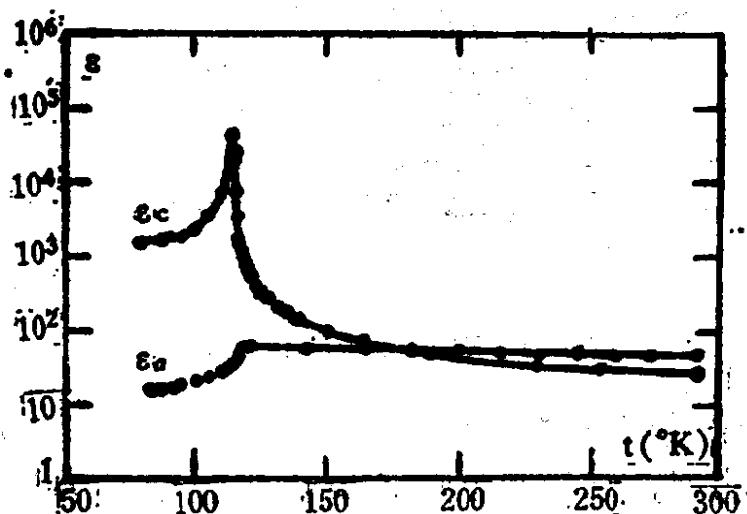


图 5-26  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的介电系数与温度的关系

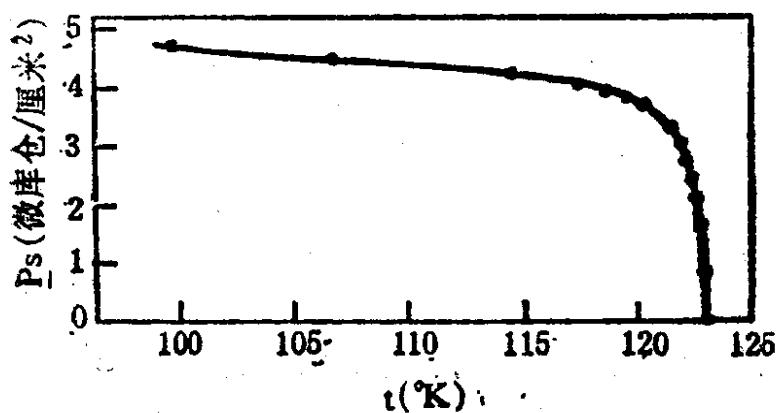


图 5-27  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的自发极化  $P_s$  与温度的关系

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  晶体不仅具有较高的实际应用价值，而且在理论研究方面也具有一定的代表性。我们在本节将重点介绍有关  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的晶体结构及解释自发极化起因的“质子有序化”理论。

由 West 首次用 X 射线结构分析提供了关于  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的晶体结构，见图 5-28。

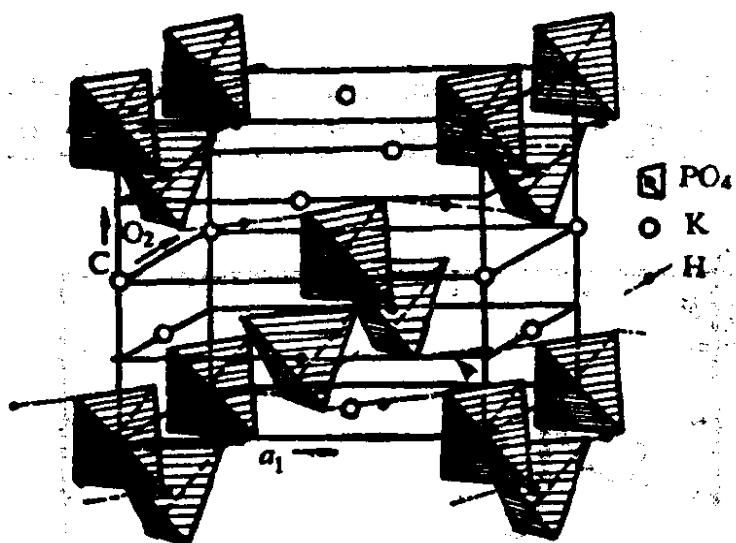


图 5-28  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的晶体结构

图中，一个  $(\text{PO}_4)^{3-}$  原子团用一个四面体来表示，它的中心被 P (磷) 占据，它的四个角被 O 占据。整个 KDP 的结构是由氢键把一个个四面体连接起来搭成三维空间网格， $\text{K}^+$  处于空隙间。由图可见， $\text{PO}_4$  四面体占据了垂直于体心晶格 c 轴的底面的四个角，从而在这个平面上组成四角 (四方) 晶格，但它们不是直接相互连接的。第二层是把这个二维结构位移  $(\frac{1}{2})\text{a}$

$+ (\frac{1}{4})\text{c}$ ，但旋转角度相反。如果上述操作程序再依次进行，即可获得原始层位移 c 后的一层，这个结构方式在 ab 面上的投影如图 5-29 所示。每个  $\text{PO}_4$  四面体与另一个在上层或下层的  $\text{PO}_4$

四面体相接，在图中用虚线表示。

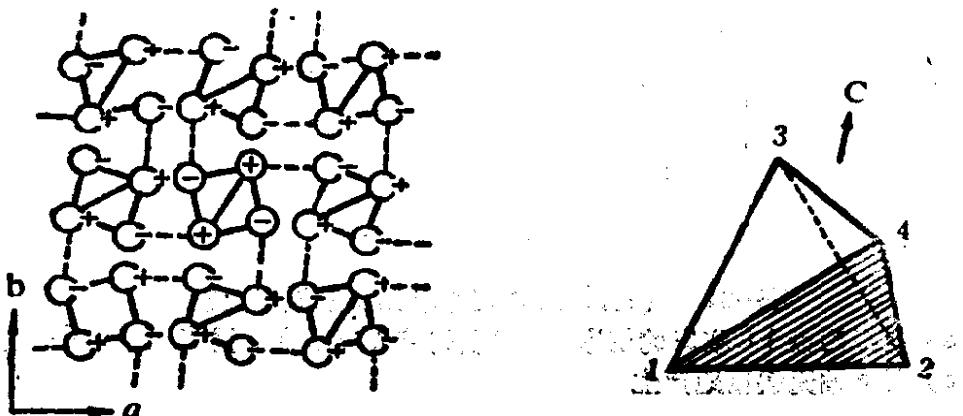


图5-29  $\text{PO}_4$  四面体结构在(001)平面上的投影    图5-30 一个 $\text{PO}_4$ 四面体  
(虚线表示氢键, 图中数字表示 $\text{PO}_4$ 四面体体心的  
Z坐标, a和b轴的方向是体心晶格轴的方向)

据认为, 形成氢键的连接两个氧的线偏离垂直Z轴的平面只 $0.5^\circ$ , 而自发极化是与Z轴平行的, 因此, 上述氧原子分布变化本身对自发极化的贡献很小。自发极化主要包括氧四面体中 $\text{P}^{5+}$ 离子的位移,  $\text{K}^+$ 离子的位移和伴随它的电子极化。体心 $\text{P}^{6+}$ 离子的位移与H原子的位移关系可用图5-30所示 $\text{PO}_4$ 四面体加以说明: 假设质子离开图中所示3, 4移动, 并接近 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 四面体中的 $\text{O}_1$ 和 $\text{O}_2$ , 形成 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 。结果在四面体中的 $\text{P}^{5+}$ 沿c轴位移就像是离开靠近的质子。这样,  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 就具有平行c轴的电偶极矩。有资料(根据Bacon和Pease)表明, 在77K, P离开四面体 $\text{PO}_4$ 中心, 沿c轴移动 $0.08\text{\AA}$ , 而K沿c轴移动 $-0.04\text{\AA}$ 。

然而, 在中子衍射实验可用来分析晶体结构以后, 对KDP晶体中质子的确实位置又有了新的认识。根据中子衍射实验结果表明, 在居里温度以下, 质子( $\text{H}^+$ )的位置并不是如图5-29所示的位于两个氧联线的正中, 而是偏于某个氧的一方, 并且仅有两个 $\text{H}^+$ 接近每个 $\text{PO}_4$ 四面体, 形成 $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ 的组合单元,

如图 5-31 所示。

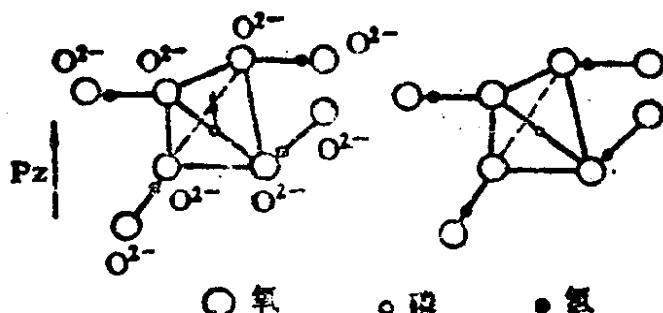


图 5-31  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  结构单元及氢质子位置

(a) 偶极矩沿 +c 取向的情形,  $\text{P}^5+$  上的箭头表示在居里点以下时  $\text{P}^5+$  的位移方向; (b) 沿 c 轴无偶极矩产生

基于以上对 KDP 结构的了解, 可以用“质子有序化”的观点来解释其自发极化的起因: 当温度下降到居里点以下时, 氢键中  $\text{H}^+$  的位置便进入了有序状况, 每两个质子接近一个  $(\text{PO}_4)^{3-}$  而形成  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  的组态。而在  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  中, 接近  $(\text{PO}_4)^{3-}$  的两个质子都在下方 (见图 5-31 a) 或者都在上方, 这两种情况都会引起所有的  $(\text{PO}_4)^{3-}$  原子团发生同样的畸变。例如, 两个质子都在下方, 就使得  $\text{P}^5+$  沿 +c 轴方向发生位移, 故每个晶胞的正电荷中心就偏于上方, 造成正、负电荷重心不相重合的情况, 于是产生一偶极矩, 方向沿 +c 轴方向, 总的电矩便在 +c 轴方向出现。如果两个质子都在上方, 情形正好相反, 总电矩在 -c 轴方向出现。倘若两个质子中, 一个在上方, 另一个在下方 (如图 5-31 b 所示), 就不会有偶极矩产生, 不过在 KDP 中, 当晶格对称性降低 (从四角→正交) 时, 这种分布的几率比起两个质子全部在下或在上的几率要小得多, 于是, 其最终结果是晶体沿 c 轴极化。值得指出的是, 氢键本身在极化方向并不产生偶极矩, 因为氢键差不多与极化方向垂直。质子的排列仅仅影响  $(\text{PO}_4)^{3-}$  原子团的畸变, 偶极矩是由  $\text{PO}^5+$  离子位移而获得的, 氢键在其中只起一种“协调作用”。

以上所述为“质子有序化”理论梗概。该理论基本上能成功地解释 KDP 的自发极化起因。

## §5-6 铁电体的电畴结构

铁电体在居里温度以下要出现电畴，这是通过实验观察得到的结论。在实验上可采用如下一些方法来观察与揭示铁电体的电畴结构：

(1) 偏光显微镜观察 利用铁电体的双折射性质，可用偏光显微镜来直接观察电畴结构。

(2) 腐蚀技术 利用铁电体在酸中腐蚀速度与偶极矩取向有关的特点，不同极性的畴被腐蚀的程度是不同的，一般，偶极矩正端被酸浸蚀得很快，而负端的浸蚀速度要慢得多，于是用显微镜就能直接观察到畴的结构。

(3) 电子显微镜观察 利用本世纪三十年代发展起来的扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜均可直接观察电畴结构。

(4) 粉末花样技术 在绝缘液体中，通过有颜色的带电粒子沉积到铁电体某极性端面上来加以观察。例如，碳粒子在液体中带正电，便沉积到负电畴上，然后用反射式显微镜观察。

(5) 液晶方法 这是近期发展起来的一种方法。办法是用一层向列型液晶覆盖在晶体表面，由于晶体的畴结构的极性影响，会使液晶分子形成一个与畴结构相应的重新取向的花样，再通过偏光显微镜便能清楚地观察到。

前面业已指出，电畴是指自发极化方向一致的区域。但是，在居里温度以下的铁电体，为什么会产生电畴结构呢？要回答这个问题是比较困难的，甚至在某些方面对铁电畴的了解还不如对铁磁畴的了解那么深刻。在铁磁物质中，磁畴结构的形成是由于

使自发磁化能和界面能的总和降低到最小值的结果。然而，在铁电体中，即使晶体是从铁电相温度时的溶液中生长的，它也有电畴结构，例如在饱和溶液中加入籽晶，使之培育长成大晶体的水溶性铁电晶体（KDP等）便是如此，但由于溶液往往具有大的电导率，所以溶液中生长晶体，由其自发极化所产生的电场必为零。因此，我们就没有理由说明铁电体中会产生电畴结构。另一方面，如果通过降低温度，使晶体从顺电相变为铁电相，那么，由于自发极化所引起的表面静电相互作用的变化可能产生电畴结构（和磁性物质中产生磁畴的原因相似）。

在磁性物质中，磁畴壁中的自旋，它们的排列是逐渐改变其取向的。各向异性的作用是沿着易磁化轴方向的自旋数目增加。另一方面，两个自旋间的交换能使它们的夹角变小。因此，各向异性能（在难磁化方向上所需的过量能量）倾向于使畴壁增厚。这两种作用平衡的结果决定了实际的磁壁的宽度。此种情形见图5-32 (b) 所示。在铁电体中，原胞中的偶极矩除了沿自发极化轴取向的以外，沿其它方向取向的几率是很小的，换句话说，各向异性很大，因此，要电畴壁中的偶极子逐步地改变取向是不可想象的，此外，在铁电体中，难以想象如在铁磁物质中那样通过交互作用使畴壁增厚。另一方面，由于磁壁附近的应变所产生的弹性性能倾向于使畴壁变薄，铁电体的电畴壁的这些特点示

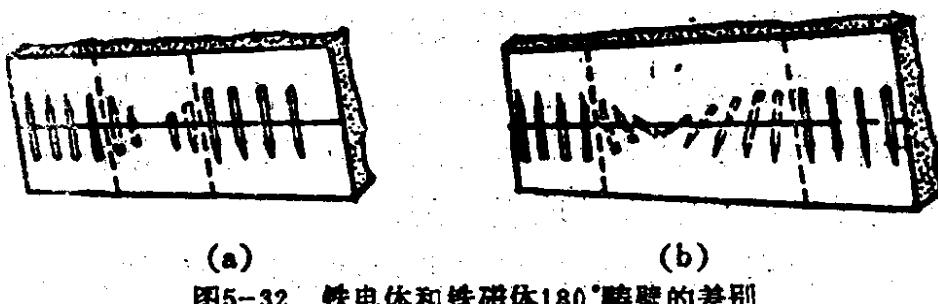


图5-32 铁电体和铁磁体 $180^\circ$ 畴壁的差别

(a) 铁电畴壁; (b) 铁磁畴壁

意于图5-32 (a)。综上所述，铁电畴与铁磁畴有着本质的差

别，铁电畴壁的厚度很薄，大约是几个晶格常数的量级，但铁磁畴壁则很厚，可达到几百个晶格常数的量级（例如对 Fe，磁畴壁厚约  $1000\text{ \AA}$ ），而且在磁畴壁中自发磁化方向可逐步改变方向，而铁电体则不可能。

一般说来，如果铁电晶体种类已经明确，则其畴壁的取向就可确定。电畴壁的取向可由下列条件来确定：

(1) 晶体形变的连续性：电畴形成的结果使得沿畴壁而切割晶体所产生的两个表面是等同的（即使考虑了自发形变）。

(2) 自发极化分量的连续性：两个相邻电畴的自发极化在垂直于畴壁方向的分量相等。

如果条件(1)不满足，则电畴结构会在晶体中引起大的弹性应变。若条件(2)不满足，则在畴壁上会出现表面电荷；从而增大静电能，在能量上是不稳定的。

现以  $\text{BaTiO}_3$  为例，来说明电畴壁的取向。 $\text{BaTiO}_3$  在  $5^\circ\text{C}$  ~  $120^\circ\text{C}$  温度范围内属四角晶系，为铁电相，其自发极化方向是  $(001)$ ，故满足上述两个条件的电畴结构有两种可能的情况，即(a) 和 (b)，如图 5-33 所示。

在图 5-33 中，(a) 称为  $180^\circ$  畴壁，而 (b) 称为  $90^\circ$  畴壁。

如果晶体在顺电相是中心对称的，即晶体不具有压电性（如  $\text{BaTiO}_3$ ）则自发形变只由电致伸缩所引起，它正比于自发极化强度的平方。在这种情况下， $180^\circ$  畴壁总是满足条件(1)。

尤其是当  $180^\circ$  畴壁平行于自发极化时，它亦满足条件(2)。

下面简要介绍典型铁电体  $\text{BaTiO}_3$  (BT) 的电畴结构。

由于钛酸钡不溶于水，不可能象水溶性铁电体 (RS, KDP

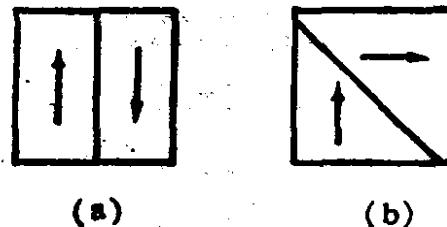


图 5-33 在四角系  $\text{BaTiO}_3$  中畴壁的取向  
(箭头表示自发极化的方向。  
a:  $180^\circ$  畴壁; b:  $90^\circ$  畴壁)

等)那样从水溶液中析出单晶。通常采用熔剂法或熔盐法析出单晶，例如用化学纯以上的氟化钾(KF)作熔剂，以 $\text{BaTiO}_3$ 粉末作原料，采取 $\text{KF} : \text{BaTiO}_3 = 7 : 3$ 配合比，均匀混合放入铂坩埚中于高温下使晶体成核与生长而制备单晶。或者用碳酸钡( $\text{BaCO}_3$ )和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )按克分子比例 $1 : 1$ 混合，经研磨、成型然后在 $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ 高温下烧结制备 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷材料，但此时在材料内部呈多晶结构，晶粒混乱取向，而每个晶粒又可能是多畴的，自发极化也呈混乱取向，欲使陶瓷具有铁电与压电性能，必须经过人工极化处理，即在陶瓷体上两个电极之间施加直流高压电场(几百至几千伏/毫米)处理一段时间，以使整个陶瓷材料内部本来混乱的电畴出现一定程度的取向，从而使材料沿极化电场方向产生一个剩余极化强度。

现以 $\text{BaTiO}_3$ 单晶为例，说明电畴的结构与电畴的反转。

采用上述简介的制备方法，所得到的 $\text{BaTiO}_3$ 单晶，一般为垂直于立方原胞(100)方向的单晶薄片。这种单晶的居里温度为 $+120^\circ\text{C}$ ，在 $+5^\circ\text{--}120^\circ\text{C}$ 之间，单晶属于四角晶系铁电相。人们对这种温度范围内电畴结构的研究，比在 $+5^\circ\text{C}$ 以下正交晶系时要详细得多。

四角系 $\text{BaTiO}_3$ 的电畴壁及 $90^\circ$ 畴结构示意于图5-34和图5-35。由图5-34可见，在 $\text{BaTiO}_3$ 晶体中的相邻两电畴的自发极化 $P$ ，只能交成 $90^\circ$ 或 $180^\circ$ ，电畴交界处的畴壁(或畴界)分别称为 $90^\circ$ 畴壁和 $180^\circ$ 畴壁，其中小箭头表示每个晶胞中自发极化的方向， $AA'$ 是 $90^\circ$ 畴壁，由于 $c$ 轴比 $a$ 轴要长( $c/a=1.01$ )，故实际上在 $90^\circ$ 畴壁两侧的极化方向不是恰好 $90^\circ$ 相交，而是 $88^\circ 30'$ (测量值)。在 $90^\circ$ 畴壁与 $180^\circ$ 畴壁的厚度上略有差别：后者很薄(大约只为一个原胞尺寸： $\sim 4\text{\AA}$ )，前者要厚得多(约为 $15\text{--}25$ 个原胞厚： $60\text{--}100\text{\AA}$ )。由图5-35清楚可见， $90^\circ$ 畴壁两侧的自发极化方向都是“首尾相接”的，这是因为体系要

保持自由能最低状态，和不致使畴壁间出现空间电荷积累。

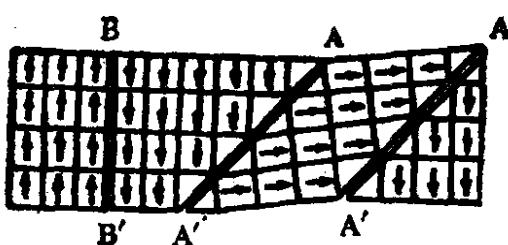


图5-34 四角系 $\text{BaTiO}_3$ 晶体90°畴壁和180°畴壁示意

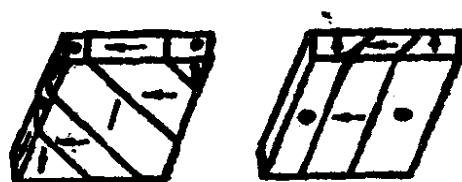


图5-35 四角系 $\text{BaTiO}_3$ 的90°畴壁两侧的自发极化方向（两种立体表示法）

在实际应用中，感兴趣的问题是铁电畴在外电场作用下反转。因为铁电体的一些重要性质与此有关。

显然，不可想象一个铁电体的极化用外电场反转时，会是整个电畴象偶极分子那样旋转定向。事实上，由实验得知， $\text{BaTiO}_3$ 中的极化反转是分二步发生的：首先是新畴的成核，然后是这些核发生向前的线性生长。这两个过程均需要时间。图5-36示出180°电畴的成核情形，由图可见， $\text{BaTiO}_3$ 的180°畴壁在外电场作用下，几乎没有旁向的移动，畴与畴之间相互的干扰很小；例如，在同一单晶体上，加两组探针电极，当两组探针之间的距离只有0.1毫米时，两组电极上的讯号可互不干扰。电畴的这一性质，使得 $\text{BaTiO}_3$ 单晶作为记忆元件使用时具有明显的优越性。

$\text{BaTiO}_3$  90°电畴的成核情形示于图5-37中。如果外电场沿垂直于一单畴晶体的四重轴方向加上，那么，90°畴在表面上生长且形成尖劈状。成核的临界电场与180°畴的差不多相同，约2000伏/厘米，但是与180°畴尖劈的成核相反，已经呈现的核越多，则90°畴的

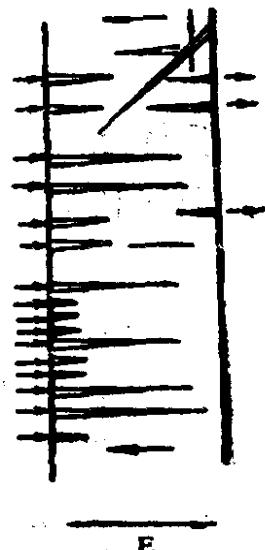


图5-36  $\text{BaTiO}_3$  180°电畴的成核

的成核便越困难，其原因可能是由于成核位置已耗尽。单尖劈向前生长的速度，经粗略计算，估计在室温下，当场强高达 1400 伏/厘米时约为  $\text{BaTiO}_3$  的声速  $1/10$ ，这些尖劈仅从一个电极生长，一般多在阴极。当电场增大时，新畴随之向正极化方向发展，而当电场撤除时，这些  $90^\circ$  畴开始收缩变小，最后完全消失。同时实验还发现，在  $90^\circ$  畴形新畴形成以后，新畴的扩大主要靠  $90^\circ$  畴壁的移动，换句话说， $90^\circ$  畴壁有比较明显的旁向移动。

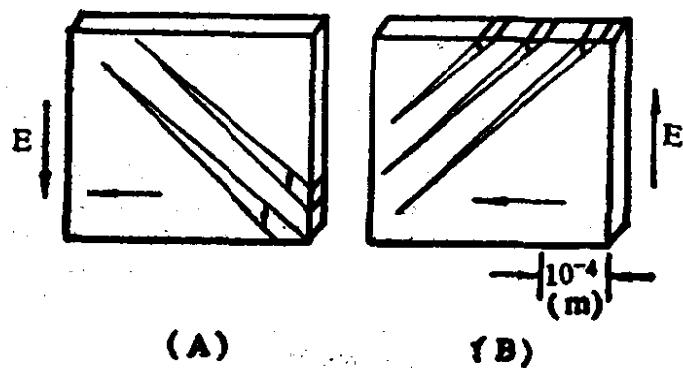


图5-37  $\text{BaTiO}_3$   $90^\circ$  畴的成核

实际上，在同一晶体中， $90^\circ$  畴和  $180^\circ$  畴往往是同时存在的，这种情况下，极化反转或畴的动力学性质就要复杂得多。为

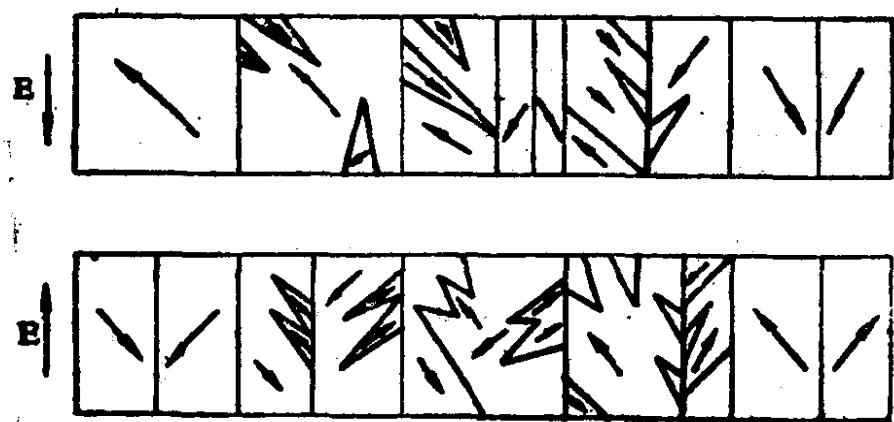


图5-38  $180^\circ$  畴和  $90^\circ$  畴同时存在时的相互影响  
A—电场为正向时， B—电场为反向时

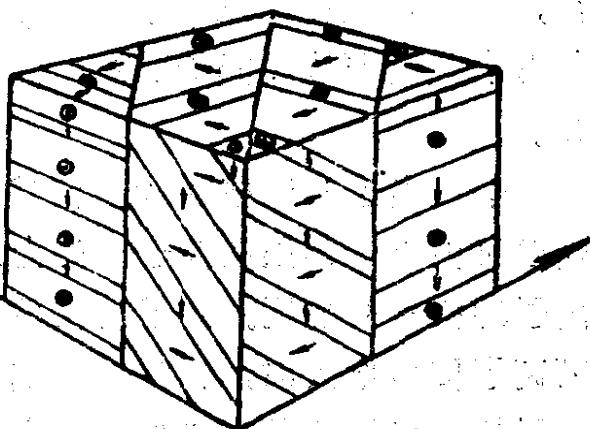
简化起见，现只定性说明单畴晶体在90°畴与180°畴同时存在时，结构的改变，亦即极化反转情况。图5-38就是这种反转情况的示意图，图中(A)表示在电场方向不变而其场强大小由小变大时，新畴的发展，而(B)表示当电场反向时，畴的反转情况。图5-38所示的全部极化反转过程，可以帮助我们理解铁电单晶电滞回线的微观机理。

工程上应用最多的还是BaTiO<sub>3</sub>陶瓷。从应用角度看，最感兴趣的也是处于+5~120℃的四角晶系，因为工作温度一般均在该温度范围内。根据实验的观察，BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电畴结构，由于其包含着大量的晶粒，故发现其电畴结构系由在每一个小的畴附近又由许多与周围的畴以一定的规则堆砌而成的，如图5-39所示，由图可见，BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电畴结构与其单晶电畴结构是有区别的。

由于BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电畴结构与单晶的差异，可以理解两者之间在铁电性质方面的微小差别，例如，两者的电滞回线就不完全相同：BaTiO<sub>3</sub>单晶的电滞回线既窄又陡，而BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电滞回线既宽又斜。

在任何情况下，一个铁电体的电滞回线所包围的面积的大小，均正比于在一定条件下该铁电体极化反转时所消耗的能量。若将样品置于交变电场中，则在单位时间内，电畴的这种反转愈剧烈，次数愈频繁，则功率消耗也愈大。

5-39 BaTiO<sub>3</sub>陶瓷的电畴结构





$$E_{loc} = aP + bP^3 + cP^5 \quad (5-39)$$

如前面已经介绍过的（见 § 5-2），内部电场可写成

$$E_{loc} = E + \gamma P, \quad (5-40)$$

式中， $E$  为外加电场强度，如采用洛仑兹电场，则  $\gamma = \frac{1}{3\epsilon_0}$ .

这样，由式 (5-39) 和式 (5-40)，可得

$$E = (a - \gamma)P + bP^3 + cP^5. \quad (5-41)$$

我们可按下式计算铁电体系统的内能：

$$U = \int EdP = \frac{1}{2}(a - \gamma)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6. \quad (5-42)$$

由热力学函数可知，亥姆霍茨 (Helmholtz) 的自由能表示式为

$$A = U - TS, \quad (5-43)$$

式中  $A$  为亥姆霍茨自由能， $U$  为内能， $S$  为熵， $T$  为绝对温度。

计及式 (5-42)，自由能可以表示为

$$A = A_0 + \frac{1}{2}(a - \gamma)P^2 + \frac{1}{4}bP^4 + \frac{1}{6}cP^6, \quad (5-44)$$

式中  $A_0$  为对应于非极化状态的自由能。

在顺电相，由于极化强度只有感应式极化，其值甚小，所以，恢复力只需用谐和项表示。因而在式 (5-44) 中只取到  $P^2$  项就足够了。故

$$E = \left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_T = (a - \gamma)P \quad (5-45)$$

电极化系数  $x$  则可由下式表示：

$$x = \frac{P}{E} = \frac{1}{a - \gamma} \quad (T > T_c) \quad (5-46)$$

在温度下降到居里温度以下时，铁电晶体变成铁电相而出现自发极化。此时，必须计及高次项。与高次项相联系的常数  $b$  和  $c$ ，可按以下两种情况分别讨论：

(1)  $b > 0, c \approx 0$  的情形

对铁电相来说，即使外部电场不存在时，自发极化也是存在的，因此，在式 (4-42) 中，由于其中的  $E=0, c \approx 0$ ，而且极化强度  $P$  应以自发极化强度  $P_s$  代之，于是就得到

$$P_s^2 = -\frac{a-\gamma}{b} \quad (5-47)$$

在式 (5-41) 中，假设电场有一微小变化： $E \rightarrow E + \Delta E$ ，相应地，极化强度应有一变化： $P \rightarrow P + \Delta P$ ，于是可求出电极化系数  $x$ ：

$$x = \frac{\Delta P}{\Delta E} = \frac{1}{(a-\gamma) + 3bP_s^2} = -\frac{1}{2(a-\gamma)} \quad (T < T_c) \quad (5-48)$$

在居里温度下 ( $T=T_c$ )，由于顺电相与铁电相是共存的，故  $A=A_0$ ，于是，由式 (5-44) 可得：

$$\frac{1}{2}(a-\gamma)P_s^2 + \frac{1}{4}bP_s^4 = 0 \quad (5-49)$$

将式 (5-47) 代入式 (5-49)，则可得到在  $T=T_c$  时有

$$a-\gamma=0 \quad (5-50)$$

考虑到在自由能  $A$  的表达式中所出现的展开系数一般来说都是温度的函数，故利用式 (5-50) 的条件，可把  $(a-\gamma)$  用  $(T-T_c)$  的幂级数展开。如只取第一项，便有

$$a-\gamma=\frac{1}{C}(T-T_c) \quad (5-51)$$

于是，由式 (5-46) 和式 (5-48) 分别得到：

$$\frac{1}{\chi} = -\frac{T - T_c}{C} \quad (T > T_c) \quad (5-52)$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{2(T_c - T)}{C} \quad (T < T_c) \quad (5-53)$$

这样，在实际上就给出了居里—外斯定律，因为根据前面已经介绍的微分介电系数的定义，可以从顺电相零场时的微分介电系数来确定电极化系数  $\chi$ ：

$$\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \approx \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_{P=0} = \chi,$$

即

$$\frac{1}{\epsilon} \approx \epsilon_0 \chi,$$

或  $\epsilon \approx \frac{1}{\epsilon_0 \chi}$

于是，由式 (5-52) 和式 (5-53) 分别可得：

$$\epsilon \approx \frac{\epsilon_0 C}{T - T_c}, \quad (T > T_c) \quad (5-54)$$

$$\epsilon \approx \frac{\epsilon_0 C}{2(T_c - T)}, \quad (T < T_c) \quad (5-55)$$

式 (5-54) 和式 (5-55) 与式 (5-10) 具有相同的形式。

由式 (5-52) 和式 (5-53) 可作出  $\frac{1}{\chi}$  与温度的关系，如图

5-40 (a) 所示。由图可见，在居里温度附近， $\frac{1}{\chi_{上}}$  和  $\frac{1}{\chi_{下}}$  均与温度差成正比 ( $\chi_{上}$ 、 $\chi_{下}$  分别表示在居里温度以上和居里温度以下的电极化系数)，但所画直线的斜率相差一半。

同样地，如果作出不同温度下的自由能  $A$  与极化强度  $P$  的关系，则有如图 5-41 (a) 所示曲线。在  $T > T_c$  时， $P=0$  处自由能为极小；在  $T < T_c$  时，对应于  $P = \pm P_s$  处，出现极小值。

设相变时熵变为  $\Delta S$ ，则伴随自发极化的潜热为：

$$\begin{aligned}\Delta Q &= T_c \Delta S = T_c \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_P \\ &= \frac{T_c}{2C} P_s^2\end{aligned}\quad (5-56)$$

在  $T=T_c$  时，由于  $P_s=0$ ，故

$$\Delta Q=0 \quad (5-57)$$

即相变时无潜热，因此，这种情形对应于二级相变。

(2)  $b < 0, c > 0$  的情形

在这种情形下，自发极化可由式 (5-41) 解得：

$$(a-\gamma)P_s + bP_s^3 + cP_s^5 = 0 \quad (5-58)$$

和前面一样，在  $T=T_c$  时，由于  $A=A_0$ ，则由式 (5-44) 得

$$\frac{1}{2}(a-\gamma)P_s^2 + \frac{1}{4}bP_s^4 + \frac{1}{6}cP_s^6 = 0 \quad (5-59)$$

在  $T=T_c$  时，由于同时满足式 (5-58) 和式 (5-59)，通过解以上两式组成的联立方程组，得

$$\left. \begin{aligned} P_s(T_c) &= -\frac{3b}{4C} = -\frac{4(a-\gamma)}{b} \\ P_s'(T_c) &= \frac{3(a-\gamma)}{c} \end{aligned} \right\} \quad (5-60)$$

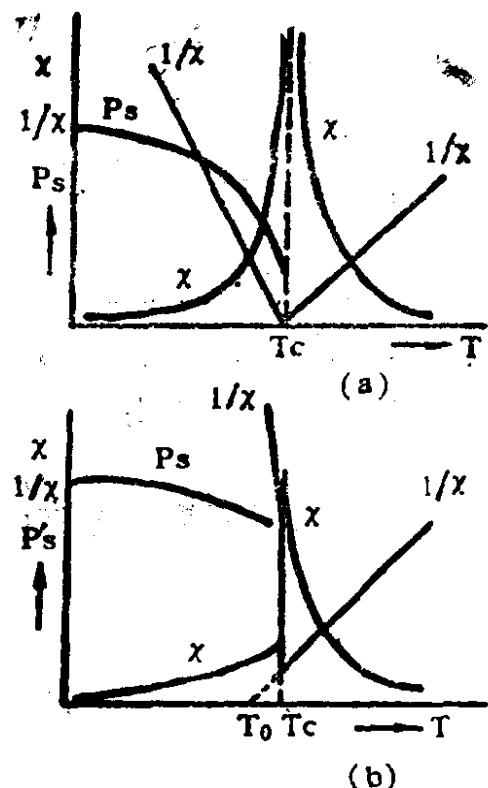


图 5-40 相变时电极化系数  $x$ 、自发电极化强度  $P_s$  以及  $\frac{1}{x}$  的变化  
(a) 一级相变      (b) 二级相变

由此可见，此与（1）情形不同， $T = T_c$  取决于

$$a - \gamma = \frac{3b^2}{16c} \quad (5-61)$$

和（1）情形中计算电极化系数方法一样，此时的电极化系数可计算得到

$$\chi(T_c - 0) = \frac{1}{(a - \gamma) + 3bP_s^2 + 5cP_s^4} = \frac{1}{4(a - \gamma)} \quad (T < T_c) \quad (5-62)$$

将式（5-62）与顺电相情形中所得式（5-46）比较后，便可有

$$\chi(T_c + 0) = 4\chi(T_c - 0) \quad (5-63)$$

由此可见，在居里温度  $T_c$  处，电极化系数  $\chi$  是不连续变化。和前面一样，如写成

$$a - \gamma = \frac{1}{C}(T - T_c),$$

则式（5-61）可由下式给出：

$$T_0 = T_c - \frac{3cb^2}{16c}, \quad (5-64)$$

于是，电极化系数则为

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\chi} &= \frac{T - T_0}{C} && (T > T_c) \\ \frac{1}{\chi} &= \frac{4(T - T_0)}{C} && (T < T_c) \end{aligned} \right\} \quad (5-65)$$

在  $T = T_c$  处， $\chi$  是有限的，这时  $\chi$ 、 $1/\chi$  以及  $P_s$  的温度变化如图 5-40 (b) 所示；自由能的温度变化如图 5-41 (b) 所示。相变潜热则为

$$\Delta Q = \frac{T_0}{2C} P_s^2$$

由于  $P_c$  是有限的，故此种情形下， $\Delta Q \neq 0$ ，即相变时有潜热现象存在，因此，属于一级相变。 $\text{BaTiO}_3$  120℃相变即为一级相变，其居里温度  $T_c$  为 120℃，相转变温度  $T_0$  为 110℃，即： $T_c - T_0 = 10^\circ\text{C}$ 。 $\text{BaTiO}_3$  的其它两个低温相变亦都属于一级相变。

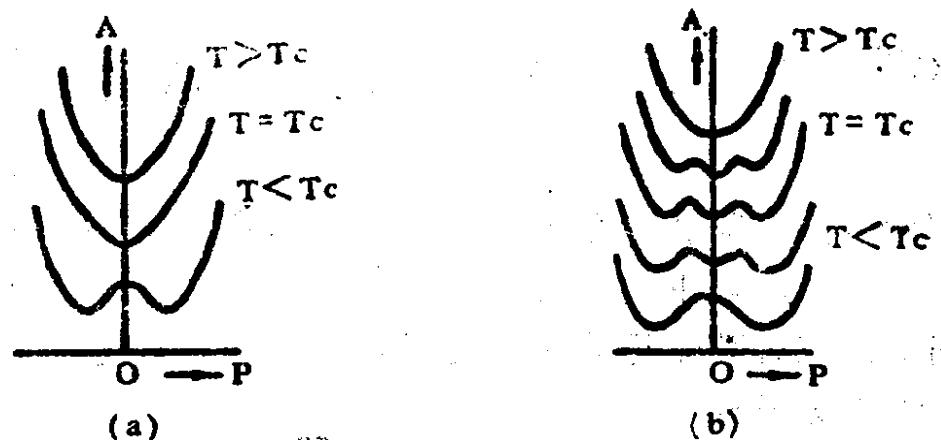


图 5-41 以极化为变量表示的自由能温度变化

(a) 一级相变； (b) 二级相变

最后，对于极化与外加电场的关系，是由式 (5-41) 给出的五次曲线，为方便起见，可把变数改写成：

$$\left. \begin{aligned} p &= \left( \frac{-2c}{-b} \right)^{\frac{1}{2}} P \\ e &= -\frac{4}{b} \left( \frac{-2c}{-b} \right)^{3/2} E \\ t &= \frac{4c}{b^2} \cdot \frac{T - T_0}{C} \end{aligned} \right\} \quad (5-66)$$

则式 (5-41) 便可写成：

$$e = 2pt - 4p^3 + 2p^5. \quad (5-67)$$

不断改变表示温度的参变量（即式 5-66 中的  $t$ ），可作出  $p$  与  $e$  的关系，如图 5-42 所示。由于  $\frac{\partial e}{\partial p}$  为负的区域是不稳定的，因

此，所得到的实际上就是通常能观察到的电滞回线，如图中虚线所示。在  $t=1.5$  左右时，低电场下为顺电体，而当电场增大时，则呈现出图中所示的二重电滞回线，或称双电滞回线，但属于一级相变的  $\text{BaTiO}_3$  的双电滞回线与反铁电体（见 § 5-8） $\text{PbZrO}_3$  的双电滞回线有着本质的区别，后者是在电场强迫下，使晶体从反铁电相转变到铁电相的结果，且是在居里温度以下发生的，而  $\text{BaTiO}_3$  的双电滞回线则是在居里温度以上发生的。对于二级相变，式 (5-41) 中，设  $c=0$ ，因此，相当于式 (5-67) 的式子是一个三次方程，故只能看到通常的电滞回线，而不会出现双电滞回线。这一点已为实验观察所证实。

## §5-8 反铁电体、压电体与热释电体

### 一、反铁电体

锆酸铅 ( $\text{PbZrO}_3$ ) 具有钙钛矿型结构，最早预示其具有“反铁电性”。“反铁电性”一词，主要是类比着“反铁磁性”而命名的。具有反铁电性的材料统称为反铁电体 (antiferroelectric)。反铁电体除了上述  $\text{PbZrO}_3$  外，还有  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) 型（包括  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$  及氯代盐等）， $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  型（包括

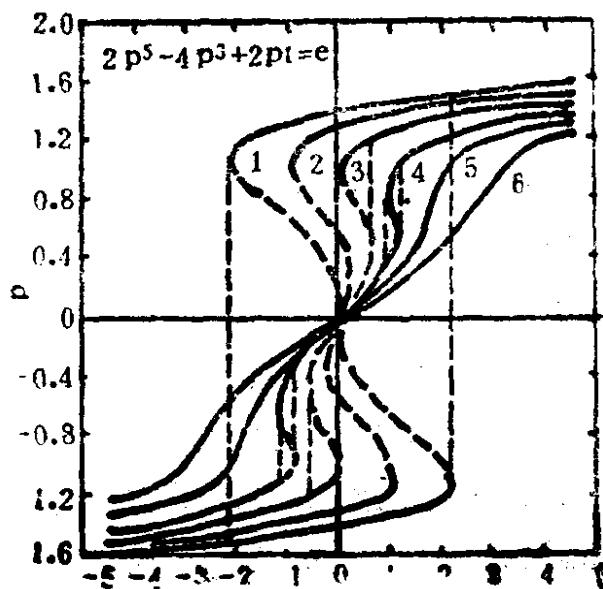


图 5-42 采用归一化单位后所得到的规范化的  $p-e$  曲线

$\text{NH}_4\text{HSO}_4$  及  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  等),  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$  型(包括  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  及氯代盐等), 钙钛矿型 ( $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  等) 以及  $\text{RbNO}_3$  等, 其中具有较大应用价值的有  $\text{ADP}$ 、 $\text{PbZrO}_3$  以及  $\text{NaNbO}_3$  等, 而对反铁电体的研究, 所获资料比较充分的还是典型材料—锆酸铅, 故本节主要介绍  $\text{PbZrO}_3$  的反铁电结构及主要特性。

反铁电体与铁电体具有某些相似之处, 例如: 晶体结构与同型铁电体相近, 介电系数和结构相变上出现反常, 在相变温度以上, 介电系数与温度的关系遵从居里—外斯定律。但也具有不同之处, 例如, 在相变温度以下, 一般情况下并不出现自发极化亦无与此有关的电滞回线。反铁电体随着温度改变虽要发生相变, 但在高温下往往是顺电相, 在相变温度以下, 晶体变成对称性较低的反铁电相。

由 Luttinger 和 Tisza 对简单立方晶格格点上的偶极子相互作用进行过计算, 结果表明图 5-43 A 反平行偶极子排列的静电能量最低, 不过, 反平行偶极子晶格 A 的单位晶胞不再是原来的了, 在垂直于偶极子轴方向, 其晶格周期增加了一倍, 这个晶格可以看作由二个子晶格嵌套而成, 每一个子晶格中偶极子是平行排列的, 相当于图 5-43 P, 但是二个子晶格的偶极子方向反平行。对于 P 状态的晶格, 我们称之为极性晶体, 而 A 状态的晶格则称为反极性晶体, 其中存在二个反方向极化的子晶格。在结构比简单立方更复杂的晶体中, 通过实验观测也发现了这种反极性结构。例如, 反铁电体  $\text{PbZrO}_3$ , 已由 X 射线及衍射实验分析证明, 其在相变温度以下, 就是由二个子晶格交错排列而成的, 而子晶格之间沿相反方向极化, 这种反铁电结构如图 5-44 所示。图示黑点代表顺电立方相时  $\text{Pb}^{2+}$  的位置, 而小圆圈代表反铁电体正交相时  $\text{Pb}^{2+}$  的位置, 实线表示一个正交晶胞, 其在居里点以上是立方相; 在居里点以下, 每个格子的  $\text{Pb}^{2+}$  产生位

移而呈自发极化，但是在相邻的行或列上的自发极化是沿反平行方向产生的，因此，从宏观上看，反铁电体的自发极化强度为零。

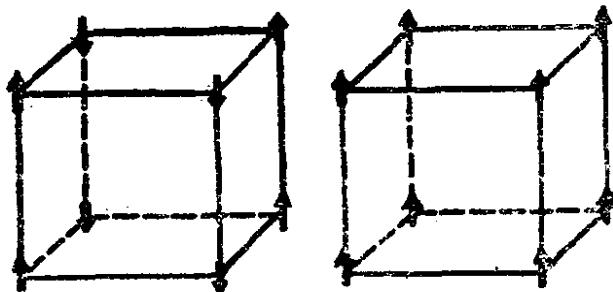


图5-43 简单立方晶格的偶极子定向  
(A—反平行排列; P—平行排列)

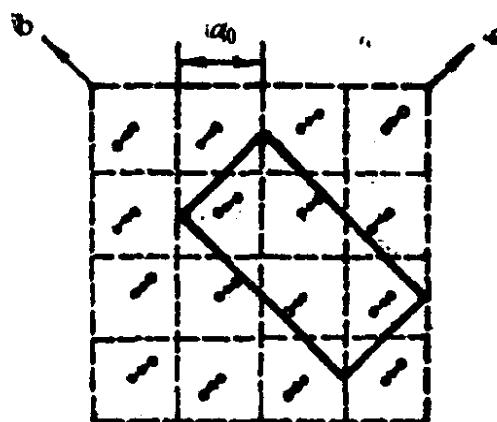


图5-44  $\text{PbZrO}_3$  的反铁电结构 (图中箭头表示 Pb 从中心对称位置位移的方向。  
 $a$  为假立方晶格参数)

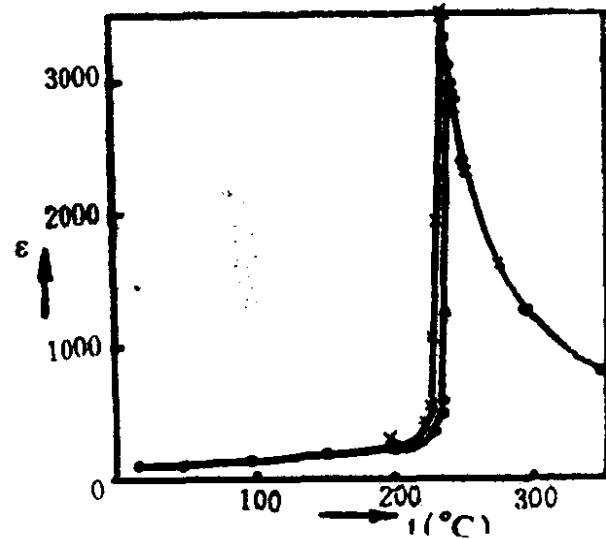


图5-45  $\text{PbZrO}_3$  的介电系数与温度的关系

$\text{PbZrO}_3$  的介电系数与温度的关系如图 5-45 所示。由图可见，对  $\text{PbZrO}_3$  来说，在  $t=230^\circ\text{C}$  时介电系数出现一个高峰值，当高于该温度时，晶体结构转变为立方钙钛矿型结构，其介电系数遵从居里—外斯定律： $\epsilon \approx C/(T-T_0)$ ，其中居里常数  $C=1.6 \times 10^8$  度。

实验分析还发现， $\text{PbZrO}_3$  在居里温度以下是不能观察到电

滞回线的，只能观察到在极化强度  $P$  与电场强度  $E$  之间的线性关系，但是，当电场强度值大于某个临界值  $E_c$  时（如  $E > 20 \text{ KV/cm}$ ）， $\text{PbZrO}_3$  可以从反铁电态转变为铁电态。这表明铁电态的自由能与反铁电态的自由能是比较接近的（特别是  $\text{PbZrO}_3$  和  $\text{WO}_3$  型结构中，两者数值非常接近），并且此时可以观察到  $\text{PbZrO}_3$  的双电滞回线，如图 5-46 所示，不过，应当指出，反铁电体中出现的双电滞回线与  $\text{BaTiO}_3$  中的双电滞回线有着本质的不同，正如前述，前者是在外加电场的强迫下，使在居里温度以下发生的从反铁电相转变到铁电相的结果，而后的双电滞回线是在居里温度以上发生的，是在外加电场引起  $\text{BaTiO}_3$  居里温度升高，使晶体从顺电相转变到铁电相的结果。

最后，值得指出的是杂质对临界电场的影响很大，如加入少量别的成分，如：用  $\text{Ba}^{2+}$  代替 5% 的  $\text{Pb}^{2+}$  或用  $\text{Ti}^{4+}$  代替 1% 的  $\text{Zr}^{4+}$ ，那么，即使无直流电场作用，也可能出现铁电相。利用这样的特性，在工程上，常常用  $\text{PbZrO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  或用  $\text{NaNbO}_3$  与  $\text{KNbO}_3$  组成二元系铁电陶瓷 PZT 与 KNN。这些反铁电体的改性固溶体变成的铁电体，在工程上有许多实际应用。近年来，甚至发展了用流延法工艺制造迭片异质器件，即由“软”铁电体（改性的 PZT）和具有高临界场（反铁电相转变到铁电相的“开关场”）的反铁电体（改性的  $\text{PbSnZT}$ ）串联而成，这样的器件，其介电性能的稳定性大大高于用现在多数使用的单相“硬”材料的相应器件。

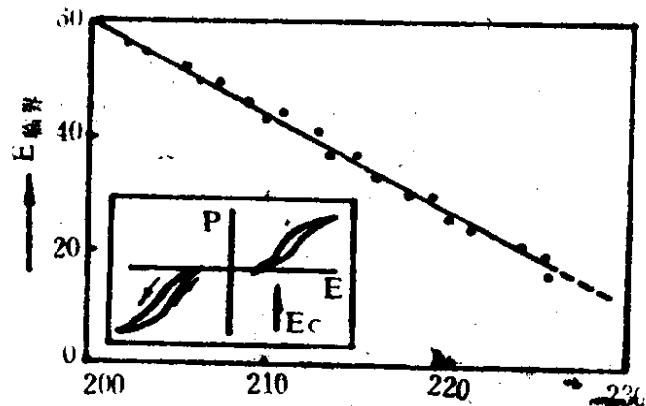


图 5-46  $\text{PbZrO}_3$  反铁电—铁电相变所需外场与温度的关系及双电滞回线

## 二、压电体

早在 1880 年就由 J. 居里和 P. 居里 (Jacques and Pierre Curie) 兄弟在  $\alpha$  石英晶体上首次发现压电效应，即在晶体的特定方向上施加压力或拉力，晶体的一些对应的表面上分别出现正负束缚电荷，其电荷密度与外施力的大小成正比例。

经过对压电性与晶体结构间关系的研究发现：具有对称中心的点群晶体不会具有压电性，换句话说，具有压电效应的必要条件是晶体不具有对称中心，因此，我们可以根据由对称要素确定的 32 点群表，来判断那些点群晶体具有压电性，这样，我们就可知在 32 个点群中，有 21 种不具有对称中心，除 43 点群外，其余 20 种都具有压电性，它们是：1、2、 $m$ 、 $2\bar{2}2$ 、 $2mm$ 、4、 $422$ 、 $4mm$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{4}2m$ 、3、 $32$ 、 $3m$ 、6、 $622$ 、 $\bar{6}$ 、 $\bar{6}m2$ 、 $23$ 、 $\bar{4}3m$ 、 $6mm$ 。不具有对称中心的 43( $3 \times 4$ 、 $4 \times 3$ 、 $6 \times 2$ ) 点群的晶体中，还未发现有压电性的，这可能与晶体具有很高的轴对称性有关。

晶体的压电效应可用图 5-47 加以定性解释。图 5-47 (a) 表示出压电晶体 (Piezoelectric Crystal) 中的质点 (正负离子) 在某方向上的投影，此时无外力作用，正负电荷中心重合，晶体的

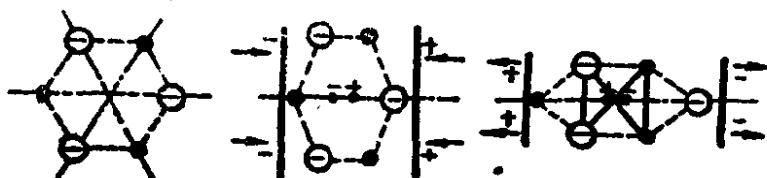


图 5-47 压电晶体产生压电效应的机理示意图

总电矩等于零，故而晶体表面不会荷电。但是当沿某一方向对晶体施加机械力 ((b) 加压力, (c) 加拉力) 时，晶体会由于发生形变而导致正负电荷中心不重合，晶体总电矩不再为零，从而能使晶体的一些相应的表面上出现束缚电荷，根据定义，晶体具有

压电效应。

在居里兄弟发现压电效应以后的第二年（即1881年），李普曼（Lippmann）依据热力学方法，应用能量守恒和电量守衡这两个定律，预先推知应有逆压电效应存在，几个月后，居里兄弟便用实验方法验证了这一点。逆压电效应系指在晶体置于外电场中，由于电场的作用，会引起晶体内部正负电荷重心的位移，从而导致晶体发生形变的一种效应。

研究压电材料的发展简史，对我们理解改善压电性能的途径有着重要启迪作用。

压电材料的发展大致经历了如下几个阶段：

第一阶段：从发现压电效应之年（1880年）起至第一次世界大战共几十年间，压电效应并未引起人们足够重视，故压电材料实际上尚未进入实用阶段。

第二阶段：第一次世界大战（1914—1915）到第二次世界大战（1940—1945）期间，受到战争的刺激，人们才真正重视起压电材料的研究。最值得一提的重大进展有：1916年郎之万（Langévin）用压电石英晶体作成水下发射和接收的换能器，并用回波法探测沉船和海底。1921年相继研制成功石英谐振器和滤波器，开创了压电晶体在频率控制和通讯方面的应用。在1942—1943年期间，苏联、美国和日本几乎同时发现了 $\text{BaTiO}_3$ ，这是在此期间的一个重要发现。

第三阶段：从第二次世界大战结束后到六十年代，是压电材料及压电理论发展的最有成效的时期，其中，1947年首次发表的关于经极化的 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷压电性及其应用，具有划时代的意義，因为在此以前，压电效应及其应用仅局限在象石英、罗息盐等单晶材料，而压电陶瓷的研制具有单晶所不能具备的优越性，如：容易制成各种形状的器件以满足不同应用场合的需要；添入或改变 $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷成分，可在很大范围内改进其温度稳定性。

和得到良好性能。BaTiO<sub>3</sub>压电陶瓷问世的第一个商业产品是拾音器。

以后的研究大体上沿着以下的思路，不断改善与完备BaTiO<sub>3</sub>的各种需要的性能：

1) 研制 BaTiO<sub>3</sub> (ABO<sub>3</sub>型，钙钛矿型晶体结构) 与另一种 ABO<sub>3</sub>型材料形成固溶体。1954年由 B. 贾菲 (B. Jaffe) 发表了锆钛酸铅 (PZT) 二元系压电陶瓷的研制结果，PZT 具有优良的压电性，如：耦合系数大，压电系数大，居里温度高，且能在很宽的范围内调整性能以满足各种不同需要等优点，故在许多方面取代了 BaTiO<sub>3</sub> 压电材料，因此，三元系压电陶瓷的研制成功，为压电陶瓷的研究与应用展开了新的一页。

2) 在研究大量具有 ABO<sub>3</sub> 型材料的基础上，设想用两种离子组成来取代其中 B 离子的位置，并将这样得到的化合物与已知的 PZT 形成三元系固溶体。

到六十年代，制成 Pb (Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、Pb (Zn<sub>1/3</sub>, Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 以及 Pb (Fe<sub>1/2</sub>, Ta<sub>2/3</sub>) 等（分别以 Zn、Nb、Fe、Ta、Mg、Nb 代替 ABO<sub>3</sub> 中的 B 位置），再由这些化合物与 PbZrO<sub>3</sub> 和 PbTiO<sub>3</sub> 一起形成的三元系陶瓷：xPb (Mg<sub>1/3</sub>-Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>—yPbTiO<sub>3</sub>—zPbZrO<sub>3</sub> 等。这种含铌镁酸铅的三元系压电陶瓷 (PCM)，是 1965 年在日本研制成功的。三元系固溶体压电陶瓷的共同特点是：烧结性能比 PZT 好，烧结温度较低，在烧结过程中 PbO 的挥发很少，容易获得气孔率小、均匀致密的陶瓷，其性能可在更广的范围内加以调节。

3) 研制了四元系压电陶瓷以及非铅陶瓷、压电半导体陶瓷、铁电热释电陶瓷等，进一步促进压电陶瓷的广泛应用。

以上论及的基本上属于无机压电材料。在有机材料领域内，从四十年代中期以来同样获得了很大的进展。因为在四十年代中期即已发现生物的各种组织具有压电性，所以有机压电材料开始为

世人重视。1969年发现聚偏氟乙烯(PVDF)薄膜具有优良的压电性能，此后，又开发了诸如聚氟乙烯(PVF)、聚偏氟烯( $PVF_2$ )、聚氯乙烯(PVG)、聚 $\gamma$ 甲基L谷氨酸酯(PMLG)以及聚氧丙烯(PPO)等压电高分子材料。这些有机压电材料质柔软，为了保持这种优点，同时又能兼容压电陶瓷的强压电性，因此，又发展了由聚合物和铁电陶瓷合成的复合材料。

目前，生物压电学已经兴起且已在实用医学和纯科学方面取得了不少进展，对生物(包括人体组织)压电性的研究，有可能对控制生物生长、揭示生理功能秘密具有重大科学意义。

根据压电效应与逆压电效应的定义可知，压电晶体的电行为与弹性行为(机械性质)之间有着密切的联系。这种电—机性质

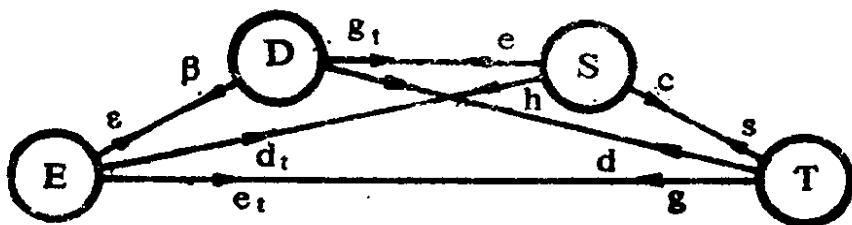


图5-48 压电晶体的电—机性质间的关系

间的关系可用图4-48示意，图中各个角分别表示电场 $E$ ，电位移 $D$ ，应力 $T_{ij}$ ，应变 $S_{ij}$ ；左右两条线表示：

(1) 电场有微小的改变 $dE_i$ ，便产生电位移的变化

$$dD_i = \epsilon_{ij} dE_i, \text{ 其中 } \epsilon_{ij} = \epsilon_0 \epsilon_{r,ij} \quad (5-67)$$

式中， $i$ 与 $j$ 分别取1，2，3， $\epsilon_{ij}$ 为介电系数张量。

(2) 应力有一微小的改变 $dT_{kj}$ ，就产生一应变的变化

$$dS_{ij} = s_{ijkl} dT_{kj} \quad (5-68)$$

式中， $s_{ijkl}$ 为弹性柔顺常数，是个四阶张量。

其它实线所表示的是两个相应量间的耦合效应，总称为压电效应或逆压电效应。

例如：  $dP_i = d_{ijk} dT_{jk} \quad (5-69)$

由于  $D_i = \epsilon_0 E_i + P_i$

于是  $dP_i = dD_i - \epsilon_0 dE_i$

如果认为晶体中的电场为常数，便有  $dP_i = dD_i$ ，于是式(5-69)即可写成

$$dD_i = d_{ijk} dT_{jk} \quad (E \text{ 为常量}) \quad (5-70)$$

式(5-69)和式(5-70)即为表征压电效应的数学式，式中  $d_{ijk}$  为反映压电性强弱的参数—压电常数，它是个三阶张量 (third-order tensor)。

压电效应的更为普遍的表示式为：

$$P_i = d_{ijk} T_{jk}, \quad (5-71)$$

或  $P_i = e_{ijk} S_{jk}. \quad (5-72)$

式中， $d_{ijk}$  为压电应变常数， $e_{ijk}$  为压电应力常数。

逆压电效应的一般表示式为：

$$S_{jk} = d_{ijk} E_i \quad (5-73)$$

$$T_{jk} = e_{ijk} E_i \quad (5-74)$$

图中其它参数有： $\beta$ —介质隔离率； $s$ —弹性柔顺系数； $c$ —弹性刚度系数； $g$ —压电应变系数； $h$ —压电应力系数。 $d$ 、 $e$ 、 $g$ 、 $h$ 都可简称为压电系数。

在研究压电性能时，由于晶体的各向异性，大多数参量均为张量，都需要应用张量表示，这将在下一章讨论。

### 三、热释电体

热释电晶体只要一受到温度的变化，由于其自发极化强度随温度变化的缘故，便会在特定方向产生表面电荷，这种现象就是最先由 Brewster 命名的热释电现象。

对热释电效应的研究已有很久历史，早在 1938 年，就曾有人提出过利用热释电效应探测红外辐射，但是长期以来并未受到

重视，直到六十年代，随着激光、红外技术的迅速发展，才又推动了对热释电效应的研究和对热释电晶体的应用。

在可能的 32 个晶体点群对称性中，有 10 种点群的晶体属于非中心对称的晶体，它们都具有热释电效应。属于这 10 个点群的晶体称为热释电材料或简称为热释电体。热释电效应最早在电气石（化学式为  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe})_3 \text{B}_3 \text{Al}_6 \text{Si}_6 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{31}$ ）晶体中发现，后来又不断发现了其它许多热释电晶体（Pyroelectric crystal），其中比较重要的如钛酸钡、硫酸三甘酞、一水合硫酸锂、亚硝酸钠、铌酸锂以及钽酸锂等。热释电体主要应用于红外探测技术领域，近些年来，由于热释电晶体材料研究的发展，其在红外探测方面开始表现出高灵敏、快响应、宽光谱等优点，从而推动了热释电器件的研制。

所谓热释电效应是指由于温度的变化而引起晶体表面荷电的现象。这种效应由于晶体受热膨胀而引起正负离子相对位移，从而导致晶体的总电矩发生改变，基于这种机理，可以断言，具有对称中心的晶体永远不会具有热释电效应，这一点与压电效应相类似。但是具有压电效应的点群晶体不一定具有热释电性，例如，在图 5-49 所示  $\alpha$  石英，它虽然具有压电性，但它并不具有热释电性，这是因为具有压电性的晶体在出现压电效应时，机械力可以沿一定的方向作用，由此而引起的正负电荷重心的相对位移在不同方向上一般是不等的，然而，当晶体在均匀受热时的膨胀（或均匀冷却时的收缩）却是在各个方向上同时发生的，并且在相互对称的方向上必定具有相等的线膨胀系数值，换句话说，在这些方向上所引起的正负电荷重心的相对位移也都是相等的，如图 5-49 所示。由图可看出，沿  $\alpha$  石英的三个极轴 ( $x_1, x_2, x_3$ ) 方向上，正负电荷重心的位移程度是相等的，若就每一极轴方向看，电矩虽有了改变，但整体看，正负电荷重心并没有发生相对位移，总的电矩没有改变，因而不可能出现热释电效应。

由上述分析可以得到结论，即只有当晶体中存在与其它极轴都不相同的唯一极轴时，才有可能由于热膨胀引起电矩变化而导致出现热释电效应。因此，只有以下点群晶体才具有热释电性：1, 2, m, 2mm, 4, 4mm, 3, 3m, 6, 6mm共10种。这些晶体亦常称为电极性晶体。

对于电极性晶体，受热作用时，由于结构方面的原因导致正负电荷重心不重合，这实际上就是一种自发极化。由自发极化所产生的表面束缚电荷被来自空中的、附集在晶体外表面上的自由电荷和晶体内部的自由电荷所屏蔽，电矩不会显现出来，只有在晶体受热或冷却时，所引起的电矩改变不能被补偿的情形下，晶体两端产生的电荷才能显现。由此可见，晶体具有热释电效应的必要条件又可归结为具有自发极化。

从定量上表述热释电效应时，可以假定整个晶体的温度均匀变化 $\Delta T$ ，则自发极化矢量 P 的变化便可由下式表示：

$$\Delta P_s = p \Delta T \quad (5-75)$$

式中，p 为热释电系数。

最后值得指出的是热释电体不一定都是铁电体，只有那些晶体中自发极化能因外电场而反向的那些晶体才是铁电体，正如本章一开始就指出的铁电晶体是热释电晶体的一个亚族，这样，在所有10种具有唯一极轴的点群热释电晶体中，它们是否同时又是铁电体，从点群符号上及形式上均不能加以判断，只有通过对自发极化是否能随外电场反转这一本质特征上加以判断，正如介

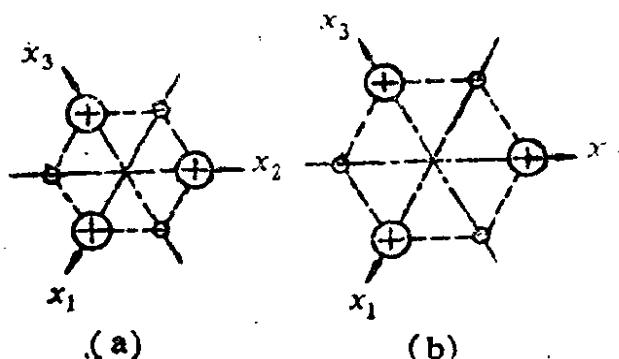


图5-49 a石英晶体不产生热释电效应示意图 (a—受热前情况；b—受热后情况)

绍铁电体性能时所说，电滞回线是铁电体所特有的，因此利用铁电体的这一特征即可帮助判别热释电晶体是否同时又是铁电体。不过，反过来说，铁电体必定是热释电体，也必然是压电体。

既然铁电体与热释电体的关系相当密切，因此可以预料在热释电参数与铁电参数之间必有某种联系。由S. T. Liu, J. D. Zook和D. Long等人在实验中发现，热释电系数 $p$ 和介电常数 $\epsilon_r$ 随温度和材料而强烈变化，但比率 $p/\sqrt{\epsilon_r}$ 却对于许多热释电材料都接近于是一个常数 $\approx (3\pm 1) \times 10^{-9}$ 库伦/厘米<sup>2</sup>·度，从Devonshire的铁电唯象理论可以得出：对给定的材料，在居里温度 $T_c$ 附近，可以推测到以下结果：

$$\frac{p}{\epsilon_r} \approx \frac{P_{max}}{\sqrt{C T_c}} \approx \text{常数} \quad (5-76)$$

式中 $C$ 为居里常数。这种推测已为实验所证实。

# 第六章 非均匀系统和各向异性 晶体的介电特性

## 本章内容提要

本章就工程应用上常常遇到的非均匀系统介电特性与各向异性晶体诸特性等问题，提供基本的研究方法。前者主要介绍了非常实用的串联与并联等效电路的方法和模系统处理方法；后者主要介绍了作为研究晶体的基本数学工具，即张量表示方法，从阐述张量的基本概念入手，系统地介绍了晶体研究中常碰到的坐标变换问题、矢量分量的变换问题以及张量诸元素的变换问题，还提供了在研究各向异性晶体的介电性能、弹性性能以及光学性能时所需要的各种物理参数的张量表示方法，对晶体的压电效应、光弹效应作了重点论述，为进一步研究打下初步基础。

### §6-1 非均匀系统的介电特性

通常有关电介质现象的研究，都是把电介质视为物理上均匀的单一介质系统，换句话说，被研究的电介质材料，其介电特性可以用一组统一的介质参数，如介电常数 $\epsilon$ 、电导率 $\gamma$ 以及介质损耗角的正切 $\operatorname{tg}\delta$ 等便足以描述，并且认为介质处处都具有完全相同的特性。

但是，实际工程上应用的介质材料，往往不是完全均匀的单一介质系统，而是一个比较复杂的系统，象在电子工业和电力



系统区别开来。

在研究多相系统时，最重要的问题是选择物理模型问题。最简单的情形是，如果多相系统系由具有不同介质特性的介质层复合而成，那么，根据复合层排列的方式，可以分为两种情形来研究，即并联情形及串联情形。

并联情形下，当我们取 $1\text{cm}^3$ 的立方体来进行计算时，可得到关于极化强度P的表达式：

$$P = \sum_i P_i g_i \quad (6-1)$$

式中 $g_i = \frac{V_i}{V}$ 表示第i种成份所具有的相对体积，显然有 $\sum_i g_i = 1$ 。

利用 $D = \epsilon_0 E + P$ 及 $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ 关系，可得

$$\epsilon_r = \sum_i \epsilon_{ri} g_i \quad (6-2)$$

同样地，可得在串联情形下有：

$$\epsilon_r = \frac{1}{\sum_i \frac{g_i}{\epsilon_{ri}}} \quad (6-3)$$

以上的系统完全和一个串联电路或并联电路等效，因此，对上述两相系统介电常数的确定，可以采用等效电路的方法加以处理、计算。

如按图6-2(b)分布，双层介质系统的(相对)介电常数可由式(6-2)得出：

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_r = \epsilon_{r1} g_1 + \epsilon_{r2} g_2 \\ \epsilon = \epsilon_1 g_1 + \epsilon_2 g_2 \end{array} \right\} \quad (6-4)$$

如按图6-2(a)分布，则系统的介电常数则可由式(6-3)得出：

$$\epsilon_r = \frac{1}{\frac{g_1}{\epsilon_{r1}} + \frac{g_2}{\epsilon_{r2}}}$$

即

$$\epsilon = \frac{1}{\frac{g_1}{\epsilon_1} + \frac{g_2}{\epsilon_2}}$$

或

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 g_1 + \epsilon_2 g_2}$$

(6-5)

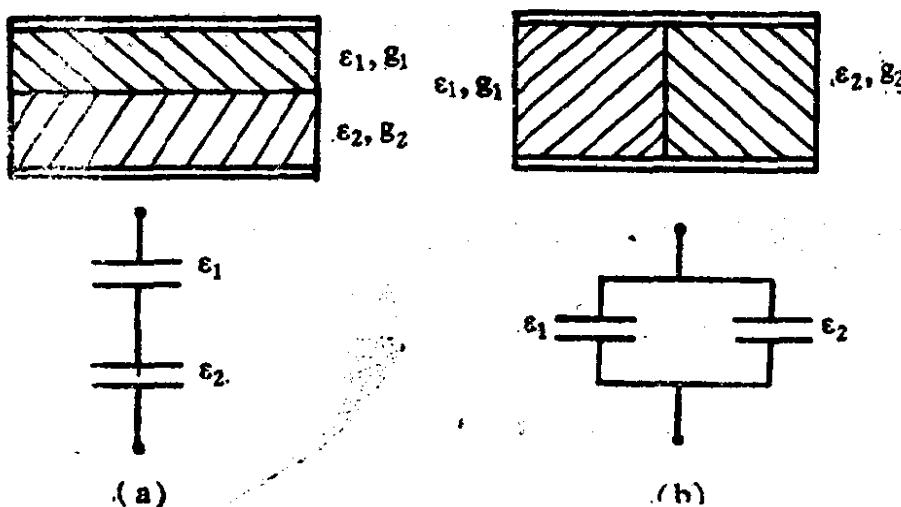


图6-2 两相排列方式

(a)串联; (b)并联

综合式(6-4)和式(6-5)，可以写出决定双层介质介电常数的一般表达式：

$$\epsilon^n = \sum_i g_i \epsilon_i^n \quad \text{或} \quad \epsilon^n = g_1 \epsilon_1^n + g_2 \epsilon_2^n \quad (6-6)$$

式中，n为一个可为正亦可为负的指数，当复合层垂直于极板放置时， $n=+1$ ；当复合层平行于极板时， $n=-1$ 。

如果把第一相介质材料与第二相介质材料分别分成e层 和 m 层(子层)，只要保持各子层 的总厚度仍旧为  $h_1$  和  $h_2$  时(即

$h_1 = e\Delta_1$ ,  $h_2 = m\Delta_2$ , 此处假设各子层厚度相等, 分别为 $\Delta_1$ 和 $\Delta_2$ ), 则不管子层以什么方式配置(如图6-3), 上面的公式都是成立的, 由此可见, 用这种方法计算两相系统的介电常数带来许多的方便。

式(6-6)所表示的关系, 即所谓著名的“混合物法则”(mixture rules)。这是一个十分有用的法则, 它不仅可以用来对复合介质及其电容器进行计算, 而且在实际工作中, 常被用来对许多实验结果作定性的概念解释。

如果两种介质不是按上述两种最简单的分布, 而是经过细碎后均匀混合组成物理混合物时, 系统的介电常数则可应用由李赫田纳科(Lichtenecker)提出的方法进行计算:

在所规定的情形下,  $n$ 值处于+1与-1之间, 即 $-1 < n < +1$ , 取其中间值, 令 $n \rightarrow 0$ , 则由式(6-6)求 $\epsilon$ 的全微分得到:

$$n\epsilon^{n-1}d\epsilon = g_1 n\epsilon_1^{n-1}d\epsilon_1 + g_2 n\epsilon_2^{n-1}d\epsilon_2,$$

当 $n \ll 1$ 时, 即有

$$\frac{d\epsilon}{\epsilon} = g_1 \frac{d\epsilon_1}{\epsilon_1} + g_2 \frac{d\epsilon_2}{\epsilon_2},$$

积分得到  $\ln\epsilon = g_1 \ln\epsilon_1 + g_2 \ln\epsilon_2$ ,

亦可改写为以常用对数表示的公式:

$$\log\epsilon = g_1 \log\epsilon_1 + g_2 \log\epsilon_2 \quad (6-7)$$

对于由聚二氯苯乙烯树脂与介电常数大的粉末材料混合组成的复合介质, 经过研究发现由式(6-7)计算出的介电常数的大小与实验值符合得很好, 这证明了Lichtenecker公式对这类系统

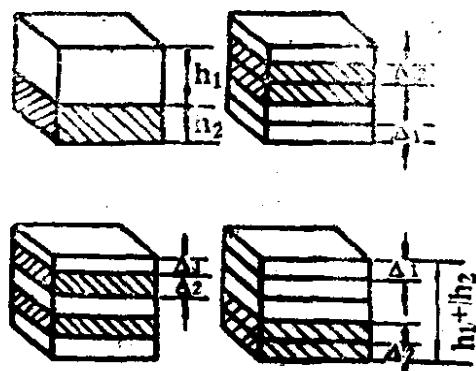


图6-3 双层与多层电容器介质的组合方式

是适用的。Kingerg曾经指出，对材料来说，这个对数形式混合物法则并不需要联系它们的真实结构就可以试用。

下面介绍模系统的介电常数的计算方法。

所谓“模系统”(module system)，实际上是一种模拟方法，它利用这样一个基本事实，即如果一个物理变量，它保持同另一变量在某一特定的范围内有相同的比例关系，则可以用后面的那个变量来表示原来的变量，后者是前者的模拟(simulate)。

多相系统的结构千差万别，可以是有序的，也可以是无序的，此处仅讨论一种比较简单的情形，即在整个系统中一个相构成一个连续的基体，而另外的一个相形成一个独立的彼此不发生机械接触的嵌入物，我们就将此系统称为模系统，采用的方法，实际上就是模拟方法。

假设组成相的分布如图6-4所示。

设图中(a)模相(亦称多数相或主相)连续，其特性参数之一是 $\epsilon_{r0}$ ；(b)嵌入相(亦称少数相)是不连续的，其相对介电常数为 $\epsilon_{r1}$ 。

一般来说，当嵌入相( $\epsilon_{r1}$ )的浓度很低，所占体积比不足模相( $\epsilon_{r0}$ )的10%时，假设按图6-4(a)分布，应该视为合理的。此时，为简单起见，设嵌入相在主相中呈球形颗粒分布在立方点阵的结点上。

设模系统的相对介电常数为 $\epsilon_r$ ，计算 $\epsilon_r$ 的方法是：引入一个辅助系统Ⅱ来和模系统作比较，在这种辅助系统中各相的介电常数比模系统的小 $\epsilon_{r0}$ 倍，换句话说，原系统各相的介电常数是与引进的辅助系统相应各相的介电常数成比例的，其比例常数即与 $\epsilon_{r0}$ ，于是，我们可以用辅助系统代替模系统进行计算，过程就

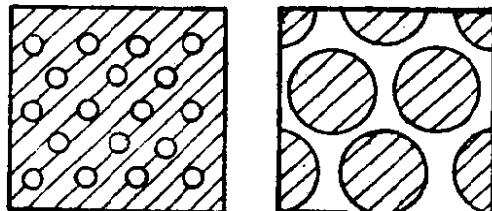


图6-4 模系统组成相的分布  
(a)模相连续 (b)嵌入相不连续

会简化。

假设辅助系统的相对介电常数为 $\zeta$ ，则

$$\zeta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}}, \quad (\text{式中 } \epsilon_r \text{ 为原模系统的相对介电常数})$$

辅助系统中嵌入相的相对介电常数为

$$\eta = \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r0}},$$

而模相的相对介电常数显然为

$$\frac{\epsilon_{r0}}{\epsilon_{r0}} = 1.$$

于是，在辅助系统中，就只有嵌入相发生极化；模相相对介电常数为1，即类似于真空情形，是不发生极化的。这样一来，我们在引入辅助系统后，只需要计算其中嵌入相对外电场的响应，问题变得简单多了。

假设作用在嵌入相的颗粒上的极化电场为洛伦兹场，其大小由下式决定：

$$E_i = E_L = \frac{\zeta+2}{3} E \quad (\text{参见式1-34}) \quad (6-8)$$

式(6-8)可以改写为

$$E = \frac{3}{\zeta+2} E_i \quad (6-9)$$

当用嵌入相的相对介电常数 $\eta$ 去替换式(6-9)中的 $\zeta$ 时，则可方便地得到嵌入相颗粒内部的平均电场强度：

$$E_i = \frac{3}{\eta+2} E, \quad E_i = \frac{\zeta+2}{\eta+2} E \quad (6-10)$$

辅助系统Ⅰ的极化强度设为 $P_I$ ，则由式(6-10)可知，应为

$$P_I = \chi_I E g_1 = \chi_I \frac{\zeta + 2}{\eta + 2} E g_1$$

式中  $\chi_I$  为电极化系数；  $g_1$  为嵌入相的浓度。

代入  $\epsilon_r \equiv 1 + \chi$  或  $\chi \equiv \epsilon_r - 1$  (参见式 1-21) 关系，于是有

$$P_I = (\eta - 1) \frac{\zeta + 2}{\eta + 2} E g_1,$$

已知

$$D = \epsilon_0 E + P, \text{ 即 } \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon_0 E + P,$$

则

$$\epsilon_r = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E}.$$

当把其中的  $\epsilon_r$  换为  $\zeta$  时，则有

$$\begin{aligned} \zeta &= 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{1}{\epsilon_0 E} (\eta - 1) \frac{\zeta + 2}{\eta + 2} E g_1 \\ &= 1 + \frac{\eta - 1}{\eta + 2} \frac{\zeta + 2}{\epsilon_0} g_1 \end{aligned} \quad (6-11)$$

解出  $\zeta$ ，得到

$$\zeta = \frac{1 + \frac{(\eta - 1)2g_1}{(\eta + 2)\epsilon_0}}{1 - \frac{(\eta - 1)g_1}{(\eta + 2)\epsilon_0}} \quad (6-12)$$

让我们再换回原来的模系统，代入  $\zeta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_{r0}}$  及  $\eta = \frac{\epsilon_{r1}}{\epsilon_{r0}}$ ，则得

到最后的表达公式：

$$\epsilon_r = \epsilon_{r0} \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon + 2g_1(\epsilon_1 - \epsilon)}{\epsilon_1 + 2\epsilon - g_1(\epsilon_1 - \epsilon)} \quad (6-13)$$

式中  $\epsilon_r$  为原模系统的相对介电常数，  $\epsilon_{r0}$  为模相(主相)的相对介电常数，  $\epsilon_1$  为嵌入相的介电常数 ( $\epsilon_1 = \epsilon_0 \epsilon_{r1}$ )，  $\epsilon$  为模系统的介电

常数( $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_{r0}$ )， $g_1$ 为嵌入相的浓度。

由式(6-13)可见，只要已知模系统中模相的相对介电常数，及嵌入相的介电常数与浓度 $g_1$ ，即可方便地利用式(6-13)计算出模系统的相对介电常数，也就是整块介质的相对介电常数。

如果 $\epsilon_1 \gg \epsilon$ ，则式(6-13)可简化为：

$$\epsilon_r \approx \epsilon_{r0} \cdot \frac{1+2g_1}{1-g_1} \quad (6-14)$$

如果 $\epsilon \gg \epsilon_1$ ，则式(6-13)可简化为

$$\epsilon_r \approx \epsilon_{r0} \frac{2(1-g_1)}{2+g_1} = \frac{\epsilon_{r0}(1-g_1)}{1+\frac{g_1}{2}} \quad (6-15)$$

以上介绍了运用等效电路法与模系统计算法，导出了式(6-4)、(6-5)、(6-13)，若将在一定条件下根据以上各式计算的结果，综合在一张图上，即如图6-5所示。图中各曲线代表相应的几种情形下系统的介电常数相对大小与相组分体积浓度的关系。

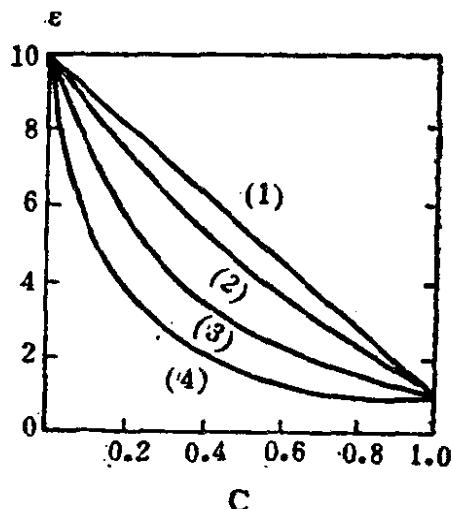


图6-5 介电常数与体积浓度的关系

(1)由式(6-4)；(2)由式(6-13)，

$\epsilon_1 = 10\epsilon$ ；(3)由式(6-13)，

$\epsilon = 10\epsilon_1$ ；(4)由式(6-5)。

最后需要指出的是，对数形式表示的公式(式6-7)一般只适用于两相的介电常数相差不大的场合，而模系统导出的公式(式6-13)虽曾假定嵌入相呈球形颗粒，但在一级近似的情况下也可以用于立方嵌入物或其它不规则形状的嵌入物(不包括长方形或条形)，只要嵌入相之间不发生直接的机械接触。对于一般陶瓷材料来说，可试用公式(6-13)或式(6-14)和式(6-15)。

## §6-2 张量的概念

电介质物理、铁电与压电物理以及其它以电子材料为研究对象的物理学，主要任务有二个，即，一是运用物理学中的普遍规律与定律来研究材料的电学性质与力学性质等；二是建立在外部因素（光、电、热等）作用下物质内部的响应关系。完成这两项任务，都将依赖于一些物理量的应用，例如，用温度、密度和应力等物理量来表征物质的静态特性，用速度、加速度等物理量来表征物质的运动性质，而用电场强度、电位移以及介电常数等来表征物质的电学性质。其中，温度和密度只有大小量上的差别而无方向特性，这类物理量称为标量(scalar)；但速度和加速度以及电场强度和电位移，不仅有大小量上的差别，而且还具有方向特性，这类物理量统称为矢量(vector)；而对于各向异性物质，其应力和介电常数等物理量，既非标量亦非矢量，它们具有张量性质。换句话说，标量是指那些只需一个数就足以描述的量，矢量是指那些在三维坐标系中一般需要三个数(分量)才能描述的量，而张量(tensor)则是指那些通常需要多于三个的一组量才能描述的量。

下面将陆续指出，当研究具有各向异性特征的晶体材料的许多特性时，只依靠标量和矢量的概念，已无法满足描述某些物理量与另外一些物理量之间的关系，因此，了解与掌握张量的概念以及有关张量分析的初步方法十分重要，从某种意义上说，掌握张量分析是一个有科学素养的工程师所不可缺少的数学工具。

### 6.2.1 张量的引出与仿射正交张量

晶体的物理性质是各向异性的，其中的介电特性自然也是各向异性的，例如，最早作为电光晶体应用的KDP(磷酸二氢钾)铁电晶体，其主要介电参数值为：体积电阻率(20℃时) $\rho_{11}=$

$7.70 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\rho_{33} = 7.15 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 相对介电常数(20℃时)  $\epsilon_{11}/\epsilon_0 = 42$ ,  $\epsilon_{33}/\epsilon_0 = 21$ ; 电光系数  $r_{e3} = 10.6 \times 10^{12} \text{ m/V}$ 。由此可见, 对各向异性(anisotropic)的晶体材料来说, 这些介电参数既非标量亦非矢量, 而是张量, 它们不能象各向同性(isotropic)材料(例如, 无定形有机高分子聚合物和多晶陶瓷材料等)那样, 可以只用一个数来表示体积电阻率( $\rho$ )、介电常数( $\epsilon$ )等物理量。

下面我们将以介电张量为例引出有关张量的一般性概念。

事实上, 在介电特性是各向异性的情况下, 矢量  $\vec{D}$  与矢量  $\vec{E}$  通常不再具有同一的方向, 在弱电场下, 最普遍的情况可表示成以下的关系式(取三维正交坐标轴, 分别设为 x, y, z 或 1, 2, 3):

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (6-16)$$

或写成

$$\vec{D} = [\epsilon] \vec{E} \quad (6-17)$$

其中九个量  $\epsilon_{11}, \epsilon_{12}, \epsilon_{13}, \epsilon_{21}, \epsilon_{22}, \epsilon_{23}, \epsilon_{31}, \epsilon_{32}, \epsilon_{33}$  是电介质的介电常数, 它们构成电介张量  $[\epsilon]$ 。因此, 式(6-17)可表述为: 电位移矢量  $\vec{D}$  是电介张量  $[\epsilon]$  与电场强度矢量  $\vec{E}$  的乘积。

通常还可以将式(6-16)缩写成:

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j \quad (i, j = x, y, z \text{ 或 } 1, 2, 3) \quad (6-18)$$

不过, 电介张量为什么需要9个数来表示, 张量具有哪些性质等问题, 只有在引出仿射正交张量的概念后才能得到解答。

张量具有比矢量更为复杂的概念, 但在一定条件下, 又可把张量的概念视为矢量概念的一种推广。其条件是: 在讨论矢量

时，常常可用一有方向的线段给矢量以一简单的几何解释，然而，对张量来说，用同样简单而明显概念则不能成立，因此，就有必要给矢量下一个新的定义，以便将其普遍化后而能包括张量的更为复杂的情形，换句话说，有必要给矢量下一个新的定义。

现设一直角坐标系OXYZ，以 $V_x, V_y, V_z$ 代表某一矢量 $\vec{V}$ 在此坐标系中各轴上的投影，因此有

$$\vec{V} = \vec{i} V_x + \vec{j} V_y + \vec{k} V_z \quad (6-19)$$

再取另一直角坐标系O'X'Y'Z'，则同一矢量 $\vec{V}$ 在新的坐标轴上的投影，可以用下列公式表示：

$$V_{x'} = V_x \cos(x, x') + V_y \cos(y, x') + V_z \cos(z, x') \quad (6-20)$$

$$V_{y'} = V_x \cos(x, y') + V_y \cos(y, y') + V_z \cos(z, y') \quad (6-21)$$

$$V_{z'} = V_x \cos(x, z') + V_y \cos(y, z') + V_z \cos(z, z') \quad (6-22)$$

由此可以看出，如果有两个矢量，其中一个矢量定义(表示)在坐标系OXYZ中，其投影为 $V_x, V_y, V_z$ ，而另一矢量定义(表示)在坐标系O'X'Y'Z'中，其投影为 $V_{x'}, V_{y'}, V_{z'}$ ，其投影 $V_x, V_y, V_z$ 与 $V_{x'}, V_{y'}, V_{z'}$ 之间的关系为线性关系式(式(6-20)~(6-22))，则此两个矢量完全相等，因此，便可以给出与以前的定义完全相等的矢量的新定义：若对每一直角坐标系OXYZ来说，有三个量 $V_x, V_y, V_z$ 并可以根据公式(6-20)~(6-22)变换成为另一坐标系O'X'Y'Z'中的三个量 $V_{x'}, V_{y'}, V_{z'}$ ，则此三个量定义一新的量 $\vec{V}$ ，即所谓仿射正交向量。

如果将这一矢量的新定义普遍化，即可得到张量的概念。

若对每一直角坐标系OXYZ来说，有三个矢量 $\vec{P}_x, \vec{P}_y, \vec{P}_z$ 并可根据公式：

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{P}_{x'} = \vec{P}_x \cos(x, x') + \vec{P}_y \cos(y, x') + \vec{P}_z \cos(z, x') \\ \vec{P}_{y'} = \vec{P}_x \cos(x, y') + \vec{P}_y \cos(y, y') + \vec{P}_z \cos(z, y') \\ \vec{P}_{z'} = \vec{P}_x \cos(x, z') + \vec{P}_y \cos(y, z') + \vec{P}_z \cos(z, z') \end{array} \right. \quad (6-23)$$

变换为另一坐标系  $OX'Y'Z'$  中的三个矢量  $\vec{P}_{x'}, \vec{P}_{y'}, \vec{P}_{z'}$ ，则此三个矢量定义一个新的量  $\Pi$ ，此量即所谓二阶仿射正交张量。矢量  $\vec{P}_{x'}, \vec{P}_{y'}, \vec{P}_{z'}$  可以称为张量  $\Pi$  在  $OX, OY, OZ$  三个坐标轴方向的分量。仿射正交张量常简称为张量，且常与矢量的表示式(6-19)相类似，可约定用下面的方法表示张量：

$$\Pi = i \vec{P}_x + j \vec{P}_y + k \vec{P}_z \quad (6-24)$$

由张量的一般定义，对张量的表示可作如下推广：

设张量  $\Pi$  由  $\vec{P}_x, \vec{P}_y, \vec{P}_z$  三个矢量决定，这些矢量的分解式为

$$\left. \begin{array}{l} \vec{P}_x = i P_{xx} + j P_{xy} + k P_{xz} \\ \vec{P}_y = i P_{yx} + j P_{yy} + k P_{yz} \\ \vec{P}_z = i P_{zx} + j P_{zy} + k P_{zz} \end{array} \right\} \quad (6-25)$$

显然，张量  $\Pi$  亦可用 9 个数，即所谓张量的元素来定义而写成下表的形式

$$\Pi = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (6-26)$$

或

$$\Pi = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (6-27)$$

这类表有时称为矩阵(matrix)。

为了书写简便起见，现约定坐标x, y, z为 $x_1, x_2, x_3$ ，方向单位矢量(方位)  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ 为  $i_1, i_2, i_3$ ，则矢量  $a$  在三方位上的分解式为

$$\vec{a} = \vec{i}_1 a_1 + \vec{i}_2 a_2 + \vec{i}_3 a_3, \quad (6-28)$$

此时， $\vec{P}_x, \vec{P}_y, \vec{P}_z$  要写成  $\vec{P}_1, \vec{P}_2, \vec{P}_3$ ，于是有

$$\Pi = \vec{i}_1 \vec{P}_1 + \vec{i}_2 \vec{P}_2 + \vec{i}_3 \vec{P}_3, \quad (6-29)$$

最后，张量的诸元素以  $P_{kl}$  ( $k=1, 2, 3; l=1, 2, 3$ ) 表示，故有

$$\Pi = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{13} \\ P_{21} & P_{22} & P_{23} \\ P_{31} & P_{32} & P_{33} \end{pmatrix} \quad (6-30)$$

例如， $P_{32}$  即为矢量  $\vec{P}_3$  的第2个分量，或矢量  $\vec{P}_z$  的在y轴方向上的分量。以此类推。式(6-26)或(6-27)的形式，有时可以更方便地表示为  $\{P_{kl}\}$ 。

### ④

## 2.2 张量的诸元素由一坐标系到另一坐标系的变换

根据前一节对于张量表示的约定方法，式(6-16)可改写成如下形式：

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}, \quad (6-31)$$

其中，介电常数  $\epsilon$  是张量，它表示电介质的一种物理性质—极化特性，其组成元素有9个，一般即用式(6-31)中的矩阵形式表示，当要简化时，可缩写为  $\{\epsilon_{kl}\}$  或  $\{\epsilon_{ij}\}$ ，此处  $k=1, 2, 3; l=1, 2, 3$  或  $i=1, 2, 3; j=1, 2, 3$ 。

推广来说，凡物质的一种性质与两个矢量  $P = (P_1, P_2, P_3)$

和 $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)$ 有联系，那么，可用和介电常数 $\epsilon_{ii}$ 一样的方法写出：

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= T_{11}q_1 + T_{12}q_2 + T_{13}q_3 \\ P_2 &= T_{21}q_1 + T_{22}q_2 + T_{23}q_3 \\ P_3 &= T_{31}q_1 + T_{32}q_2 + T_{33}q_3 \end{aligned} \right\} \quad (6-32)$$

其中， $T_{11}, T_{12}, \dots$ 为常数，它们组成一个二阶张量(a second rank tensor)：

$$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (6-33)$$

在式(6-32)中，常系数 $T_{ii}$ 决定 $P_i$ 的三个分量是如何随给定的 $q_i$ 各分量的不同数值而变化的。重要的是应注意到，我们所选取的坐标轴的方向完全是任意的，实际上，只要求它们相互正交(orthogonal)。如果我们用一组不同的坐标轴，那么，我们在式(6-32)中将得到一组不同的常系数，然而两组系数却等同地表示某个物理量，在上面所举的例子中，即为介电常数。由此可见，在它们之间必定存在某种联系，如果对坐标轴作了特别选定，那么，物理量也就能完全确定，对任何其它的坐标轴，诸系数与开头的坐标轴的关系也将被确定。简短地说，当我们把参考的坐标轴加以变化时，这只是用来表示物理量的方法的改变，而物理量自身在坐标轴变换前后却是保持相同的。我们现在的任务是导出9个分量 $T_{ii}$ 的值，在轴变换时是如何变换的。为了做到这一点，首先得确定坐标系间的变换，然后再讨论矢量( $P_i$ )和( $q_i$ )的诸分量在轴变化时是如何变化的。

## 一、轴的变换

轴的变换系指从一组相互垂直的轴到处在同一区域的另外一组相互垂直的轴的变化，在变化前后，沿每一个轴的量度单位保

持相同。

设第一组轴系记为  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ , 而第二组轴系记为  $x'_1$ ,  $x'_2$ ,  $x'_3$ , 见图6-6。

由图6-6可见, 各坐标轴间的角度关系, 借助画出各方向余弦 (direction cosines)便可以加以确定。

为简单起见, 将第一组坐标轴系叫成“老坐标”, 而将第二组坐标轴系叫成“新坐标”。新坐标在老坐标中的方向余弦为:

$$\alpha_{21} = \cos(y', x), \quad \alpha_{32} = \cos(z', y),$$

$\alpha_{22} = \cos(y', y)$ ……其余以此类推。脚标的顺序为: 第一个脚标相应于“新轴”, 第二个脚标相应于“旧轴”。

旧坐标在新坐标中的方向余弦为:

$$\alpha_{21} = \cos(x, y'), \quad \alpha_{32} = \cos(y, z'),$$

$\alpha_{22} = \cos(y, y')$ ……其余以此类推。

上面关系可写成由  $(\alpha_{ij})$  集中标记的  $\alpha_{ij}$  列阵:

### 老坐标轴

	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
$x'_1$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{12}$	$\alpha_{13}$	(6-34)
$x'_2$	$\alpha_{21}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{23}$	
$x'_3$	$\alpha_{31}$	$\alpha_{32}$	$\alpha_{33}$	

这种坐标变换问题, 对研究各向异性的晶体十分重要, 例如, 讨论晶体空间的对称操作在数学意义上实际上就是空间坐标变换问题。尽管讨论晶体问题时, 一般采用斜坐标系, 例如, 单斜晶系TGS(三甘氨酸硫酸盐)晶体的晶轴与直角坐标轴示于图6-7, 但我们在那里采用直角坐标系, 并不会影响结论的正确性。

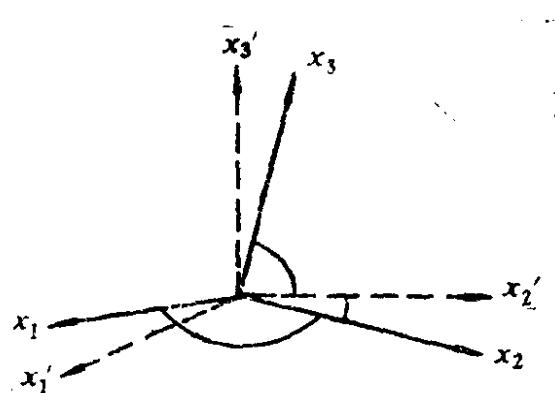


图6-6 轴的变换

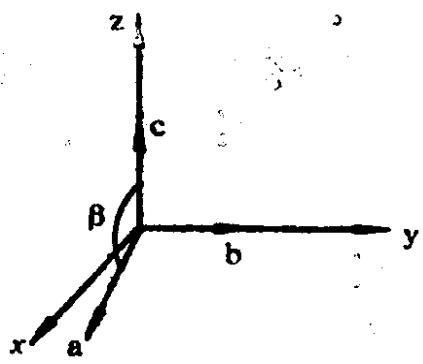


图6-7 TGS晶体的晶轴与直角坐标轴

设有晶体图形经过某个对称操作，把晶格中任一点( $x, y, z$ )变为另一点( $x', y', z'$ )，那么，这种变换可以表示为上面所述的坐标变换，即：

$$\left. \begin{array}{l} x' = \alpha_{11}x + \alpha_{12}y + \alpha_{13}z \\ y' = \alpha_{21}x + \alpha_{22}y + \alpha_{23}z \\ z' = \alpha_{31}x + \alpha_{32}y + \alpha_{33}z \end{array} \right\} \quad (6-35)$$

式(6-35)亦可写成：

$$x'_i = \sum \alpha_{ij}x_j \quad (i, j=1, 2, 3 \text{ 或 } x, y, z) \quad (6-36)$$

或用矩阵表示为：

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (6-37)$$

其中，令  $A = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}$ ，A称为变换矩阵。

在许多场合下， $x, y, z$ 和 $x', y', z'$ 常分别以 $x_1, x_2, x_3$ 和 $x'_1, x'_2, x'_3$ 代替较为简便。

## 二、矢量分量的变换

假设有一确定的矢量 $\vec{P}$ ，其相应于 $x_1, x_2, x_3$ 的分量 分别

为  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ ，见图6-8。

让相应于  $x'_1$ 、 $x'_2$ 、 $x'_3$  的分量分别记为  $P'_1$ 、 $P'_2$ 、 $P'_3$ 。其中，例如  $P'_1$  是通过沿新坐标轴方向  $x'_1$  分解  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$  而得到的，因此就有

$$P'_1 = P_1 \cos x'_1 \hat{x}'_1 + P_2 \cos x'_2 \hat{x}'_1 + P_3 \cos x'_3 \hat{x}'_1,$$

其余依此类推，于是，由式(6-35)可写出：

$$\left. \begin{aligned} P'_1 &= \alpha_{11} P_1 + \alpha_{12} P_2 + \alpha_{13} P_3 \\ P'_2 &= \alpha_{21} P_1 + \alpha_{22} P_2 + \alpha_{23} P_3 \\ P'_3 &= \alpha_{31} P_1 + \alpha_{32} P_2 + \alpha_{33} P_3 \end{aligned} \right\} \quad (6-38)$$

在采用假设的脚标记号中，可以将式(6-38)写成通过老坐标变换为新坐标时的一般表示式：

$$P'_i = \alpha_{ij} P_j, \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (6-39)$$

根据同样的规则，我们可以表示出相反的变换关系：

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= \alpha_{11} P'_1 + \alpha_{21} P'_2 + \alpha_{31} P'_3 \\ P_2 &= \alpha_{12} P'_1 + \alpha_{22} P'_2 + \alpha_{32} P'_3 \\ P_3 &= \alpha_{13} P'_1 + \alpha_{23} P'_2 + \alpha_{33} P'_3 \end{aligned} \right\} \quad (6-40)$$

或写成以“新”换“老”的一般式：

$$P_i = \alpha_{ji} P'_j \quad (6-41)$$

一般来说，式(6-38)和式(6-40)中的  $\alpha_{ij}$  与  $\alpha_{ji}$  是不等的即  $\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}$ 。

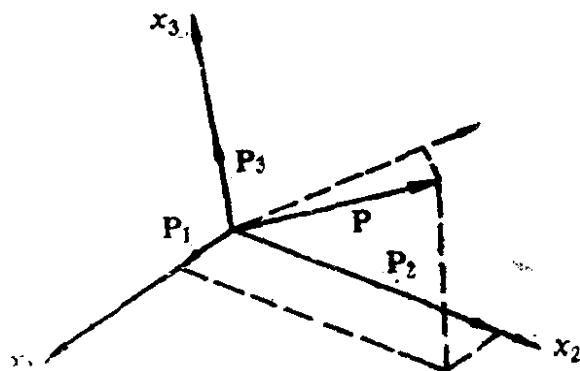


图6-8 矢量各分量的变换

同样地，对于另一矢量  $\vec{q}$ ，则有

$$q'_i = \alpha_{ij} q_j \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (6-42)$$

$$q_i = \alpha_{ji} q'_j \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (6-43)$$

注意脚标的次序，会发现在以上变换中，当以“老”换“新”时，假设的脚标占据相邻的位置，而在以“新”换“老”的相反变换中，它们却是被隔开的。

### 三、点坐标的变换

在研究晶体问题时，有时还会遇到晶体中所取某特定点，其坐标由于坐标系的变动而产生点坐标的变换问题，即从原坐标系（“老坐标）变换到新坐标系的问题。

例如，点P相应于 $OX_1$ 、 $OX_2$ 、 $OX_3$ 的坐标( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ )，是矢量  $\overrightarrow{OP}$  的三个分量，它遵循方程(6-38)所给出的规则，其相应于 $OX'_1$ 、 $OX'_2$ 、 $OX'_3$ 的坐标( $x'_1$ ,  $x'_2$ ,  $x'_3$ )由下式给出：

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \alpha_{11} x_1 + \alpha_{12} x_2 + \alpha_{13} x_3 \\ x'_2 &= \alpha_{21} x_1 + \alpha_{22} x_2 + \alpha_{23} x_3 \\ x'_3 &= \alpha_{31} x_1 + \alpha_{32} x_2 + \alpha_{33} x_3 \end{aligned} \right\} \quad (6-44)$$

或

$$x'_i = \alpha_{ij} x_j. \quad (6-45)$$

其相反的变换，由式(6-41)所示规则，应有

$$x_i = \alpha_{ji} x'_j. \quad (6-46)$$

### 四、二阶张量诸元素的变换

现在我们回来研究用三个方程表示的矢量  $\vec{p}$  与  $\vec{q}$  之间的关系(式6-32)，以便得到张量的元素由一坐标系变换到另一坐标系的基本变换公式。

我们重申，在上述那些方程中，系数  $T_{ij}$  的那些特定的值是取决于我们所选定的一组坐标  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 。现在我们选取另一组新坐标轴  $x'_1$ 、 $x'_2$ 、 $x'_3$ ，其和老坐标轴间的方向余弦由式(6-36)

表示，此时，矢量  $\vec{p}$  和  $\vec{q}$  具有分量  $p'_i$  和  $q'_i$ 。我们现在的任务在于求出这些新的分量间的关系，为了做到这一点，我们可利用下面的各方程的系列：

$$p' \xrightarrow{(6-39)} p \xrightarrow{(6-32)} q \xrightarrow{(6-42)} q'$$

此处箭头( $\rightarrow$ )表示“利用”某个方程，但是，我们必须记住：我们所采用的任何字母(例如：i、j、k、l等)都可用来作为设定的脚标，于是，式(6-39)可以写作

$$p'_i = \alpha_{ik} p_k \quad (6-39a)$$

在有些文献中，常把脚标分成两种，即：自由脚标(free footnote)和膺脚标(dummy footnote)，这样，当用k作为自由脚标，而用l作为膺脚标时，则式(6-32)可取如下形式：

$$p_k = T_{kl} q_l. \quad (6-32a)$$

同样地，也可以藉助于把自由脚标从i变为l，那么，我们又可将式(6-43)变换成下面的形式：

$$q_l = \alpha_{il} q_i, \quad (6-43a)$$

这样，在联系以上那些方程后，便有

$$p'_i = \alpha_{ik} p_k = \alpha_{ik} T_{kl} q_l = \alpha_{ik} T_{kl} \alpha_{jl} q_j,$$

或  $p'_i = T'_{ij} q_j, \quad (6-47)$

其中， $T'_{ij}$  写为第i个方程中的 $q_j$ 的系数，于是，最后可得到

$$T'_{ij} = \alpha_{ik} \alpha_{jl} T_{kl}. \quad (6-48)$$

式(6-48)亦可写成如下形式：

$$T'_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \alpha_{ik} \alpha_{jl} T_{kl} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (6-49)$$

这里，求和形式的分解式表示的含义是十分明显的。毫无疑问，此式是有关张量的新元素(共9个)为旧元素的线性组合的一种最好说明，并且，所得公式可以看作是适用于矢量公式(6-23)的普遍化的结果，因此，根据该式我们又可以给出下面的关于张量概

念的第二个定义：

若对每一直角坐标系  $o-x_1x_2x_3$  来说，有排列成如矩阵(6-33)形式的九个量  $T_{ij}$ ，并可根据公式(6-49)变换成相当于另一坐标系  $o-x'_1x'_2x'_3$  中的九个量  $T'_{ij}$ ，则此九个量定义一个新的量  $\Pi$ ，即所谓在三度空间中的二阶仿射正交张量。

$T_{ij}$  称为张量  $\Pi$  的诸元素。

张量的第二个定义与前面介绍的第一个定义是相当的。

值得指出的是，在式(6-48)或(6-49)中，按照约定， $k$  和  $l$  是膺脚标，而  $i$  和  $j$  是自由脚标，了解这一点有助于我们能够采用二个步骤来扩充这样的表达式，即：先对一种脚标，然后再对另外一种脚标进行扩充，而张量的阶数是无关紧要的，例如，现在对  $l$  进行扩充，有

$$T'_{ij} = \alpha_{ik}\alpha_{jl} T_{kl} + \alpha_{ik}\alpha_{j2} T_{k2} + \alpha_{ik}\alpha_{j3} T_{k3}.$$

现在的  $k$  是每一项中的膺脚标，因此，可以指出，其进一步的表示应为：

$$\begin{aligned} T'_{ij} = & \alpha_{i1}\alpha_{j1} T_{11} + \alpha_{i1}\alpha_{j2} T_{12} + \alpha_{i1}\alpha_{j3} T_{13} \\ & + \alpha_{i2}\alpha_{j1} T_{21} + \alpha_{i2}\alpha_{j2} T_{22} + \alpha_{i2}\alpha_{j3} T_{23} \\ & + \alpha_{i3}\alpha_{j1} T_{31} + \alpha_{i3}\alpha_{j2} T_{32} + \alpha_{i3}\alpha_{j3} T_{33}, \end{aligned} \quad (6-50)$$

剩下的脚标就只有  $i$  与  $j$ 。显然，对  $i$  和  $j$  的每个值就对应着这样一个方程，总共应能写出九个方程，而每个方程在其右边又包含有九项。

## 五、张量的阶次

张量的阶次按下列原则确定：

若以  $r$  表示维度，以  $n$  表示幂次，则对于三维空间( $r=3$ )，一切物理量的分量则可统一表示为： $r^n$ ( $n$  为物理量的阶次)。

因此，对二阶张量， $n=2$ ，于是

$$r^n = r^2 = 3^2 = 9,$$

即：二阶张量应有九个分量。

若  $n=3$ ，则为三阶张量，它应包括  $3^3=27$  个分量(或元素)。

若  $n=4$ ，则为四阶张量，它应包括  $3^4=81$  个分量(或元素)。

特殊地，当  $n=0$  时，由于  $3^0=1$ ，故只需要一个数即可描述物理量，显然，这是标量的特征，于是我们可以把标量看成是零阶张量。

还有，当  $n=1$  时，则其物理量应包含有  $3^1=3$  个分量，这正是一个矢量在三维坐标系中的情形，因此，常可把矢量看作为一阶张量。

根据以上讨论，可以指出以下各点：

(1) 零阶张量(标量)可用一个与任何参考轴无关的简单的数来确定。如温度、密度等；

(2) 一阶张量(矢量)由三个数或分量决定，其中的每一个分量都与参考轴系中的一个轴相联系。如电场强度、电位移、电极化强度等；

(3) 二阶张量由九个数或分量确定，其中的每一个分量都与一对轴相联系。晶体的电学、热学、力学、光学和磁学等许多物理性质，都具有二阶张量性质，需要用二阶张量来表征，如：介电常数、极化率、电导率(电阻率)、热导率(热阻率)、应力、应变以及磁导率等。它们都具有二阶对称张量的性质，即在九个数中只有六个数是独立的，故需6个独立参数来表征该张量，对二阶不对称张量则需要9个独立参数来表征。对称张量的概念将在下面述及。

表6-1列出了和两个矢量有关的二阶张量的一些例子。

(4) 三阶张量由27个分量或元素组成。用三阶张量表示的最重要的晶体物理性质，是电场强度(或电位移)与应力(应变)之间的关系，即压电效应，物理量为压电系数。此外，还有一次电光效应和非线性光学效应等，具有三阶张量性质的相应的物理量是

表6-1 二阶张量

张量	给定的或外加的矢量	引出的或导出的矢量
介电常数	电场强度	电位移
电导率	电场强度	电流密度
热导率	(负的)温度梯度	热流密度
介质电极化率	电场强度	电极化强度
磁导率	磁场强度	磁感应强度
磁化率	磁场强度	磁化强度

一次电光系数和非线性光学系数；

(5) 四阶张量由81个分量或元素组成。具有四阶张量性质的物理量有弹性柔顺系数、弹性劲度系数、二次电光系数、弹性光学系数、压光系数以及电致伸缩系数等。

有了以上关于张量阶次概念后，便可按照以上介绍的变换规则，将包括二阶张量在内的各阶张量的变换规则列于表6-2。

表6-2 各阶张量的变换规则

名称	张量的阶	变 换 规 则	
		用老坐标换为新坐标	用新坐标换为老坐标
标量	0	$\phi' = \phi$	$\phi = \phi'$
矢量	1	$p'_i = \alpha_{ij} p_j$	$p_i = \alpha_{ji} p'_j$
张量	2	$T'_{ij} = \alpha_{ik} \alpha_{jl} T_{kl}$	$T_{ij} = \alpha_{ki} \alpha_{lj} T'_{kl}$
张量	3	$T'_{ijk} = \alpha_{il} \alpha_{jm} \alpha_{kn} T_{lmn}$	$T_{ijk} = \alpha_{li} \alpha_{mj} \alpha_{nk} T'_{lmn}$
张量	4	$T'_{ijkl} = \alpha_{im} \alpha_{jn} \cdot \alpha_{ko} \alpha_{lp} T_{mnop}$	$T_{ijkl} = \alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{lp} T'_{mnop}$

最后指出：由表6-2可看出各阶张量的脚标数目具有一定的规律性，即：脚标字母数=张量阶数。例如，对于二阶张量，其脚标字母数为二个，而对于四阶张量，其脚标字母数则为四个。

### 6.2.3 对称张量、共轭张量与反对称张量

凡具有如下性质：

$$T_{kl} = T_{lk} \quad (k, l=1, 2, 3) \quad (6-51)$$

的张量  $\Pi$ , 即称为对称张量, 换句话说, 张量的任一元素的值不因为此元素上脚标的相互置换而有所改变, 则此张量即称为对称张量。因此, 在对称张量元素表(矩阵形式)中, 主对角线两边相对称的诸元素各对相等, 这样, 对于对称张量来说, 在九个数中, 只有六个参数是独立的, 故只需要六个数便足以描述, 而不象一般(不对称)张量那样需要九个数来决定。例如, 在二阶张量表(式 6-33)中, 由于  $T_{13} = T_{31}$ ,  $T_{21} = T_{12}$ ,  $T_{32} = T_{23}$ , 这样, 六个数中只有三个是独立的, 再加上  $T_{11}$ ,  $T_{22}$ ,  $T_{33}$ , 共有独立参数六个。

当有一元素  $p_{kl}$  的张量  $\Pi$ , 并取诸元素为  $q_{kl} = p_{lk}$  的表, 可以证明(证明从略)元素为  $q_{kl}$  的矩阵也是一个张量, 记为  $\Pi_c$ , 其矩阵形式为:

$$\Pi_c = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{21} & p_{31} \\ p_{12} & p_{22} & p_{32} \\ p_{13} & p_{23} & p_{33} \end{pmatrix} \quad (6-52)$$

则称  $\Pi_c$  为张量  $\Pi$  的共轭张量。很明显, 对称张量必定是自己的共轭张量:

$$\Pi_c = \Pi \quad (6-53)$$

若对于任何指标(脚标)  $k$  及  $l$  具有如下性质:

$$p_{kl} = -p_{lk} \quad (k, l=1, 2, 3) \quad (6-54)$$

的张量  $\Pi$ , 即此张量的任一元素由于该元素指标的相互置换而改变符号, 则称此张量为反对称张量。显然, 对于反对称张量来说, 在其组成元素的表中主对角线上的诸元素应等于零, 即  $p_{kk} = 0$ , 因为  $p_{kk} = -p_{kk}$ 。但与主对角线相对称的各对元素, 大

小相等而符号相反，如果我们采用如下表示方法，即

$$W_1 = p_{32} = -p_{23}, \quad W_2 = p_{13} = -p_{31}, \\ W_3 = p_{21} = -p_{12},$$

则反对称张量表就变成下面的形式：

$$\begin{pmatrix} 0 & -W_3 & W_2 \\ W_3 & 0 & -W_1 \\ -W_2 & W_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6-55)$$

这样，反对称张量只需要三个数  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  决定。

反对称张量与共轭张量只相差一个符号：

$$\Pi_c = -\Pi. \quad (6-56)$$

了解对称张量、共轭张量以及反对称张量，对简化张量表示及相反运算十分有用，在下面的论述中便可清楚地看到这一点。

最后还应指出：晶体的任何对称变换，实际上就是它的物理性质的对称变换，因此，由张量定义可知，对称变换将使表现晶体的物理性质的张量分量也应该全和自己重合，这是一个基本准则，这个准则称为诺埃曼(Neumann)原则，该原则的基本内容是：对于所考虑的晶体构造，一个表示物理性质的张量分量，在以对称操作为转移的坐标变换下将保持不变，即  $T'_{ij} = T_{ij}$ ，设想如果不是这样，那么就可能出现荒谬的结论，即只要将固态晶体单纯地旋转一下，就可能变更它的物理性质了。这就证明了诺埃曼原则的正确性。这个原则虽然简单，但用途非常广泛。

### §6-3 各向异性晶体性质的张量表示

在6.2.2(五)一节中，已经指出晶体的性质需要用各阶次的张量来表示。虽然从形式上看似乎比较复杂，但实际上可以利用约定的对脚标的简化以及晶体的某些对称性质，能够使晶体性质的张量表示具有比较简洁的形式，这一点将在下面的讨论中逐步

可以看出。

### 6.3.1 一阶张量表示的晶体物理性质

正如前述，一阶张量所表示的晶体性质应是一个向量性质的物理量。

例如，热释电系数 $p$ 。

热释电效应是指在某些晶体中，由于温度的变化而能产生极化的物理现象。若设晶体中温度均匀地变化 $\Delta T$ ，其自发极化矢量 $p_s$ 的变化为 $\Delta p_s$ ，则有以下关系：

$$\Delta p_s = p \Delta T, \quad (6-57)$$

由此式可见， $\Delta T$ 既是标量，而 $\Delta p_s$ 是矢量，故而热释电系数 $p$ 应为矢量。显然，热释电系数一般应有三个分量 $p_i$  ( $i=1, 2, 3$ )， $p_i = \partial p_s / \partial T$  (库仑/米<sup>2</sup>·凯尔文)， $p_i$ 亦可看作是一阶张量。

利用张量的概念和坐标变换的规则，反过来可以证明热释电效应的必要条件是晶体不具有对称中心。

证明如下：

如果晶体具有对称中心，那么通过反演操作，当对称中心位置在坐标系原点上时，其变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (6-58)$$

则可写出当坐标变换时的矩阵方程：

$$p' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} p, \quad (6-59)$$

由此可得到

$$p'_1 = -p_1, \quad p'_2 = -p_2, \quad p'_3 = -p_3, \quad (6-59a)$$

可是，根据上面介绍的诺埃曼原则，即对称变换(此处为对称中

心变换)将使表现晶体的物理性质的张量分量应该全和自己重合,亦即有:

$$p'_1 = p_1, \quad p'_2 = p_2, \quad p'_3 = p_3 \quad (6-59b)$$

比较式(6-59a)与式(6-59b)可见,只有当  $p_1 = p_2 = p_3 = 0$  时,它们才能完全一致,或变换后与自己完全重合。这样,就自然地得到以下结论:一个具有对称中心的晶体,不可能产生热释电效应。换句话说,由此证明了:热释电性的必要条件是晶体不具有对称中心。

对不具有对称中心的晶体来说,热释电系数一般具有三个分量。

### 6.3.2 二阶张量表示的晶体物理性质

我们首先给出对称程度各不相同的诸晶系下的张量一般表示式,然后,再给出结合晶体具体物理参数的若干实际的张量表示式。

设  $T$  为用二阶对称张量所表征的一般物理量。

**单斜晶系** 单斜晶系属于低级对称晶族(除单斜晶系外,还有三斜晶系和正交晶系),它包括有三个点群,即:  $2$ ,  $m(\bar{2})$  和  $\bar{2}/m$ ,其特征对称素显然是2重对称轴或镜面( $m$ )(都在  $\vec{b}$  方向上)。因此,我们就可以利用这一特征对称素,在一个坐标系,使一个二阶张量性质的分量如此定位,即使  $y$  轴(或  $x_2$  轴)垂直于对称面,另外的两个互相垂直的轴位于对称面上,此时便可得到下面的变换矩阵:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6-60)$$

将式(6-60)与式(6-37)比较后可知,其中的每一个数均代表坐标轴间的方向余弦值,如其中  $a_{22} = -1$ ,实际上就是  $\cos(\hat{y'}, y)$  的



相垂直的镜面或三个互相垂直的2重对称轴。我们就利用前面的特征对称素，先让y轴垂直于对称面，另外的两个轴则位于另一对称面上。在这样的一个坐标系中，可得变换矩阵

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

这个矩阵与单斜晶系相同，故可利用相同的方法计算得到：

$$T_{12} = T_{23} = 0.$$

在同一个坐标系里，再让x轴垂直于另一个对称面，另外两个轴位于对称面上，又得到以下矩阵：

$$A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

根据二阶张量的定义并应用以上矩阵，类似于单斜晶系的处理，就得到

$$\begin{aligned} T'_{11} &= T_{11}, & T'_{12} &= -T_{12}, & T'_{13} &= -T_{13}, \\ T'_{22} &= T_{22}, & T'_{23} &= T_{23}, & T'_{33} &= T_{33}. \end{aligned}$$

根据诺埃曼原则，有

$$T_{12} = T_{13} = 0$$

连同y轴垂直于对称面的前一种情形，就有

$$T_{12} = T_{13} = T_{23} = 0.$$

于是，正交晶系的物理性质的矩阵表示式为

$$T = \begin{bmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{bmatrix} \quad (6-64)$$

应用上述类似的方法，利用各晶系的特征对称素，可以得到四角(以z轴为4重对称轴)、三角(以z轴为3重对称轴，x轴为2重对称轴)、六角(以z轴为6重对称轴)以及立方晶系(以立方体对角

表6-3 七大晶系的物理性质二阶张量的矩阵表示式

三斜	单斜	正交
$\begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{12} & T_{22} & T_{23} \\ T_{13} & T_{23} & T_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & T_{13} \\ 0 & T_{22} & 0 \\ T_{13} & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$
四角(三角、六角)*	立方	
$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{11} & 0 \\ 0 & 0 & T_{11} \end{pmatrix}$	

\* 经“极化”处理后的压电陶瓷与六角晶系的物理性质的二阶张量矩阵相同

表6-4 对称变换与变换矩阵

对称素	坐标的方位	变换矩阵
1	位置在坐标系原点上的对称中心	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
2	2重对称轴与x轴重合(晶体绕x轴旋转180°)	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$
m	以坐标系x=0面作为对称面	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
3	3重对称轴与坐标系z轴相重合(晶体绕z轴旋转120°)	$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
4	4重对称轴与坐标系z轴相重合(晶体绕z轴旋转90°)	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

线为3重对称轴)的物理性质的二阶张量的矩阵表示式列成表6-3,为了计算上的方便,将各种对称变换和变换矩阵列成表6-4。

利用上面所引出的有关张量表示的结果,可以方便地研究各向异性晶体的介电性质及其它性质。

我们注意到,在第一章关于介质极化理论阐述中,曾经给出如下一些基本关系式:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \\ \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \chi \vec{E}.\end{aligned}$$

但所有这些关系式,都是在各向同性的介质情形下给出的。在这种情形下,式中的电场强度矢量、电位移矢量以及感应极化强度矢量三者都具有相同的方向,而介电常数 $\epsilon_r$ 和电极化系数 $\chi$ 均为标量,它们只需用一个数即可描述电位移与电场强度、极化强度与电场强度之间的数值关系。然而,对于各向异性的晶体介质来说,上述那些关系式虽然仍旧成立,但 $\vec{D}$ 、 $\vec{E}$ 、 $\vec{P}$ 的方向却是彼此不同的, $\epsilon_r$ 和 $\chi$ 亦不再是只需1个数的标量,而是二阶张量,且是二阶对称张量。其原因是:在各向异性的介质中,在某一方向的场强,除能引起介质分子在该方向上的极化,同时还能引起介质分子在其它方向的极化。例如,当晶体在z轴方向受到电场 $E_z$ (或 $E_3$ )作用时,实际发现不仅在z方向极化强度分量 $p_z$ (或 $p_3$ )存在,而且在Y方向和X方向也有极化强度分量 $p_y$ (或 $p_2$ )与 $p_x$ (或 $p_1$ )存在,当电场不太强时,它们都与 $E_z$ 成正比。同样,由实验发现,在晶体中沿x方向的电位移分量 $D_x$ ,不仅与x方向的场强 $E_x$ 有关,同时还与y, z方向的场强 $E_y$ 、 $E_z$ 有关。且在电场不太强时, $D_x$ 与 $E_x$ 、 $E_y$ 、 $E_z$ 之间存在着线性关系。以上讨论的情形,在外加电场方向改变时,例如,电场沿X轴方向或沿Y轴方向时,都发现具有类似的性质。

事实上，式(6-16)的张量关系式，表示的是以下关于  $D_x$  与  $E_x$ 、 $E_y$ 、 $E_z$ 、 $D_y$  与  $E_x$ 、 $E_y$ 、 $E_z$  以及  $D_z$  与  $E_x$ 、 $E_y$ 、 $E_z$  之间的线性关系：

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{11} E_x + \varepsilon_{12} E_y + \varepsilon_{13} E_z \\ D_y &= \varepsilon_{21} E_x + \varepsilon_{22} E_y + \varepsilon_{23} E_z \\ D_z &= \varepsilon_{31} E_x + \varepsilon_{32} E_y + \varepsilon_{33} E_z \end{aligned} \right\} \quad (6-65)$$

其中， $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_0 \varepsilon_{r,ii}$ ，此处  $\varepsilon_0$  为真空介电常数， $\varepsilon_{r,ii}$  为相对介电常数张量， $\varepsilon_{ii}$  为介电常数张量。由于  $\varepsilon_{ii}$  和  $\varepsilon_{r,ii}$  为二阶对称张量，因此，在其组成的九个数中，只有六个数是独立的，而且视所研究的晶体所属晶系不同，按对称素确定的独立参数有时比六个还少。例如，铌酸钡钠( $Ba_2NaNb_5O_6$ )晶体、镓酸锂( $LiGaO_2$ )晶体都属于正交晶系  $2mm$  点群，它们的独立介电常数，由表6-3可见只有三个，即： $\varepsilon_{11}$ 、 $\varepsilon_{22}$ 、 $\varepsilon_{33}$ 。又如，未经“极化”处理的压电陶瓷是各向同性的多晶体，而经过“极化”工序处理的压电陶瓷，则是各向异性的多晶体。通常，选择 Z 轴作为极化轴，在 Z 轴方向产生极化，而在另外两个方向(沿 Y 与 X 轴)之间并不会造成很大差异，故通过 Z 轴(即与 Z 轴重合)的平面都是对称面，或者说与 XY 平面平行的平面都是各向同性面。这就要求 x 轴与 y 轴互换时介电系数应保持不变，即

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}, \quad \varepsilon_{12} = 0,$$

但是，在 x、y 与 z 轴之间不能互换，故有

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}.$$

对于  $\varepsilon_{13}$  和  $\varepsilon_{23}$  来说，由于通过 z 轴旋转  $180^\circ$  后，介电常数应保持不变，这种情形在前面已经证明其相应的值是等于零的，即：

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0,$$

于是，经过“极化”工序(通常加直流高压)处理后的压电陶瓷的对称性与六角晶系中的  $6mm$  点群相近，只有两个独立的介电

常数:  $\epsilon_{11}$  和  $\epsilon_{33}$ 。

以上两个例子中, 若将介电常数表示成二阶张量的矩阵表示式, 则分别为:

正交晶系 $2mm$ 点群 (铌酸钡钠、镓酸锂晶体)	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$
六角晶系 $6mm$ 点群 (经“极化”处理的压电陶瓷)	$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$

实际上, 当与表6-3相应晶系对照时, 所取晶体的介电常数张量矩阵表示形式是完全相同的。利用完全类似的方法, 还可以求出其它各晶系晶体的介电常数张量的矩阵表达式。七大晶系晶体的介电常数矩阵综合列于表6-5。

表 6-5 七大晶系晶体的介电常数矩阵

晶 系	介电常数矩阵	晶系	介电常数矩阵
三斜	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	四角 六角 三角	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$
单斜	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{13} & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	立方	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{pmatrix}$
正交	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$	经“极化”的压电陶瓷	$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$

由表6-5可见, 除对称性最差的三斜晶系晶体的介电常数有九个数外, 其余六个晶系的介电常数分量数目在1~6之间, 其中, 对称性最高的立方晶系晶体, 其介电常数分量数目就只有一个。

根据前面所说, 张量分量的脚标数应与张量的阶数相等。

对二阶张量来说，应有两个脚标，如表 6-5 所示。为简化起见，常常用单脚标来代替双脚标，一般作如下约定：

(ij)	11	22	33	32, 23	31, 13	12, 21
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
m	1	2	3	4	5	6

例如， $\epsilon_{22}$ 用 $\epsilon_2$ 代之， $\epsilon_{13}$ 用 $\epsilon_5$ 代之。根据这样的约定方法，现给出一些晶体电介张量的主值测量值，见表 6-6。

表6-6 晶体介电常数张量的主值测量值

晶 体	晶 系	$\epsilon_{r1}$	$\epsilon_{r2}$	$\epsilon_{r3}$
罗息盐 (30℃)	单 斜	350	9.4	
石英 ( $\text{SiO}_4$ )	三 角		4.5	4.6
方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )	三 角		8.5	8.0
金红石 ( $\text{TiO}_2$ )	四 角		89	173
氧化锌 ( $\text{ZnO}$ )	六 角		9.2	11.0
氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )	立 方		5.6	

由上面的讨论可见，用张量表示晶体的物理性质，在利用对称变换及诺埃曼原则以及对脚标简化的约定方法，其表示式还是很简洁且方便的。

晶体介质的电导率  $\gamma$  也是一个二阶对称张量。它的一般表示式为：

$$\left. \begin{aligned} j_1 &= \gamma_{11} E_1 + \gamma_{12} E_2 + \gamma_{13} E_3 \\ j_2 &= \gamma_{21} E_1 + \gamma_{22} E_2 + \gamma_{23} E_3 \\ j_3 &= \gamma_{31} E_1 + \gamma_{32} E_2 + \gamma_{33} E_3 \end{aligned} \right\} \quad (6-66)$$

此式证明，电流密度  $\vec{j}$  的每一个分量和场强  $\vec{E}$  的所有三个分量都是线性关系，这表明  $\vec{j}$  已不再和  $\vec{E}$  具有相同的方向，即：在各向同性情形下存在的以下关系： $j_1 = \gamma E_1$ ,  $j_2 = \gamma E_2$ ,  $j_3 = \gamma E_3$  在

转向研究晶体时已不复存在这种简单关系了。

式(6-66)中的每一个常系数 $\gamma_{11}$ 、 $\gamma_{12}$ 、 $\gamma_{13}\dots\dots$ 均可给出明确的物理意义。例如，如果我们在 $x_1$ 方向加上电场，即 $E=(E_1, 0, 0)$ ，那么，式(6-66)就变为

$$\left. \begin{array}{l} j_1 = \gamma_{11} E_1 \\ j_2 = \gamma_{21} E_1 \\ j_3 = \gamma_{31} E_1 \end{array} \right\} \quad (6-67)$$

因此，矢量 $\vec{j}$ 的诸分量，现在不仅是沿着 $x$ 方向存在，而且在其它方向( $x_2$ 、 $x_3$ )亦存在。其直接分量由 $\gamma_{11}$ 给出，而另外两个横向分量则由 $\gamma_{21}$ 和 $\gamma_{31}$ 给出。利用类似的方法可以引出当电场沿其它方向时所得到的诸分量表示，如， $\gamma_{23}$ 用以量度在电场沿 $x_3$ 方向加上时，在介质内所形成的电流密度 $j$ 的平行于 $x_2$ 轴方向上的分量。其余分量以此类推。

电导率张量的矩阵表示一般为

$$\Upsilon = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \end{pmatrix} \quad (6-68)$$

或写成电导率张量 $\Upsilon$ 所满足的矩阵关系式

$$j = \Upsilon E \quad (6-69)$$

当研究晶体的弹性性质时，一般描述形变用应变张量，描述与形变有关的内力用应力张量。它们亦都是二阶对称张量

设用 $S$ 表示应变张量矩阵，则有

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \quad (6-70)$$

设用 $T$ 表示应力张量矩阵，则有

$$T = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{pmatrix} \quad (6-71)$$

由于应变张量和应力张量都是二阶对称张量，故式 (6-70) 和式 (6-71) 中的九个分量只有六个是独立的分量。为了反映出它们的张量只包括六个独立分量，常应用如前面介绍的脚标约定方法用单脚标代替双脚标，即

$$T_1 = T_{11}, \quad T_2 = T_{22}, \quad T_3 = T_{33};$$

$$S_1 = S_{11}, \quad S_2 = S_{22}, \quad S_3 = S_{33}.$$

它们分别表示作用于与  $x$  (或  $x_1$ )、 $y$  (或  $x_2$ )、 $Z$  (或  $x_3$ ) 三个方向相垂直的坐标平面的伸缩应力和伸缩形变，通常称为法向应力或法向应变

$$T_4 = T_{23} \text{ (或 } T_{32}), \quad T_5 = T_{31} \text{ (或 } T_{13}),$$

$$T_6 = T_{12} \text{ (或 } T_{21}).$$

同样地，

$$S_4 = S_{23} (S_{32}), \quad S_5 = S_{31} (S_{13}), \quad S_6 = S_{12} (S_{21}).$$

$T_4$ 、 $T_5$ 、 $T_6$  以及  $S_4$ 、 $S_5$ 、 $S_6$  分别表示  $x$  (或  $x_1$ )、 $y$  (或  $x_2$ )、 $Z$  (或  $x_3$ ) 三个坐标平面上的切应力和切应变。

于是，经过简缩脚标后，应力张量与应变张量的矩阵形式分别为：

$$T = \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad S = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \quad (6-72)$$

### 6.3.3 三阶张量表示的晶体物理性质

在第 5 章介绍过压电效应的基本概念与产生的条件，知道了

压电效应是电场强度（或电位移）与应力（或应变）之间的关系，实际上，压电效应是关于晶体材料的电性能与弹性力学性能之间相互作用的结果，其间关系的矩阵形式为

$$\mathbf{D} = \mathbf{dT} \quad (6-73)$$

或  $\mathbf{D} = \mathbf{eS}$  (6-74)

其中， $d$  与  $e$  均为压电系数张量，前者是压电应变系数，后者为压电应力系数，均简称为压电系数。多数场合下采用  $d$ ，故现以式 (6-73) 为例，写出如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad (6-75)$$

由此可见，压电系数  $d$  是三阶张量，其表示式为三行六列矩阵，它是用三阶张量表示的最重要的物理量，该物理量反映了压电晶体的介电性与弹性间的耦合关系。

利用张量定义和变换矩阵以及诺埃曼原则可以证明呈现压电效应的必要条件是晶体不具有对称中心，证明如下：

设晶体具有对称中心，则由表 6-4 可查得反演操作的变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

由三阶张量定义可写出

$$T'_{ijk} = \alpha_{ii} \alpha_{jm} \alpha_{kn} T_{imn} \quad (6-76)$$

计及所给变换矩阵，显然在式 (6-76) 中的系数  $\alpha_{ii}$ 、 $\alpha_{jm}$  和  $\alpha_{kn}$  的

组合，除了满足以下的脚标关系

$$i=1, j=m, k=n$$

等于 -1 外，其余的均等于零，结果式 (6-76) 缩减为

$$T'_{ijk} = -T_{ijk},$$

但按照诺埃曼原则，应有

$$T'_{ijk} = T_{ijk},$$

这只有当  $T'_{ijk} = T_{ijk} = 0$  时才可成立。于是得到结论：具有对称中心的晶体不具有任何张量性质，因此，也就不会出现压电效应。其本质原因在于：压电效应或压电性是一种方向效应很强的性质，如果存在对称中心，则不可能因为晶体在某一方向受到外力作用而沿某个方向出现和其它方向有异的电荷移动。

同样地，式 (6-74) 可以写成如下矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \quad (6-77)$$

逆压电效应的矩阵表示式为

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (6-78)$$

或

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{21} & e_{31} \\ e_{12} & e_{22} & e_{32} \\ e_{13} & e_{23} & e_{33} \\ e_{14} & e_{24} & e_{34} \\ e_{15} & e_{25} & e_{35} \\ e_{16} & e_{26} & e_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (6-79)$$

式(6-78)和式(6-79)即为逆压电效应的表达式。将式(6-75)、(6-77)与式(6-78)(6-79)相比较，可见逆压电效应表示式中的压电常数矩阵是正压电效应表示式中压电常数矩阵的转置矩阵。记为  $d'$  和  $e'$ 。

由式(6-75)~式(6-79)可见，三阶压电系数张量  $d$  或  $e$  具有十八个独立分量。就一般情形而言，三阶张量应有  $3^3 = 27$  个分量，但由于应变( $S$ )、应力( $T$ )是二阶对称张量，分别只有六个独立分量，因此，这个张量至多有  $3 \times 6 = 18$  个分量。对于对称程度较高的压电晶体，其独立的压电常数数目还会减少，根据晶体的对称程度，由对称性最差的三斜晶系点群 1 的 18 个独立分量减少到对称性最高的立方晶系点群 23 的 1 个独立分量，至于各晶系的独立分量究竟取 1~18 之间的哪一个数，应由每个点群各自确定，方法是：利用每一个点群的对称变换特征和诺埃曼原则，用确定二阶张量独立分量的类似方法，便可确定出每个点群晶体的压电常数张量的独立分量。这里需要特别指出的是在推求张量分量的具体形式时，并不需要利用晶体点阵的全部对称操作，而只需要利用与晶系特点密切相关的对称操作。因此，同一晶系的不同点群的晶体，某物理性质张量的形式和独立的分量数目是完全一样的。

下面列出常见的压电晶体所属点群经简化后的压电与介电张量的独立分量。

点群 2 (单斜晶系)  
(硫酸锂、铁电相罗息盐等)

$$\left( \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{18} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & 0 & \epsilon_{13} \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ \epsilon_{13} & 0 & \epsilon_{33} \end{array} \right)$$

点群 3m (三角晶系)  
(LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>、电气石等)

$$\left( \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{21} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{array} \right)$$

点群 2mm (正交晶系)  
(LiGaO<sub>2</sub>、SbSI、Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>、正交BaTiO<sub>3</sub>等)

$$\left( \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{array} \right)$$

点群 222 (正交晶系)  
(非铁电相的罗息盐等)

$$\left( \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{array} \right)$$

点群  $\bar{4}2m$  (四角晶系)  
(ADP, KDP等)

$$\left( \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{array} \right) \left( \begin{array}{ccc} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{array} \right)$$

点群 4mm (四角晶系)

(四角相BaTiO<sub>3</sub>、四角相Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>等)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

点群 6mm 与  $\infty m$  (六角晶系)

(6mm如CdS, ZnO, CdSe, AlN, BeO等)

( $\infty m$ 为已极化的压电陶瓷)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

点群  $\bar{4}3m$  (立方晶系)

(ZnS, ZnTe, CdTe, ZnSe, GaAs, Bi<sub>1.2</sub>GeO<sub>2.0</sub>等)

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{pmatrix}$$

一般来说，压电晶体总是制备成各种不同形状的片子来使用的，这类压电晶片称为振子。由于应用状态或测试条件的不同，它们可以处于不同的电学边界条件和机械边界条件。为了计算上的方便，常常根据不同的边界条件来选择不同的自变量和因变量，来表述压电振子的压电方程。压电方程虽然是建立在实验基础之上得到的，但它仍可以通过严格的热力学理论推导出来。表6-7列出了压电振子的四类边界条件。

对应于每一类边界条件，可写出相应的压电方程。例如，当压电振子处于第一类边界条件时，以选择应力T和电场强度E为自变量，应变S和电位移D为因变量比较方便，得出的相应的压电方程组即称为第一类压电方程。其余各类压电方程的得出以此类推。

表 6-7 压电振子的四类边界条件

类 别	名 称	特 点
第一类边界条件	机械自由和电学短路 (振子中心被夹持, 边界可自由形变; 电极短路或使晶体表面保持恒电位)	$T=0, C; S \neq 0, C$ $E=0, C; D \neq 0, C$
第二类边界条件	机械夹持和电学短路 (振子边界被刚性夹持, 不能自由形变)	$S=0, C; T \neq 0, C$ $E=0, C; D \neq 0, C$
第三类边界条件	机械自由和电学开路	$T=0, C; S \neq 0, C$ $D=0, C; E \neq 0, C$
第四类边界条件	机械夹持和电学开路	$S=0, C; T \neq 0, C$ $D=0, C; E \neq 0, C$

于是, 以张量形式表示的四类压电方程组可表述如下:

第一类压电方程组

$$\left. \begin{aligned} S_i &= s_{ij}^E T_j + d_{ni} E_n \\ D_m &= d_{mj} T_j + \epsilon_{mn}^T E_n \end{aligned} \right\} \quad (6-80)$$

其矩阵形式为

$$\left. \begin{aligned} S &= s^E T + d^E E \\ D &= d T + \epsilon^T E \end{aligned} \right\} \quad (6-81)$$

式中,  $s_{ij}^E = \frac{\partial S_i}{\partial T_j}$  是恒电场弹性柔顺系数矩阵元, 其矩阵表示见

式(6-91), 它是一个四阶对称张量;  $\epsilon_{mn}^T = \frac{\partial D_m}{\partial E_n}$  是恒应力介电常数

矩阵元, 为二阶对称张量;  $d_{ni} = \frac{\partial S_i}{\partial E_n}$  是压电应变常数转置矩阵

元，为三阶对称张量； $d_{m,i} = \frac{\partial D_m}{\partial T_i}$  是压电应变常数矩阵元。这里  
的脚标  $i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ;  $m, n = 1, 2, 3$ 。

### 第二类压电方程组

$$\left. \begin{aligned} T_j &= C_{ji}^E S_i - e_{ni} E_n \\ D_m &= e_{mi} S_i + \epsilon_{mn}^S E_n \end{aligned} \right\} \quad (6-82)$$

其简易矩阵形式为

$$\left. \begin{aligned} T &= C^E S - e' E \\ D &= e S + \epsilon^S E \end{aligned} \right\} \quad (6-83)$$

式中， $\epsilon_{mn}^S = \frac{\partial D_m}{\partial E_n}$  是恒应变（夹持）介电常数矩阵元； $e_{ni} = \frac{\partial T_i}{\partial E_n}$   
是压电应力常数矩阵元；式(6-83)中的  $e'$  为  $e$  的转置矩阵。

### 第三类压电方程组

$$\left. \begin{aligned} S_i &= s_{ij}^D T_j + g_{ni} D_m \\ E_n &= -g_{nj} T_j + \beta_{nm}^T D_m \end{aligned} \right\} \quad (6-84)$$

其简易矩阵形式为

$$\left. \begin{aligned} S &= s^D T + g' D \\ E &= -g T + \beta^T D \end{aligned} \right\} \quad (6-85)$$

式中， $g_{ni} = \frac{\partial S_i}{\partial D_m}$  是压电电压常数矩阵元； $s_{ij}^D = \frac{\partial S_i}{\partial T_j}$  是开路  
(电荷保持恒定) 弹性柔顺系数矩阵元； $\beta_{nm}^T = \frac{\partial E_n}{\partial D_m}$  是自由(振  
子中心夹持、边界自由形变)介电隔离率矩阵元。式(6-85)中的  
 $g'$  为  $g$  的转置矩阵。

### 第四类压电方程组

$$\left. \begin{aligned} T_i &= C_{ji}^D S_i - h_{ni} D_n \\ E_n &= -h_{ni} S_i + \beta_{nn}^S D_n \end{aligned} \right\} \quad (6-86)$$

其简易矩阵形式为

$$\left. \begin{aligned} T &= C^D S - h' D \\ E &= -h S + \beta^S D \end{aligned} \right\} \quad (6-87)$$

式中,  $h_{ni} = \frac{\partial T_i}{\partial D_n}$  是压电刚度常数矩阵元;  $C_{ji}^D = \frac{\partial T_j}{\partial S_i}$  是开路弹性刚度常数矩阵元,  $\beta_{nn}^S = \frac{\partial E_n}{\partial D_n}$  是夹持(振子边界被刚性夹持)

介电隔离率矩阵元; 式(6-87)中的  $h'$  是  $h$  的转置矩阵。

在以上四类压电方程组中, 应力张量(二阶)和应变张量(二阶)都是采用的经过约化简缩后的脚标表示法, 如果应力和应变均采用非简缩后的双下标, 则弹性刚度常数和弹性柔顺常数均应为四个脚标(四阶张量), 而压电常数为三个脚标(三阶张量)。

除压电效应涉及压电常数需用三阶张量表达外, 晶体的电光效应也涉及到另外一个需用三阶张量表达的系数——三次电光系数。

电光效应是指晶体的折射率因外加电场而发生变化的现象, 于是, 折射率可以表示成电场的函数:

$$\Delta \frac{1}{n^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} = rE + gE^2 + \dots \quad (6-88)$$

式中,  $n^0$ 、 $n$  分别为加电场前、后的折射率;  $r$  称为线性电光系数, 它是与电场强度的一次方成比例的变化项中的比例系数, 而  $g$  则为二次电光系数, 它是与电场强度的二次方成比例的变化项中的比例系数。其中, 一次电光系数构成三阶张量  $[r_{ijk}]$ , 按理

应有 $3^3=27$ 个分量，但由于 $r_{ijk}=r_{jik}$ ，故至多只有 $3\times 6=18$ 个分量。让脚标ij简缩成m，即 $[r_{ijk}] \rightarrow [r_{mk}]$ ：

$$\begin{array}{ccccccc} (ij) & 11 & 22 & 33 & 23 & 31 & 12 \\ & (32) & (13) & (21) & & & \\ m & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

于是，一次电光系数的矩阵表示式为

$$\left( \begin{array}{ccc} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{array} \right)$$

值得指出的是，一次电光效应与压电效应类似，只存在于不具有对称中心的晶体之中。二次电光效应则可能存在于任何物质之中。具有电光效应的晶体，称为电光晶体，它包括具有一次电光效应或二次电光效应的材料。电光效应是目前研究得最活跃的领域之一，其主要应用是将电光晶体作为光调制元件。

### 6.3.4 四阶张量表示的晶体物理性质

用四阶张量表示的晶体物理性质有：弹性刚度系数（或劲度系数）、弹性柔顺系数、二次电光系数、弹性光学系数、压光系数以及电致伸缩系数。

#### 1. 弹性力学性质——三维情况下的虎克定律

由普通物理学知道，在弹性限度范围内，应变与应力成正比，表达这一关系的是著名的虎克定律。其数学表达式为

$$\left. \begin{array}{l} S = sT \\ T = cS \end{array} \right\} \quad (6-89)$$

或

但式(6-89)仅仅适用于各向同性的物质，而对各向异性晶体物质来说，情形远不如这样简单，因为晶体情形下的应力与应变都是二阶张量，故弹性刚度系数与柔顺系数则是一个四阶张量，按照脚标数与张量阶数相等的一般准则，式(6-89)应改写成张量形式的表达式：

$$\left. \begin{array}{l} S_{ij} = S_{ijkl} T_{kl} \\ T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \end{array} \right\} \quad (6-90)$$

其中， $S_{ijkl}$  与  $C_{ijkl}$  四阶张量的矩阵表示为

$$\left( \begin{array}{cccccc} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{array} \right) \quad \left( \begin{array}{cccccc} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & S_{1123} & S_{1131} & S_{1112} \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & S_{2223} & S_{2231} & S_{2212} \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & S_{3323} & S_{3331} & S_{3312} \\ S_{2311} & S_{2322} & S_{2333} & S_{2323} & S_{2331} & S_{2312} \\ S_{3111} & S_{3122} & S_{3133} & S_{3123} & S_{3131} & S_{3112} \\ S_{1211} & S_{1222} & S_{1233} & S_{1223} & S_{1231} & S_{1212} \end{array} \right)$$

由此可见，弹性刚度系数与柔顺系数的表示式是六行六列矩阵，共 $6 \times 6 = 36$ 个分量。按理，四阶张量应有 $3^4 = 81$ 个分量，但此处只需要36个分量，因为与  $S$  和  $C$  有关的应力 ( $T$ )、应变 ( $S$ ) 都是二阶对称张量，分别具有六个独立分量而不是九个，故刚度系数与柔顺系数张量中的独立分量数只有 $6 \times 6 = 36$ 个。因此，它们实际上都属于四阶对称张量，其  $S_{ij} = S_{ji}$ ，故它们的独立分量至多

为21个。

于是，三维情况下广义虎克定律的矩阵形式为

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} \quad (6-91)$$

## 2. 晶体光学性质

由式(6-88)可知，系数  $g$  为二次电光系数，它是一个四阶对称张量，可表示为  $[g_{ijkl}]$ ，其单位是：米<sup>4</sup>/库仑<sup>2</sup>。

除此以外，还有描述光弹效应的参数——弹性光学系数和压光系数，它们都是四阶张量，分别用  $[p_{ijkl}]$  和  $[q_{ijkl}]$  表示。

光弹效应系指介质（包括各向同性介质，例如玻璃、透明陶瓷等）由于受应力的作用而引起折射率改变的现象。光弹效应存在于一切透明介质中，自然也存在于压电晶体中。

光弹效应（或弹光效应）又可称为压光效应，其数学表示式为：

设有一单向机械应力  $T$  沿晶体主对称轴加上，对于电矢量也沿主轴方向的光，其折射率可表示为

$$n = n^0 + q_1 T + q_2 T^2 + \dots \quad (6-92)$$

这里需要指出的是，加在晶体上的应力作用和电场的作用是不同的，电场的反向不会在具有对称中心的晶体中引起任何变化，但应力的反向——张力变为压力或压力变为张力，却能使晶体的形变状态不同而通常都要引起晶体的光折射率发生变化的。正因为这一原因，即使是各向同性介质，也会具有一级光弹效应  $q_1 T$ 。

然而，它们不会存在一级电光效应。

晶体的折射率和光波法线方向的关系，可以用光率体（也称折射率椭球）来描述。现在的问题是要设法把参数的变化用应变张量或应力张量描述出来，为此就可以利用晶体的光率体

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy = 1 \quad (6-93)$$

式中，张量 $[a]$ 的分量 $a_{ij}$ 与坐标的选择有关。如果晶体变形以前的值用 $a_{ij}^0$ 表示，且形变以后变到 $a_{ij}$ ，在唯象理论中，形变所引起的光学参数的改变 $\Delta a_{ij} = a_{ij} - a_{ij}^0$ 可以表示为应变分量或应力分量的线性函数

$$\left. \begin{aligned} \Delta a_{ij} &= a_{ij} - a_{ij}^0 = \sum_{kl} p_{ijkl} S_{kl} \\ &\quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \end{aligned} \right\} \quad (6-94)$$

或  $\Delta a_i = \sum_j p_{ijj} S_j \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6)$

以及  $\Delta a_i = \sum_j p_{ijj} T_j, \quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \quad (6-95)$

式中， $[p_{ijkl}]$ 与 $[q_{ijkl}]$ 或 $[p_{ijj}]$ 与 $[q_{ijj}]$ 都是四阶张量，它们分别就是我们前面提到的弹性光学系数与压光系数。它们都是随着晶体的性质与温度而变化且具有色散性质。

当计及应力与应变张量间的关系，可以得到

$$\begin{aligned} p_{ij} &= \sum_{k=1}^b p_{ik} c_{jk}, & q_{ij} &= \sum_{k=1}^b p_{ik} s_{jk} \\ &\quad (i, j = 1, 2, 3, 4, 5, 6) \end{aligned} \quad (6-96)$$

由于弹性刚度系数与柔顺系数张量均为对称张量（四阶），故有 $C_{ik} = C_{kj}$ ,  $S_{ik} = S_{kj}$ ，但是，一般来说

$$p_{ij} \neq p_{ji}, \quad q_{ij} \neq q_{ji} \quad (6-97)$$

$p_{ij}$ 和 $q_{ij}$ 的各个分量均由实验确定。作为例子，现考察一个在一单轴张应力 $T$ 作用下的立方晶系点群23、m3，并假设 $T$

沿 x 轴方向。当晶体未形变时，它的折射率椭球是一个圆球体（对六角、四角和三角晶系的晶体，其折射率椭球是主对称轴的旋转椭球体；对于正交、单斜和三斜晶系的晶体则为三轴不相等的椭球体）：

$$a^0(x^2 + y^2 + z^2) = 1 \quad (6-98)$$

式中， $a^0 = a_{ii}^0 = \frac{1}{n_0^2} \quad (i=1, 2, 3)$

晶体在应力 T 作用下发生形变后，即变为椭球体：

$$a_{11}x^2 + a_{22}y^2 + a_{33}z^2 + 2a_{23}yz + 2a_{31}zx + 2a_{12}xy = 1 \quad (6-99)$$

则有

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Delta a_1 \\ \Delta a_2 \\ \Delta a_3 \\ \Delta a_4 \\ \Delta a_5 \\ \Delta a_6 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} a_{11} - a^0 \\ a_{22} - a^0 \\ a_{33} - a^0 \\ a_{23} \\ a_{31} \\ a_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_{11} & q_{12} & q_{13} & 0 & 0 & 0 \\ q_{13} & q_{11} & q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ q_{12} & q_{13} & q_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & q_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} q_{11}T \\ q_{13}T \\ q_{12}T \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

因为  $a_{23} = a_{31} = a_{12} = 0$ ，椭球主轴就是 ox, oy, oz，为了求出三个主折射率的变化，可写成：

$$a_{11} = 1/n_1^2, \quad \Delta a_1 = -\frac{2}{n_1^3} \Delta n_1$$



当把一个电压加在晶体的经过适当选择的两个端面下时，晶体将发生形变的一种物理现象。电致伸缩效应是一种二次效应，一般除在极高电场下有较明显的电致伸缩外都是十分微弱的。描述电致伸缩效应的参数通常记为  $Q$ ，它是一个四阶张量。实验发现：某些铁电材料（例如  $\text{BaTiO}_3$ ）在略高于它们的居里温度时，虽不具有压电效应，但电致伸缩效应很强，具有较大的电致伸缩系数。有些铁电陶瓷，未经“极化”处理时，也具有很强的电致伸缩效应，它们已成为目前很有希望的电致伸缩材料。

# 第七章 强电场下的介质击穿

## 本章内容提要

首先指出了介质击穿现象一般是不可逆过程且是一种集体行为。根据发生击穿的机理，将击穿分成本征性的电击穿、热击穿以及放电击穿，前两种为基本击穿形式，重点作了分析与讨论。由于击穿行为与物质聚集状态密切有关，故研究方法，基本上按气体、液体以及固体分别予以阐述，在引出相应的击穿规律时主要抓住了能量的问题，因为击穿行为在本质上也是一种能量转换过程。除了着重阐述击穿场强与介质击穿机构间的联系外，还强调了周围环境及实验条件对击穿结果的影响，在应用有关数据时应注意实验条件。

### §7—1 电介质击穿总论

以上各章所讨论的电介质特性，如极化、电导以及损耗等，严格地说，都属于介质状态下的基本特性。电介质处于介电状态下的基本特性应为其介电强度 (dielectric strength)，或称电强度。因此，可以换句话说，前面所讨论的有关电介质极化、电导、损耗等物理现象的规律，都是在其介电强度限值以内导出的，若超出这一限值，就将导致电介质的破坏，这一现象在介质理论中，被称为电介质的击穿 (dielectric breakdown)。

在实际应用中，表现为处在足够高的电场中的介质试样会突

然地被击穿，或者是逐渐地被击穿，形成一处或几处导电点，此时的材料已丧失绝缘性能，这种结果实际上就标志着电介质介电强度的破坏。由此可见，介电强度破坏或绝缘击穿，决定了电介质保持绝缘性质的极限，并且在许多情况下已成为决定电气、电子设备的最终寿命的重要因素，因此，研究电介质的击穿现象及其规律，具有极其重要的实际意义。

一般说来，绝缘性能的破坏是不可逆的，至少对固体介质和液体介质是这样。所谓不可逆，是指将加于介质试样上的电压撤除以后，介质绝缘状态不能再行恢复，只要不从绝缘系统中排除这部分已遭破坏的介质，那么，破坏的部分将永久地存在。只有气体介质的情形比较特殊，当气体击穿后，撤除外加电压，气体能够大致恢复其原来的绝缘性能，这在工程上被称之为绝缘恢复。在当今应用十分广泛的金属化纸介电容器具有所谓“自愈”(self-healing)特性，但这种特性是指当电容器局部击穿时，凭借短路所产生的放电能量，足以烧掉击穿部位周围的金属膜电极，使击穿部位被隔离，从而使电容器的性能得以恢复。由此可见，“自愈”现象与绝缘恢复的概念是有区别的。

击穿的条件，可以从介质中电流与电压关系曲线中引出，如在充满电介质的两个电极间逐步加大电压，开始时，电流与电压间的关系将符合欧姆定律，即

$$\frac{dI}{dU} = \text{定值},$$

当电压继续加大时，如第二章所讨论的，电流与电压关系不再符合欧姆定律，而电流开始比电压增大得更快。当电压再增大时，可能出现伏一安特性曲线斜率趋于无穷大，即

$$\frac{dI}{dU} \rightarrow \infty,$$

亦就是电压即使保持不变，电流亦将增大，如图7-1所示。

如果不采用任何附加电阻来限制电流的增大，则它可能变成任意大，介质的电阻将变成任意小，而电介质将被击穿。通常我们将伏一

安特性曲线与对应于  $\frac{dI}{dU} \rightarrow \infty$  的电

压值称为击穿电压，记为  $U_b$ ，相应地，将  $U_b/d = E_b$  称为击穿电场强度（此处  $d$  为介质厚度）。击穿电场强度  $E_b$  是继极化、电导、损耗讨论以后，表征电介质的基本性质的又一个重要物理量，只不过限定在强电场下来讨论它的物理意义。

关于电场的概念，应当说只具有相对意义。对于凝聚态电介质来说，通常所观测到的击穿电场强度的范围约为  $10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{ V cm}^{-1}$ 。从宏观的尺度上来看，这些电场虽然属于高电场，但实际上从原子的尺度上来看时，这些电场是非常低的，因为利用第一章中所介绍的球形模型，来计算由一个强度为  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ （或  $10^{-2} \text{ V \AA}^{-1}$ ）的电场能使氢原子中的质子离开原子中心的位移，竟小于原子半径的 0.1%，因此，除了在非常特殊的实验室条件下，击穿决不会由于该电场对原子或分子的直接作用所导致。这样，我们就应当将电击穿看成是一种集体现象，能量通过其它粒子（例如电子或离子，它们已经从电场中获得了足够的能量）被传送到组分中的分子。

研究发现，即使对同一种介质材料，其击穿电场强度值也会出现明显的分散性，这说明，电介质的击穿现象，除了取决于介质试样本身的性质和组分以外，还强烈地依赖于周围的环境条件以及电极形状和施加电场的形式（直流、交流、锯齿电压、矩形

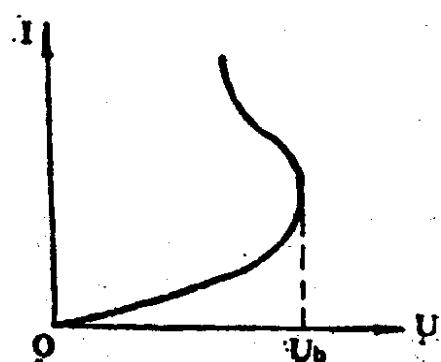


图7-1 介质击穿时的伏-安特性

脉冲等）。要能确切反映电介质的击穿特性，则必须设法消除电极边缘的高电场集中的效应，所测试的材料必须是纯净的，周围的气氛也必须仔细地加以控制等等。

按照电介质发生击穿的机构，可以将介质的击穿，分成几种基本类型，其第一种为本征击穿 (*intrinsic breakdown*)，它取决于电子过程；第二种为热击穿 (*thermal breakdown*)，它取决于介质电导率；第三种是放电击穿 (*discharge breakdown*)，严格地说，它不属于基本的击穿方式，因为它仅仅和电介质材料中存在的空隙或空洞 (*voids*) 有关。理论上和实际上遇到的最广泛的击穿问题，还是本征击穿和热击穿两种，这是本章讨论的重点。

## §7—2 气体介质的击穿

在§2—2气体介质电导一节中，已经指出正常气体中的载流子是电子和离子，它们通常是由外界游离因素产生的，且数量很少，因此，电流很小，在电场很弱（约 $1\sim 10 \text{ V m}^{-1}$ ）时，电流即趋于饱和，此时，电压继续加大，但电流并不增大，但是，离子在两次碰撞所积累的能量却是不断地增加着的。当电场增大至某一值时，载流子所积累的能量可能大到足以使其与中性分子碰撞时使它游离，此时，中性气体分子不断地被分裂为正离子和电子。由于载流子的增多，电流迅速增大，气体从弱电导阶段转入强电导阶段，如果再提高电场，气体中的碰撞游离过程将雪崩似地增长，气体中电流无限增大，此时即发生了气体放电，亦就是气体的击穿。

气体放电现象，是在自然界（雷电放电）及电子器件、电气设备和电子元件与材料加工过程（溅射）中经常能看见的一种物理现象，究其具体表现形式，也常有所不同，一般可分为以下几

种放电形式：

1. 火花放电——当电压增高至一定值时，气隙中突然发生明亮的火花，火花向对面电极伸展出细光束。在电源功率不大时，这种火花会瞬时熄灭，接着又突然发生。这种放电多发生在气压不太低时（如常压附近）。这是最为常见的一种放电形式。

2. 辉光放电——电极间出现均匀的、明暗相间的几个辉光区，这时外电路电流不大，电极温度亦不高。辉光放电是在低气压（几十毫米汞柱或更低）下发生的放电现象，例如，制造淀积薄膜的主要工艺方法——溅射中，就涉及辉光放电现象。

3. 电晕放电——当电极的曲率半径很小时，电场很不均匀，这时的放电是在电极尖端附近出现暗蓝色微光，并发出声音，如不提高电压，放电就局限在较小的范围内，成为局部放电（partial discharge）。各种高压装置或高压电子器件（如高压大功率电子管）的导体尖端，均常发生这种电晕放电。

4. 电弧放电——当电源功率足够大而外电路电阻较小时，气隙发生火花放电之后，便立即发展至对面电极，并形成非常明亮的连续弧光，电弧温度极高。工业中所见的电弧焊接，正是这种电弧放电的利用。

### 7.2.1 碰撞游离理论及流柱理论

#### 一 气体放电的电子碰撞游离理论

气体放电的电子碰撞游离理论是本世纪初由汤逊首先提出的，汤逊认为电子碰撞游离作用，是气体放电时电流倍增的主要过程，因此，首先应了解碰撞游离的发生原因，然后讨论电流倍增的过程，最后再引出维持自持放电的条件。

##### 1. 碰撞游离

在两电极间的气体，其中所包含的质点，不论是分子、电子或正、负离子均处于不停的热运动中。当在两电极间加上电场

时，荷电的质点将得到某一附加运动速度，并开始作有规则的定向运动，或移向阳极，或移向阴极，这要看其符号而定。设带电质粒在电场中获得的附加能量为  $W$ ，那么，它应当由下式决定：

$$W = qu$$

式中， $u$ 为荷电质点所经过的电位差。

若设  $L$  为荷电质点所经过的距离，所受到的电场作用还比较均匀时，那么，就有  $u = EL$ 。则，

$$W = qEL.$$

如果荷电质点的热运动能和由上式决定的附加能量的总和使其具有动能为  $\frac{1}{2}mv^2$ ，当它大于气体的游离能  $W_n$ ，即满足

$$\frac{mv^2}{2} \geq W_n$$

时，离子或电子与中性分子或原子相碰撞便有可能使中性分子或原子发生游离。事实上，在室温下离子等的热运动能量在总能量中所占比例甚小，常可略而不计，而只计及从电场中所获得的附加能量  $qEL$ ，因此，可认为在满足  $qEL \geq W_n$  时，游离到来。

应当指出， $L$  是荷电质点所经过的距离，实质上应理解为荷电质点为积累游离所需要的能量而必须无碰撞地行进的路程，其大小应为

$$L = \frac{W_n}{qE}$$

式中的  $q$  一般就是电子的荷电量，故  $\frac{W_n}{q}$  实际上就是气体的电离电位  $V_n$ ，对普通气体而言，电离电位  $V_n$  约为几伏。 $L$  的量级可以作如下粗略估计：对空气而言，当处于标准状况下，开始发生碰撞游离的电场强度约是 30 千伏／厘米；设  $V_n = 10$  伏，则根据上式

可以计算出L的大小为：

$$L = \frac{W_s}{qE} = \frac{V_s}{E} = \frac{10}{3 \times 10^4} \approx 3.3 \times 10^{-4} \text{ 厘米}$$

此值显然超过了分子运动的平均自由行程 ( $\lambda \sim 10^{-5}$  厘米)，因此，必须认为只有在下面两种情形下才会发生游离，即(1)游离在电子的飞越较平均自由行程长几十倍的距离情形下发生，但这种情形的忽然率很小( $< 10^{-5}$ )；(2)游离在经几次飞越中积聚起足够的能量情形下发生。

不过，通过实验发现，即使在质点的动能小于气体的电离能  $W_s$  时，游离照样有所发生，其原因的通常解释是：

(1)分级游离引起。即当动能小于  $W_s$  的质点碰撞时使分子或原子处于激励状态，跟着这个质点后面飞来的质点同已处于激励态的分子或原子相撞，给它补充了达到游离所缺少的那部分能量，于是发生了游离。不言而喻，这种情况只能在当二次连续碰撞的时间间隔甚短时才有可能发生。

(2)在离子或电子与被激励的分子或原子碰撞时，激励的分子或原子回到正常状态。这时所释放的能量使撞击它的质点的速度增加，并且在下次与分子或原子碰撞时，已能使分子或原子游离。

(3)两个被激励的质点相碰撞，其中一个把能量交给另一个，接受到能量的一个可能发生游离。

## 2. 电子崩的形成和电流倍增效应

由前面讨论可知，外加电场愈强，荷电质粒在电场中所获得的速度愈大，撞击游离的忽然率亦就愈大。当电场足够强时，由于碰撞游离的作用，气体中的电子可能以下列方式增加：电子数目由一个增为两个，继而又由两个增为四个，如此类推。如设每个电子走过1厘米距离后，发生 $\alpha$ 次游离，于是，从阴极出发的一个



是，相应地就有

$$j = j_0 e^{\alpha x} \quad (7-4)$$

及

$$j_a = j_0 e^{\alpha d} \quad (7-5)$$

由式(7-5)可以看出，外界游离因素引起的起始电流密度为  $j_0$ ，在从阴极到阳极的距离中，由于碰撞游离作用，当到达阳极时，电流密度急剧增加，因此，式(7-5)实际上给出了因碰撞游离而导致的电流倍增关系，而将  $j/j_0 = M = e^{\alpha d}$  称为电流倍增系数。式(7-5)可供用实验方法决定游离系数  $\alpha$ ，此时，只要将电极间距离前后保持  $d_1$  与  $d_2$ （任意的），在加上均匀恒定的电场以后，分别测量通过电极间气体的电流，记为  $j_1$  与  $j_2$ ，于是

$$j_1 = j_0 e^{\alpha d_1}, \quad j_2 = j_0 e^{\alpha d_2}$$

则游离系数为

$$\alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} \ln \frac{j_2}{j_1} \quad (7-6)$$

由式(7-5)还可看出，当电极间距离  $d$  保持一定时，游离系数  $\alpha$  越大，则电流倍增效应越显著。接下去我们将很快导出游离系数  $\alpha$  应为  $\alpha = \frac{1}{\lambda} e^{-I/E\lambda}$  ( $I$  是气体分子的电离电位)，即  $\alpha$  值随电场强度  $E$  的增高以指数规律增大，因此，随着外电场的增高，将促使通过气体的电流显著增大，这种由于碰撞游离引起的倍增作用，实际上可视为内放大作用，换句话说，当外界游离因素使气隙产生一个电子，只要这个电子受到足够强的电场作用，立即就产生出许多电子，从而使外界信号得以放大，利用这一原理，可以作为设计与使用辐射气体探测器的基础，该探测器在工业、大气科学以及环境保护科学中均有广泛使用。

### 3. 自持放电条件

气体中电子崩的形成，以及由于电子崩引起的电流倍增过程，并非意味着气体已被击穿了。因为此时的电流并不是无限增大，这可从决定电流密度 $j$ 的公式(7-5)看出，式中的 $j_0$ 、 $\alpha$ 和 $d$ 一般都是有限值，而且 $j_0$ 又是由外部游离因素决定的，若外部游离因素撤除，则 $j_0=0$ ，于是 $j=0$ 。这实际上是一种不能自行维持放电的情况，称为非自持放电。在均匀电场中，只有自持放电才是气体击穿。自持放电与非自持放电不同，它是在没有外界游离因素作用时也能存在的放电，要达到这一点，显然必须具有一种使阴极附近的电子数目不断得到补充的机构。如果电场足够大，而且气体中自持放电是可能的话，那么阴极附近存在“偶然”电子时，放电就开始，偶然的电子使游离开始，以后就由放电自身来维持，因此，我们必须探讨使阴极附近的电子数目不断得到补充的那种机构以及产生自持放电的条件。

我们注意到，在研究游离过程并导出式(7-5)时，是忽略了在游离过程中产生的正离子的影响的，诚然，由于正离子的质量大，速度较慢，在电场中积聚的能量必然较小，由它们引起游离的或然率相对很小，但是由正离子作用所产生的少量电子又发生游离而产生以后的电子和正离子流，就不可忽视了。在电场作用下，正离子移向阴极，在阴极表面所造成的局部高电位促成表面游离产生，从阴极材料表面拉出电子来，当电场足够强时，从阴极拉出的电子数目可能很多，这实际上替代了外部游离因素表面游离的作用，使阴极附近不断有新的电子补充，即使无外部游离因素作用也不会终止不断补充电子的过程。

接下去推导自持放电的条件。

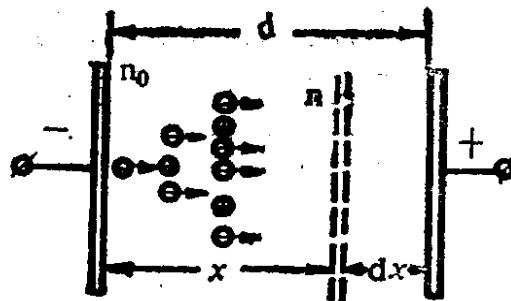


图7-3 电流倍增效应计算模型

设以 $\gamma$ 表示1个正离子撞击阴极时，从阴极金属表面拉出来的电子数，且称 $\gamma$ 为表面电离系数，其值随电极材料和气体的种类而有不同，见表7-1所列。表列数字出现小数，是因为只说明对1个正离子而言的平均数，实际上是整个电子去约除整数个正离子而得到的。

表7-1 几种气体和电极材料的  
表面电离系数 ( $\gamma$ )

阴极材料 \ 气体	Ar	H <sub>2</sub>	空气	N <sub>2</sub>	He
Al	0.12	0.1	0.035	0.1	0.02
Cu	0.06	0.05	0.025	0.065	—
Fe	0.06	0.06	0.02	0.06	0.015

由正离子撞击阴极使其表面发射出来的电子称为二次电子，二次电子的数目显然与表面电离系数（又称汤逊第三系数）和到达阴极的正离子数成正比。但单位时间由阴极单位面积发射的电子 ( $n_s$ ) 是由两部分组成的，一部分是起始电子 ( $n_0$ )，另一部分是二次电子 ( $n_s$ )，于是有：

$$n_s = n_0 + n_s \quad (7-7)$$

式中， $n_0$  为外界游离因素作用使阴极发射的电子数。

$n_s$  个电子经过 $a$ 作用，到达阳极时将增加为  $n_s e^{ad}$  个电子，但其中有  $(n_s e^{ad} - n_s)$  个正离子将回到阴极去，因此，阴极处产生的二次电子  $n_s$  应为

$$n_s = \gamma(n_s e^{ad} - n_s) \quad (7-8)$$

将式 (7-8) 代入式 (7-7)，就有

$$n_s = n_0 + \gamma n_s (e^{ad} - 1) \quad (7-9)$$

于是有

$$n_e = \frac{n_0}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (7-10)$$

单位时间离阴极  $x$  距离处由于  $\alpha$  作用通过单位面积的电子数为

$$n(x) = n_e e^{\alpha x} = \frac{n_0 e^{\alpha x}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (7-11)$$

或以电流密度表示，有

$$j(x) = \frac{j_0 e^{\alpha x}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (7-12)$$

阳极电流密度为

$$j_a = \frac{j_0 e^{\alpha d}}{1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)} \quad (7-13)$$

当电场不甚强时，上式中的分母  $(1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)) > 0$ ，由此式算出的阳极电流密度  $j_a$  将比等式 (7-5) 得到的要大，这是由于计及了正离子的影响的结果，但仍不能构成气体的击穿，因为此时若撤除外部游离因素，则  $j_0 = 0$ ，且导致  $j_a = 0$ ，即气体的电流亦将停止。

当电场增高，且使得分母  $(1 - \gamma(e^{\alpha d} - 1)) = 0$  时，则阳极电流密度  $j_a \rightarrow \infty$ ，故由此便得到了所需要的放电条件，即

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1 \quad (7-14)$$

因为此时即使撤除外界的游离因素，电流仍旧可以维持，显然这也就是自持放电的条件。

当推广到不均匀电场时，由于电场强度各处不等，游离系数  $\alpha$  必然是位置的函数，式 (7-2) 应改为

$$n(x) = n_0 \exp \int_0^x \alpha dx \quad (7-15)$$

相应地，式(7-3)亦应改为

$$n_e = n_0 \exp \int_0^d \alpha dx \quad (7-16)$$

于是，电流密度的表达式(式7-12)变成

$$j(x) = \frac{j_0 \exp \left( \int_0^x \alpha dx \right)}{1 - \gamma \left[ \exp \left( \int_0^d \alpha dx \right) - 1 \right]} \quad (7-17)$$

及

$$j_e = \frac{j_0 \exp \left( \int_0^d \alpha dx \right)}{1 - \gamma \left[ \exp \left( \int_0^d \alpha dx \right) - 1 \right]} \quad (7-18)$$

自持放电条件则为

$$\gamma \left[ \exp \left( \int_0^d \alpha dx \right) - 1 \right] = 1 \quad (7-19)$$

不管用什么方法，只要能确定游离系数(亦称为一级汤逊增殖系数)或游离系数的位置函数，就可以很容易地将式(7-14)或式(7-19)作为判别是否击穿的判据。其物理意义可作如下粗略地阐析：当一个电子从阴极出发以后，在其向阳极方向飞越过程中，通过游离作用( $\alpha$ 作用)产生了 $e^{ad}$ 个电子，其中除第1个初始电子外； $(e^{ad} - 1)$ 个正离子回到阴极，又通过 $\gamma$ 作用，产生出 $\gamma(e^{ad} - 1)$ 个二次电子，当二次电子数最少为1个，即 $\gamma(e^{ad} - 1) = 1$ 时，这个二次电子便可代替初始电子的作用，继续不断地造成从阴极出发的电子崩，这时已不再依赖于由外部游离因素作用产生的初始电子，放电照样维持下去。

#### 4. 巴申定律

均匀电场中气体的击穿电场强度 $E_b$ ，在正常的温度和气压条件下( $20^\circ\text{C}$ , 76厘米水银柱)，与电极之间的距离 $d$ 有关，图7-4示空气的击穿电场强度 $E_b$ 和击穿电压 $U_b$ 与电极间隔 $d$ 的关系

系。

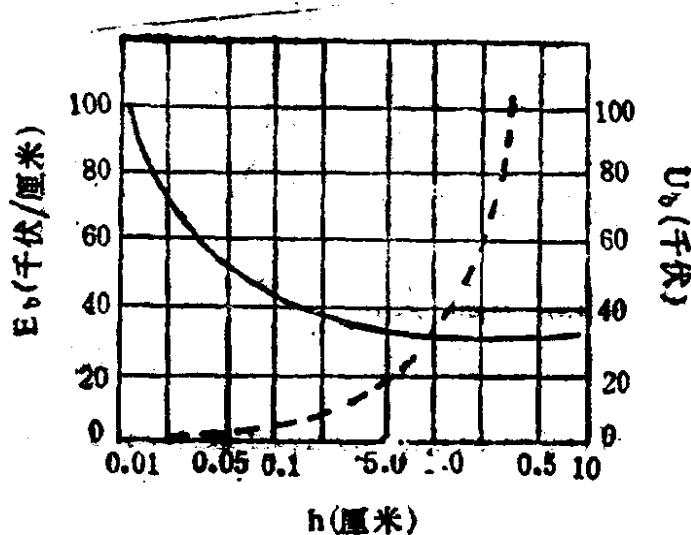


图7-4 空气的 $E_b$ 、 $U_b$ 与电极间距 $d$ 的关系 (实线:  $E_b \sim d$ ; 虚线:  $U_b \sim d$ )

由图7-4可以看出, 空气的 $E_b$ 在 $d$ 为1厘米时为32千伏/厘米,  $d$ 为0.1厘米时,  $E_b$ 升高为43千伏/厘米, 而当 $d$ 为0.0005厘米时,  $E_b$ 可高达100千伏/厘米。 $E_b$ 随 $d$ 减小而增大的原因是: 当距离 $d$ 缩小后, 荷电质点在整个运动过程中能够和中性气体分子碰撞的次数减少了, 因而每个荷电质点的游离效果减弱了, 只有增加撞击时它已具有的能量, 才能获得较大的游离发生率, 因此, 就必须提高电场强度, 使荷电质点在相邻两次碰撞之间能从电场取得较大的能量 $qE\lambda$ , 当极间距离很小时, 可能趋于荷电质点的平均自由行程 $\bar{\lambda}$ , 这样, 荷电质点可能在飞越整个电极空间的过程中一次碰撞机会也没有, 这就需要大大地提高电场强度才能达到击穿。

当电极间距 $d$ 不变而气压 $p$ 改变时, 可以得到 $E_b$ 随气压 $p$ 改变的曲线, 如图7-5所示。

由图可见, 当气压 $p$ 由高降低时, 开始一段击穿电场强度 $E_b$

因气压减小而减小，这是因为气压大时，气体中荷电质点的 $\lambda$ 很小，以致荷电质点在相邻两次碰撞 $E_b$ 之间所积累的能量 $qE\lambda$ 也很小，产生游离的能力很低。要加強其游离能力，需要较高电场强度；随着气压 $p$ 的降低， $\lambda$ 加大，质点在两次碰撞之间所积累的能量增大了，游离能力随之增强，这就使整个气体击穿电场强度降低。

当气压 $p$ 很小时， $\lambda$ 达到很大的数值，以及荷电质点的碰撞次数减少很多，虽然荷电质点的能量很大，但游离的总的效果却不大，因而使 $E_b$ 值升高。当气压极小时（高真空）， $E_b$ 可达 $10^3$ 千伏／厘米以上的数值（高于液体 $E_b$ 的通常数值），此时的气体击穿实际上已经由阴极的冷发射（场致发射或强电场发射）造成，因而和电极材料有很大的关系。

由上述讨论可知：当提高气体的压力或使气体的压力减至很小（抽真空）时，都能提高气体介质的抗电强度。在工程上，就常常利用这种现象制成充气的高压电容器和充气电缆，也制作成高真空的高频高压电容器。相反，当气体处于正常大气压与高真空之间的气压范围内时， $E_b$ 出现最低值。设计与使用高空中应用的电器就要特别注意到这一点。

巴申在研究气体放电时发现，气体的放电电压并非单独地是 $p$ 和 $d$ 的函数，而是它们的积 $pd$ 的函数：

$$U_b = f(pd) \quad (7-20)$$

且当 $p$ 、 $d$ 同时变化，而保持积 $pd$ 不变时，那么，放电电压 $U_b$ 亦

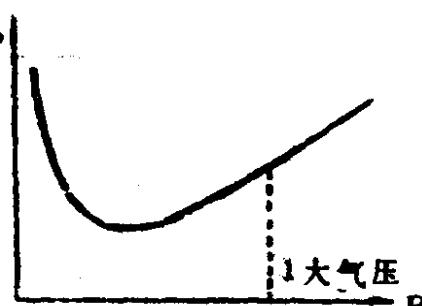


图7—5  $E_b$ 与气压 $p$ 的关系

将保持不变，同时在某一( $pd$ )值下，气体放电电压出现最低值。这就是巴申定律。在巴申以后又有许多人得到了与上述类似的实验规律，如图(7-6)所示。

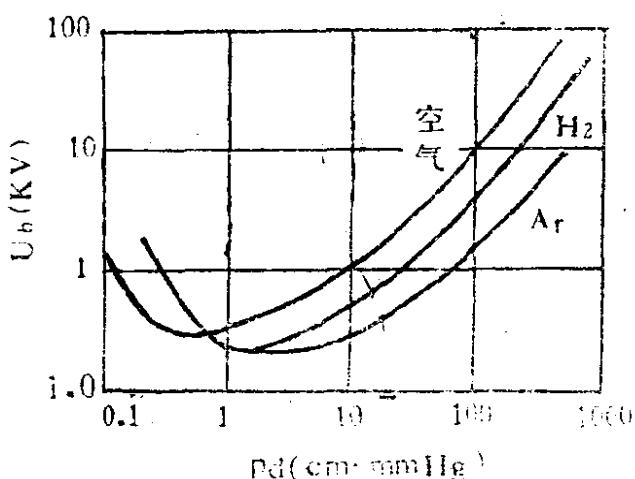


图7-6 几种气体 $U_b \sim pd$ 实验曲线

利用后面建立的汤逊理论能够满意地解释巴申定律并可导出放电电压 $U_b$ 与 $pd$ 的理论关系。

当荷电量为e的电子，在电场E的作用下移动距离x而与分子碰撞时，所积累的能量为 $eEx$ ，要使分子游离，必须

$$eEx_n \geq eV_n \quad (7-21)$$

式中 $V_n$ 为电离电位， $eV_n$ 则为电离能，上式可以换写为

$$x_n \geq \frac{V_n}{E} \quad (7-22)$$

亦即电子在两次无碰撞之间飞越的距离满足式(7-22)时，才能使分子游离。

由气体分子运动论得知，平均自由行程 $\bar{\lambda}$ 是连续两次碰撞之间所经过的距离的平均值(厘米)，故 $1/\lambda$ 则表示电子行程为1厘米所发生的碰撞次数。而电子的行程x大于或等于 $x_n$ 的几率，按照玻耳兹曼分布律，应为 $e^{-x_n/\lambda}$ ，因此，在1厘米行程的 $1/\lambda$ 次

碰撞中，能产生游离的碰撞的次数应为  $\frac{1}{\lambda} e^{-x_n/\lambda}$ ，按照游离系数的定义， $\frac{1}{\lambda} e^{-x_n/\lambda}$  就是游离系数  $\alpha$ ，即

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x_n}{\lambda}} = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{V_n}{E\lambda}} \quad (7-23)$$

当温度一定时，平均自由行程与大气压力  $p$  成反比，故式 (7-23) 又可变成下列形式：

$$\alpha = A p e^{-\frac{V_n}{E} A p} = A p e^{-\frac{B p}{E}} \quad (7-24)$$

式中  $A$  为比例常数， $B = AV_n$ ，对一定气体来说它也是常数。

由式 (7-14) 经过移项并取对数，就可得

$$\ln(1 + \frac{1}{\gamma}) = \alpha d \quad (7-25)$$

将式 (7-24) 代入式 (7-25)，得

$$A p e^{-\frac{B p}{E} d} = \ln(1 + \frac{1}{\gamma}) \quad (7-26)$$

实验证明， $\gamma$  与电场强度关系不大，可近似看作常数。再利用均匀电场下的关系

$$E_b = \frac{U_b}{d}$$

代入 (7-26)，便得气体放电电压(击穿电压)为：

$$U_b = \frac{B p d}{\ln \left[ \frac{A p d}{\ln(1 + \frac{1}{\gamma})} \right]} \quad (7-27)$$

这实际上就是巴申发现的  $U_b = f(pd)$  (见式7-20) 的理论表达式。式中常数A、B可通过实验方法求取，几种常见气体的A、B值列于表7-2。

表7-2 在一定的E/p范围内几种气体的A、B值

气体	A( $cm^{-1} \cdot mmHg^{-1}$ )	B(V/ $cm \cdot mmHg$ )	$\frac{E}{p}$ (V/ $cm \cdot mmHg$ )
空 气	14.6	365	150~600
N <sub>2</sub>	12.6	342	150~600
H <sub>2</sub>	5.0	130	150~600
Ar	13.6	235	100~600

式(7-27)是一个可用来对击穿电压  $U_b$  作定量计算的显函数式，此式即称为巴申定律(Paschen's law)的数学表达式。利用这个公式可以检验汤逊放电理论与实验结果的符合程度。例如，对于空气，A值由表7-2查得为  $14.6 cm^{-1} \cdot mmHg^{-1}$ ，B值为  $365 V/cm \cdot mmHg$ ， $\gamma$ 值由表7-1查得为0.025(铜电极)，其击穿电压  $U_b$  与  $pd$  关系的计算曲线与实验结果的比较见图(7-7)，由图看出，两者符合的程度是较好的。

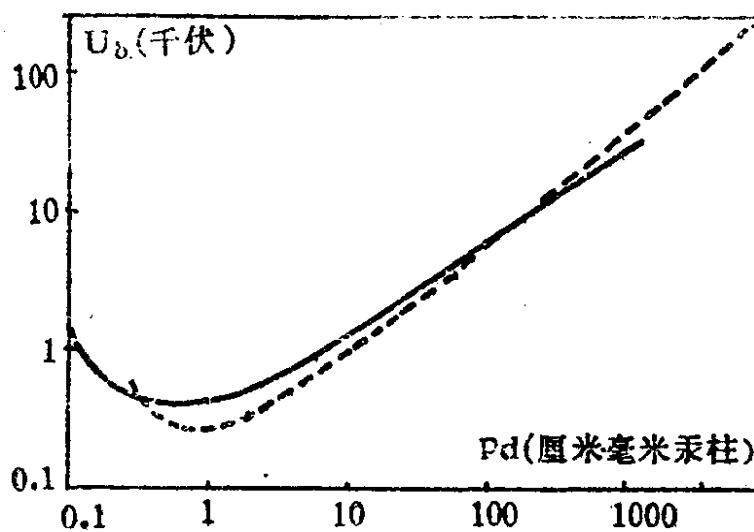


图7-7 巴申定律与实验结果的比较(对空气)

实线—实验结果；虚线—理论计算结果

由图7-7还可以看出，在一定的pd值下，击穿电压具有一个极小值。为求出其最小值及对应于最小值时的pd值，可将式(7-27)对pd求导，并令  $\frac{dU_b}{d(pd)} = 0$ ，这样就得到

$$\ln \frac{A(pd)_{min}}{\ln(1 + \frac{1}{\gamma})} = 1 \quad (7-28)$$

对应最小击穿电压时的pd值为

$$(pd)_{min} = \frac{e \ln(\frac{1}{\gamma} + 1)}{A} \quad (7-29)$$

考虑到式(7-28)，代入式(7-27)，最小击穿电压为

$$U_{b_{min}} = B \cdot (pd) \quad (7-30)$$

巴申定律的物理意义可以根据碰撞游离理论解释如下：设放电条件式(7-25)可写成

$$\alpha d = \ln(1 + \frac{1}{\gamma}) = \text{常数} \quad (7-31)$$

亦即当 $\alpha d$ 达到一定数值时才能发生自持放电，而 $\alpha d$ 恰恰就是气隙电离总数，所以式(7-31)限定了发生自持放电的电离总数，而其中 $\alpha$ 值决定于电场强度与气压，电场强度在一定电压下则反比于电极间距离d，如果 $\alpha$ 足够大而d很小，小到与电子自由行程相近时，电子走过电极间的整个空间仅发生次数很少的碰撞游离， $(\alpha d) < C(\text{常数})$ ，达不到放电条件，故气体的击穿电压升高。这相当于巴申曲线在 $(pd) < (pd)_{min}$ 段的情况，其实用意义在于真空放电及其应用。由图看出，如当 $(pd)$ 值很小时，实验值比理论值小得多，显然用汤逊理论就不能给出满意解释了。

在 $(pd) > (pd)_{min}$ 区域，理论和实验吻合得比较好，按照汤逊理论，认为 $(pd)$ 增大，意味着自由行程减小，或同一电压下，电场强度降低，这两个因素都促使游离系数 $\alpha$ 减小。 $(pd)$ 增大纵然使得碰撞的次数增多，但计及式(7-23)有 $\alpha d = A pd e^{-B pd/U}$ ，即游离的总数 $(\alpha d)$ 由碰撞总数及电离几率 $e^{-B pd/U}$ 决定， $(pd)$ 的增大指数项减小比乘数因子( $A pd$ )增大更为明显，故总的效果仍旧是随 $(pd)$ 值的增大，击穿电压 $U_b$ 升高。但当 $(pd)$ 值达到很大（约大于 $500 \text{ cm} \cdot \text{mmHg}$ ）时，理论值与实验值就有逐步明显的偏离，因此就不完全能用汤逊理论来解释了。

最后，值得指出的一点是，以上关于式(7-24)的全部讨论，亦可用于正离子游离的情形，但此时就应当以 $\beta$ ——一个正离子在1厘米的路程上所产生的离子数来代替 $\alpha$ ——一个电子在1厘米的路程上所产生的电子数，此外，常数A和B则须取另外的数值。

根据上面的讨论，我们可以看出，汤逊碰撞游离理论能够比较满意地解释气体放电的实验规律，因此，被公认为是适合气体击穿的基本理论，而且其中所涉及碰撞游离概念已被扩展应用于液体与固体介质的击穿，成为各种击穿的重要物理基础。

## 二 气体放电的流柱理论

在研究大极距（如电极间距离为几厘米）气隙放电随时间的发展时，由实验方法求得的形成放电时间比汤逊理论计算所得到的时间要短得多，例如，用高速记录仪记录下从给气隙施加击穿电压直至观察到放电光现象的时间约为 $10^{-7}$ 秒，如电压再高时，此时间更短。但若按汤逊理论来估计时间时，则不应小于 $10^{-5}$ 秒量级，两者至少相差两个数量级。这说明仅仅应用汤逊理论将放电到自持放电的转变与阴极上的过程联系起来的概念，已不能解释实际放电时间短得多的事实，便促使人们研究与探索用别的理论

来解释放电的发展，其中比较成功的是流柱理论，该理论能比较好地解释大极距或大气压下气体介质击穿的机理。

流柱理论以汤逊碰撞游离概念为基础，考虑到放电本身的幅射所引起的气体容积中的光游离作用，认为在大极距情形下，空间光致游离对放电的发展起着重要的作用。流柱理论的要点是：气体介质本身，由于原子激励还原及离子复合时所放出的光子产生了新的游离，以促使游离沿着通道发展，构成流柱，最后导致击穿。

下面我们根据实验事实来研究气体放电的各个发展过程。

实验的装置为放电云雾室，实验的原理是基于饱和蒸气能以带电质点为核心而凝结成水滴的现象。实验时，通过拍摄从击穿前各个时刻的电子崩照片来记录气体放电的发展的图象，如图(7-8)所示。



图7-8 在放电云雾室中得到的阳极流柱照片示意

对图7-8说明与讨论如下：在开始时，拍第一张照片，且以 $10^{-7}$ 秒时间间隔拍第二张照片，以其前进的距离除以该时间间隔，所得速度为 $1.25 \times 10^7$ 厘米／秒(此时 $E/p=40$ )，这一速度恰好等于电子在 $\frac{E}{p}=40$ 时的迁移率，可见一条条白的图形实际上就是电子崩，在其端部为电子群(崩头)。当电子崩发展到一定阶段时，有个突然的变化：崩头的游离强度显著增加，同时离子密度增加，崩的通道增宽，表现为白的图形大大地膨胀了，此时便称为流柱，换句话说，游离强度较以前电子崩的强度显著增

加的区域称为流柱，此时即使外部停止照射，电子崩也会继续发展下去，说明已达到自持放电条件。接下去以更快的速度向下发展，根据距离及照片相隔时间可得出速度为 $(1\sim 2)\times 10^8$ 厘米/秒，这一速度比上述电子速度快十倍。当流柱向下伸展时还有许多分枝存在。

利用流柱理论对上述现象可以作出满意地解释。当外电场足够强时，一个从阴极出发的电子，在向阳极方向运动的过程中由于碰撞游离作用，发展成电子崩，称为初电子崩，电子集中在崩头，正离子留在崩尾，崩的中部是一个既有电子又有正离子的混合区。崩头的电子成为负的空间电荷，它加强了阳极附近电场，崩尾的正离子成为正空间电荷，它加强了阴极电场，而中部混合区电场较弱，空间电荷对电场的影响见图7-9。重要的是，在中部混合区，电子与正离子浓度较高，

给“复合”创造了有利条件。在发生复合时，必伴随产生光发射，使空间光致游离作用增强，由此而产生许多新的电子（亦称为二次电子）。初崩两头的强电场，加速二

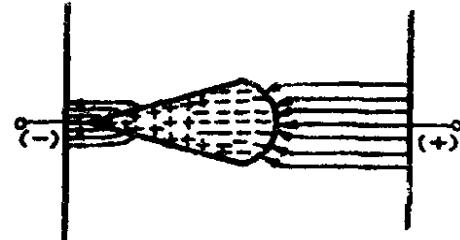


图7-9 电子崩空间电荷对电场的影响

次电子的运动，使碰撞游离加剧，并由此产生了二次电子崩，二次崩汇入初始崩，使混合区迅速扩大，混合区中的电子不断被阳极吸走，而混合区中的正离子，特别是在端部越来越多。当混合区伸展到两极时，便形成了贯通两极的高电导通道，它便是在大极距情形下放电时所观察到的狭窄光带，一般称它为放电通道，这一点成功地解释了大气隙下放电并非均匀地充满于整个气隙空间的现象。

由于存在光子的能量传递作用以及空间电荷导致电场加强的效应，所以流柱向阴极发展的速度比电子崩向阳极发展的速度要

大得多，这也就解释了前面所说的发展速度比开头的快10倍的原因。至于分枝的存在，也可以得到解释，那就是因为在空间电荷的四周此时都可能有新的电子崩向它奔去而形成的。

从以上的讨论，我们可以看出流柱理论与汤逊理论的根本区别，就在于认为流柱的形成与起始的电子崩头部的空间电荷有关，并非是由阴极上的过程引起的，从流柱理论来看，自持放电除开碰撞游离因素外，还决定于光致游离的因素。

流柱从其形成到气体击穿经历有一些中间过程。正如上面所述，流柱本身是正负离子的导电混合体，近似于一个等离子区，在该区中，特别是端部带有不少多余的正电荷，由阳极向阴极以高速伸展过去，当流柱将要接触阴极时，在剩下的极小气隙中电场强度剧增，而产生强烈游离，游离产生出大量的自由电子。这些电子即沿通道向阳极飞越，在其飞越过程中，一方面中和流柱中的正电荷，另一方面将高电场强度不断向阳极扩展，这实际上就是导致强烈的游离区及中和区不断地向阳极发展，直到阳极时为止。应当注意，在放电时并不意味着荷电质点由一电极沿通道走向另一电极，相反地，应当理解成由高电场强度区不断往上移动，使通道中各部分经历强烈游离后产生的那些电荷向另一电极移动的结果。由于游离强烈而迅速，电流极大，故称此过程为主放电阶段。开头的流柱自一极向另一极的发展，则称之为先导或先驱放电阶段，见图7-10所示。

流柱依其形成方式常有阳极流柱与阴极流柱之分，前者系指等离子区由阳极向阴极伸展所形

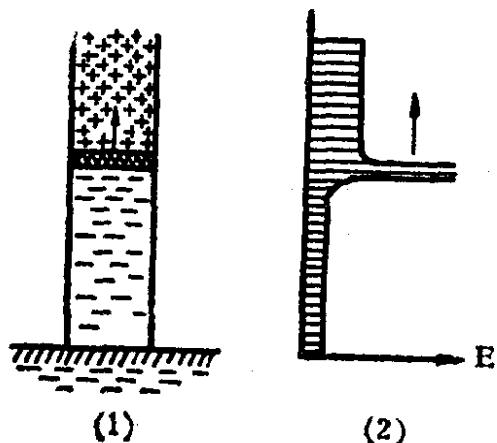


图7-10 主放电移动时，通道中剩余电荷的分布（1）及电场强度沿通道的分布（2）  
1—通道中还未获得中和的区域  
2—通道中已中和的区域  
3—强烈游离的区域

成的流柱，而后者则指等离子区由阴极向阳极伸展所形成的流柱。

图7-11表示了流柱逐步向前发展的过程。如外加电压甚高或间隙甚长，则当电子崩未跑完整个间隙，头部已积累了足够的空

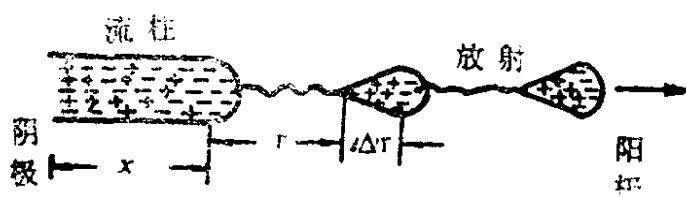


图7-11 流柱分级发展的机构

间电荷使光子能产生新的电子崩。此时，新的电子崩可能在原电子崩的前后左右产生，不过在前面产生的可能性较大，因为这个空间的电场强度由于原电子崩空间电荷的作用而加强了。这样，新的电子崩发展了又和老的联结起来了，于是形成了导电柱。电荷在电场作用下逐渐自流柱两端发展，使流柱以更快的速度向两个电极发展，这样使击穿很快到来。

### 7.2.2 沿固体介质表面的气体放电

固体介质的表面放电属于气体放电，因为在试验固体介质击穿时，常发现固体介质本身并未击穿，但有火花掠过其表面，无疑这必定是沿固体介质表面的气体放电。

下面分别研究均匀电场中的和非均匀电场中的表面放电。

#### 一 在均匀电场中的表面放电

我们从最简单的情形着手研究均匀电场中的表面放电现象。

由仔细加工成圆滑的电极(例如罗高夫斯基电极)组成的电容器，于两极间放置试验的圆柱形固体介质样品，使表面的母线与电极垂直而与力线平行(见图7-12)。设圆柱底面积比电极表面积小得多，这时电场不论在气体中还是在介质内部都是均匀的。表

面处的电场强度将沿表面方向。

即使在这种情形下，尽管不大可能有根据认为空气中表面处的电场有什么畸变，但实验结果仍然证实，此时表面放电通常还是发生得比电极间距离相同而没有固体介质时空气击穿来得早些。

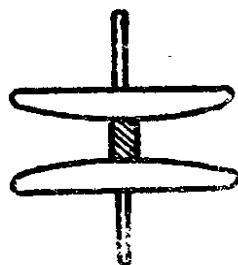


图7-12 边缘仔细弄圆的电容器

图7-13是根据卡普舒特(Kampschutte)的数据绘出的在50赫交变电压时得出的表面击穿电压与电极间距离的关系，为了便于比较，图中还画出了没有固体介质时空气的击穿电压与电极间距离的关系。由图可以看出，表面击穿电压(亦称飞弧电压)比空气击穿电压低得多，尤其是电极间距离较大时是如此。

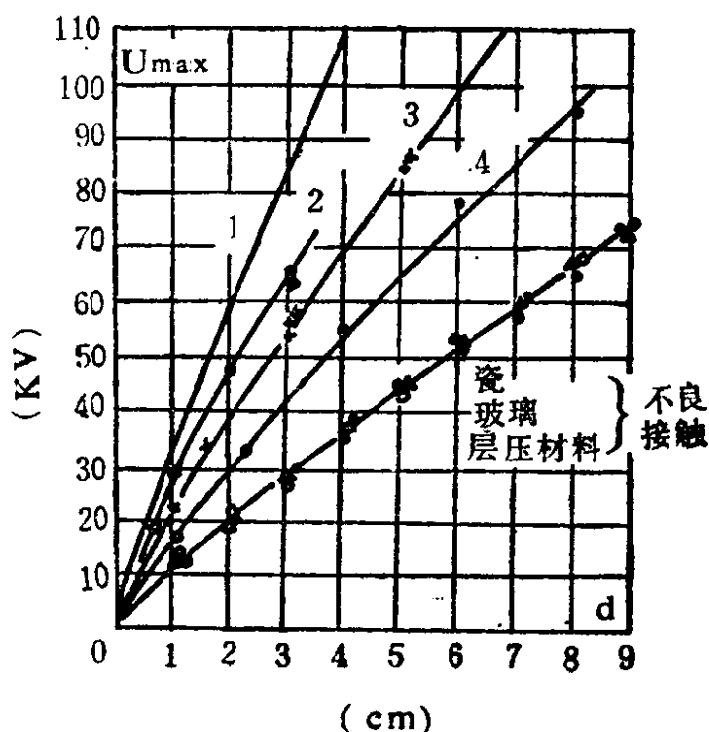


图7-13 交变电压下空气中不同材料的表面放电电压与距离的关系  
1-空气击穿; 2-石蜡, 直径5cm; 3-瓷, 直径5cm; 4-层压材料, 直径5cm

图7-14示出不同性质电压下表面击穿与圆柱长度的关系。

归纳图7-13、7-14所示实验结果可引出以下有益的结论，即：介质表面放电电压总低于空气击穿电压，其降低的程度决定于材料种类、接触状况以及电压的性质。

### 1. 材料性质的影响

若固体介质吸湿性愈大，则表面放电电压愈低，如图7-13所示，腊较好，陶瓷次之，玻璃最差。其原因在于玻璃、陶瓷等介质极易吸湿，在介质表面常形成水膜，导致介质表面电场畸变，故而放电电压降低。

### 2. 固体介质与电极接触情况的影响

介质与电极接触得不好，则表面放电电压降低，尤其是不良接触处在阴极处更为明显。其机理是固体介质两端与电极平面接触不良，相当于形成空气电容器，由于空气的相对介电常数小，加在这空气电容器上的电压可能占总电压的很大的百分比，这样，电位分布变得很不均匀，而靠在电极处的电场强度就加强了，这部分气隙首先被击穿，使电场发生更明显的畸变而导致表面气体击穿。

### 3. 不同性质电压的影响

由图7-14可以看出，对于同一种介质——玻璃，由于施加的电压的性质不同，表面放电电压亦有所不同，脉冲电压下最高，

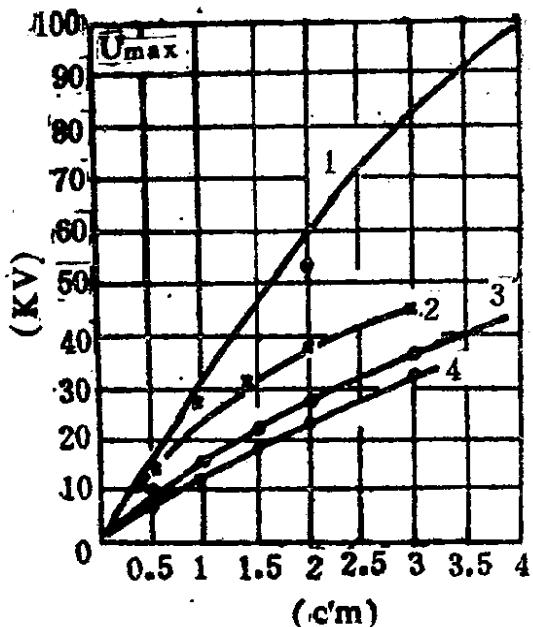


图7-14 不同性质电压下玻璃在空气中的表面放电电压与电极间距离的关系  
1-空气击穿；2-脉冲电压；  
3-直流电压；4-交流电压

直流电压下次之，交流电压下表面放电电压最低。其机理是：玻璃，陶瓷等介质在电场作用下易产生离子式高压极化（空间电荷极化），使电场发生畸变而导致表面容易击穿。如施加的是脉冲电压，由于电压作用时间短，作为慢极化的离子式高压极化来不及建立，电场不致畸变，故表面放电电压较高；但在直流电压下，该极化完全来得及建立，导致电场畸变，使表面放电电压降低；而在交流电压下，由于伴随产生介质损耗，使介质发热，固体介质中的空间电荷活化程度提高，易于形成离子式高压极化，故放电电压更低。

## 二 在不均匀电场中的表面放电

在上述均匀电场中，电场强度方向总是沿着介质表面的，没有垂直于介质表面的电场强度分量。但在不均匀场中，一般来说，除有沿表面的电场强度分量外，还有垂直于介质表面的电场强度分量，这种分量对表面放电有着很大的影响，这已为实验所证实。例如，我们采用在介质平板上放置两个电极，且在下面还放置上一个大电极，将它与上面两个电极中的一个相连接（图7-15），加上电压后发现：当加上交流电压时，有大电极平板存在的介质表面放电电压总比无大电极平板时的为低。当加上直流电压时，则大电极接通正极时的表面放电电压最高，不存在金属大电极时的次之，而大电极接通负极时为最低，其机理决定于在不均匀电场中表面起始游离时形成在正极附近的正空间电荷扩散的难易程度：当金属大电极为正极性时，则垂直介质表面的电场分量将帮助正空间电荷的扩散，反之，当大电极为负极性时，则将阻碍正空间电荷的扩散，因此，后者表面放电较前者容易发展，故表面放电电压降低。无大电极时介于上述两者之间。电极的不同放置，垂直于电介质表面的电场强弱分布如图7-16所示。

表面放电的研究具有重要的实际意义，因为在实际的绝缘设

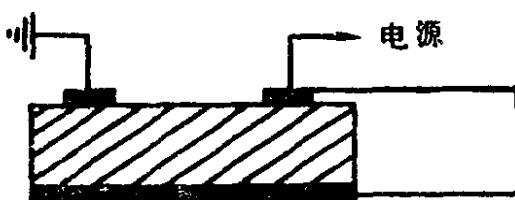


图7-15 研究不均匀电场中表面放电的电极放置

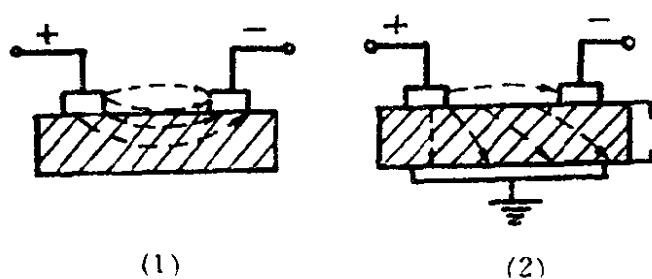


图7-16 在电极的不同放置下电场的分布

1-弱垂直分量； 2-强垂直分量

设备中常能遇到表面放电或表面飞弧现象，这对绝缘设备的正常工作是有害无益的，因此需要注意改善沿固体介质表面的电场分布，同时避免介质表面的沾污，适当加长沿面距离等，以提高沿介质表面的放电电压。有关沿面放电的研究目前还很不成熟，需要在今后作更深入地探讨。

### §7-3 液体介质的击穿

液体介质的击穿电场强度值比气体的击穿电场强度值要高得多，这可以看成是由于液体的密度较气体大得多所致。如气体中的空气，在标准状态下，其击穿电场强度为30千伏/厘米，而非纯净的液体介质的击穿电场强度可高达800—1000千伏/厘米，不过对工程上常用的工程纯液体介质，其值就要略低一点，如工程纯变压器油的击穿电场强度为120—200千伏/厘米（工频交流下），但也比气体的击穿电场强度高出3至4倍。研究液体介质

的击穿问题，困难在于欲获得非常纯净的液体材料比较不易，这取决于净化技术的发展，另一方面，也由于“纯净液体”的概念本身是不很确定的，因此，不同研究者对液体击穿所提供的许多数据与资料，分散性是比较大的，这一点我们应当加以注意。

### 7.3.1 液体介质击穿现象的经验规律

#### 1. 击穿电压与时间的关系

在气体中，击穿发生在直流电压或相等的交变电压幅值下，其击穿电压与电压作用时间关系不大，但在液体中，击穿电压的大小与电压作用时间有比较密切的关系，例如，当电极间距离较大时，从短时脉冲 $\tau=10^{-1}$ 秒加长为 $\tau=100$ 秒，对工程纯液体，其击穿电压会降低至十分之一，且当 $\tau$ 继续加长时，它还会继续下降，不存在稳定不变的极限值，如图7-17所示。

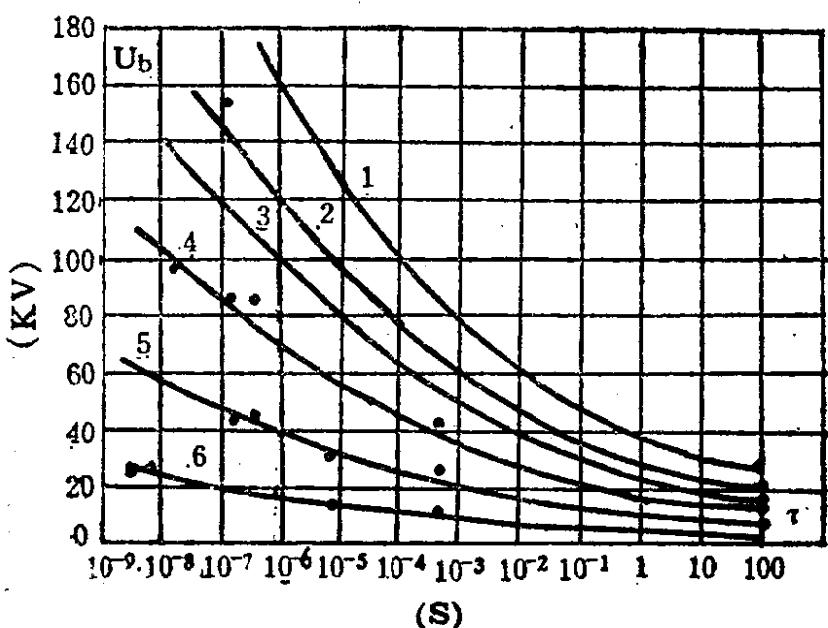


图7-17 工程纯变压器油的击穿电压与脉冲电压持续时间

(在不同电极距离下)的关系 电极距离

1-3mm; 2-2mm; 3-1.5mm; 4-1mm; 5-0.5mm; 6-0.2mm

实验观察到，对于经过很仔细地净化了的液体介质，其击穿电压与 $\tau$ 也有关，但这种关系比之工程纯液体为小。可以肯定一点：击穿电压与持续时间的关系随着液体净化的程度而减小。这意味着与液体中存在的杂质有关。

### 2. 击穿电压与频率的关系

从直流( $f=0$ )到频率 $f=800$ 赫的变化范围内。液体的击穿电压随频率的加高而增大，参见表7-3。随着油的纯净程度的提高，与频率的关系减小，但在高频交流电压作用下击穿电压要降低。

**表7-3 不同频率下变压器油的击穿电场强度**

电压频率	击穿电场强度 $E_b$ (千伏/厘米)	
	油 1	油 2
0	250	--
25	340	--
50	380	480
150	430	540
225	470	570
300	--	610

### 3. 击穿电压与电极的形状及极间距离的关系

当电极距离较小( $d \leq 1$ 毫米)时，均匀电场中，击穿电压与电极间距离的关系是直线性的，即

$$U_b = A + Bd \quad (7-32)$$

式中，A与B为常数，d为电极距离。

纯净的不纯净的液体介质大致都有如上所示关系。如变压器油的实验数据在距离d小于1毫米时，此种直线性关系就比较典型，但当电极间距离d大于1毫米时， $U_b$ 的上升随d的加大而变平，即直线向横轴弯曲，如图7-18所示

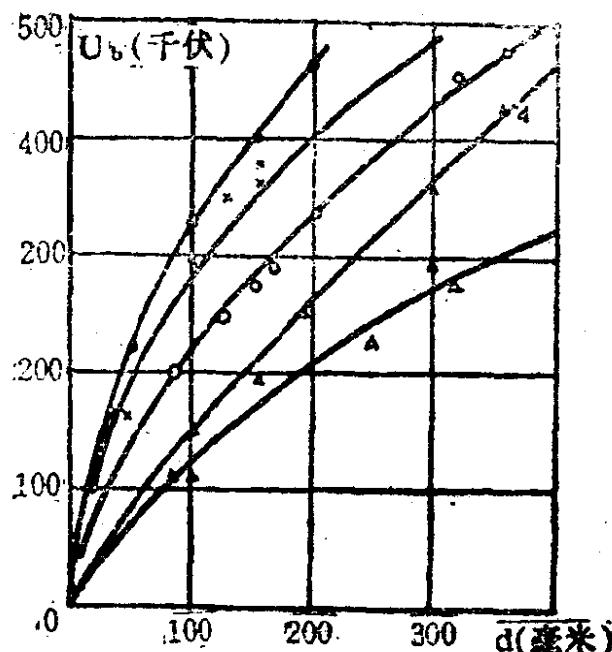


图7-18 变压器油的 $U_b$ 与 $d$ 的关系(50赫交流下)

有人研究过纯净的变压器油和受潮的变压器油在不同电极形状时的击穿电压与极间距离的关系，比较不同形状下的 $U_b$ (在相同 $d$ 值时)，可见电场的均匀程度对于 $U_b$ 值影响较大，尤其是对纯净的油。有趣的是：在有尖端存在时含湿的油的击穿电压可能比在均匀电场中还要高些。这一点有人曾作这样的解释：在液体含杂时，含水的导电杂质的移动，可能形成电场的畸变，因此，在使用平行板电极做试验时，液体中的实际电场分布仍旧是不均匀的；相反，在一个电极为尖端时，导电杂质可能被拉进电场强度最大的地点，杂质的存在便出现较多的空间电荷，从而还削弱了尖缘处的电场，导致电场的均匀度反而增加了，因此，表现出电极形状对含杂油类介质的 $U_b$ 影响不大。纯净液体的情形则与此大不相同，按电极形状形成的电场没有受到畸变，这相当于液体中的实际电场，因而按电极形状所形成的电场愈不均匀，击穿电压就愈低，由此看出，电极形状的影响是明显的。



式(7-34)表明：击穿电场强度与平均自由程 $\bar{\lambda}$ 成反比。例如，在液体中， $h\nu=0.1$ 电子伏， $\bar{\lambda}=10^{-7}$ 厘米，则 $E_b \approx 10^6$ 伏／厘米，与实验测量值 $(0.6 \sim 1) \times 10^6$ 伏／厘米相接近。如果 $\bar{\lambda}=10^{-6}$ 厘米，则 $E_b \approx 10^5$ 伏／厘米。

式(7-34)所确立的击穿条件，本质上是把全部电子加速至电离能的条件，然而，根据概率论的起伏现象，没有遇到碰撞的那一部分电子，也能受小于 $E_b$ 的电场加速至电离能，而引起碰撞游离。因此，考虑了起伏现象以后，电子走过单位距离进行的游离的次数，即游离系数 $\alpha$ 可以写成：

$$\alpha = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp \left( -\frac{ch\nu}{eE\bar{\lambda}} \right) = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp \left( -\frac{E_b}{E} \right) \quad (7-35)$$

看来，如何确定电子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 是计算击穿场强的关键。 $\bar{\lambda}$ 的确定，有赖于液体介质的结构。现以常见的直链型碳氢化合物液体为例来说明其间的联系。

根据各种CH基团红外吸收求出的碳氢化合物分子振动的结果为表7-4所示。

表7-4 碳氢化合物分子的振动数

基团	伸缩振动		基团	松弛振动	
	波数( $cm^{-1}$ )	能量(eV)		波数( $cm^{-1}$ )	能量(eV)
CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	2960	0.37	CH	1000	0.12
C-C	890-1000	0.11-0.14	CH, CH <sub>2</sub> 苯环(CH)	1450 $\sim 3000$	0.185 $\sim 0.37$

现在设液体单位体积中的分子数(分子密度)为N，其分子可由各种各样的CH基团所构成，以S<sub>i</sub>代表第i种基团的电子的碰撞

截面，以 $n_i$ 作为一个分子中第*i*种基团的个数，那么，这种液体中电子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 可由下式给出：

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{N \sum_i n_i S_i} \quad (7-36)$$

式中， $\Sigma$ 意味着对各种基团求和。

若把式(7-36)代入式(7-34)，求出击穿场强 $E_b$ 为：

$$E_b = \frac{ch\bar{\nu}_i}{e} N \sum_i n_i S_i \quad (7-37)$$

式中， $\bar{\nu}_i$ 为分子振动数的平均值。

由式(7-37)可知，对同一系列的碳氢化合物，击穿场强与液体分子密度N成正比，这一结果已为实验所证实，如图7-19

示出各种条件下击穿场强 $E_b$ 与密度的关系，此图表明：同一系列的液体电介质的脉冲击穿场强随其液体密度N增大而提高，且对不同分子结构，击穿场强 $E_b$ 的数值是不相同的，这说明击穿场强的大小受结构影响较大，即使具有相同密度的碳氢化合物，具有侧链结构的分子也比没有侧链结构的分子击穿场强大。

一般，平均自由程应为碰撞截面和单位体积中碰撞分子数的乘积的倒数，即 $\bar{\lambda} = 1 / SN$ 。其碰撞截面的确定方法为：如图7-20所示的直链型碳氢化合物，如分子内原子间隔用 $h_0$ 表示

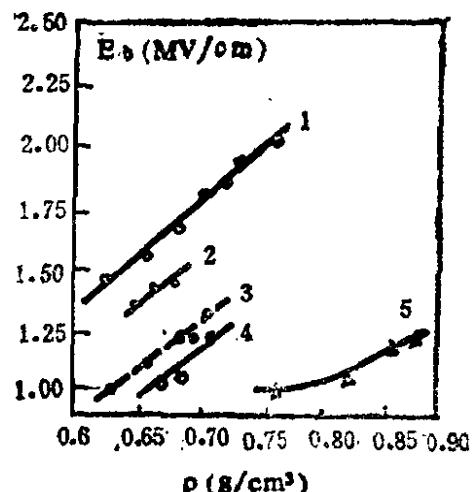


图7-19 各种条件下击穿场强与密度的关系 1—普通链石蜡烃(脉冲时延 $\tau=1.4\mu s$ )；2—单支链碳氢化合物( $\tau=1.4\mu s$ )；3—普通链石蜡烃(直流电压)；4—单支链碳氢化合物(直流电压)；5—硅油(直流电压)

对于电子，一个分子的碰撞截面积  $S$  等于：

$$S = \sum_i S_i = 2r h_0 (n-1) = S_0 (n-1) \quad (7-38)$$

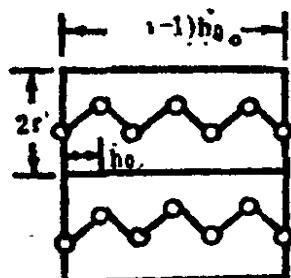


图7-20 直链型碳氢化合物模型

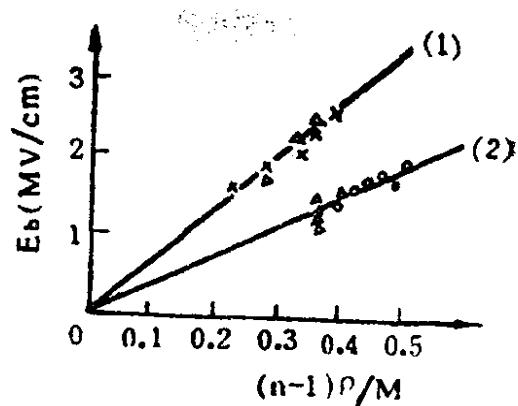


图7-21 苯(1)和脂肪族 碳氢化合物(2)

的击穿场强  $E_b$  与  $\frac{(n-1)\rho}{M}$  的关系

此处  $r$  为线型分子的有效半径， $S_0 = 2r h_0$  为分子的常数。于是。

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{S_0(n-1)N} \quad (7-39)$$

将  $N$  用  $\left(\frac{\rho}{M}\right) N_0$  代替 ( $\rho$ 、 $M$ 、 $N_0$  分别为液体的密度、分子量以及阿佛伽德罗常数)，则

$$\bar{\lambda} = \frac{M}{\rho N_0 S_0 (n-1)} \quad (7-40)$$

将式(7-40)代入式(7-34)，便得到击穿场强的表达式：

$$E_b = \frac{ch\nu_i}{e} \frac{\rho}{M} N_0 S_0 (n-1) = A (n-1) \frac{\rho}{M} \quad (7-41)$$

式中， $A = chv_i N_0 S_0 / e$  为常数。

式 (7-41) 表明： $E_b$  与  $(n-1)\rho/M$  成正比，图7-21示出各种直链系碳氢化合物的  $E_b$  的实测值与  $(n-1)\rho/M$  的关系，显然，图示关系与理论公式 (7-41) 是一致的。击穿场强  $E_b$  随温度升高而降低的原因，可以从式 (7-41) 中密度  $\rho$  随温度升高而降低来解释。

## 2. 以电子崩发展至一定大小为击穿条件

类似于气体放电条件的处理，定义  $\alpha$  为液体介质中电子走过单位距离所产生的碰撞游离数，显然，它应当等于 1 厘米行程中的碰撞次数  $1/\lambda$  与游离几率  $\exp(-chv/eE\lambda)$  的乘积，即

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{chv}{eE\lambda}\right) \quad (7-42)$$

与式 (7-31) 类似，设击穿条件为

$$\alpha d = h_e \text{ (常数)} \quad (7-43)$$

式中， $d$  为电极间距离。

将式 (7-42) 代入式 (7-43)，则有

$$\alpha d = h_e = \frac{d}{\lambda} \exp\left(-\frac{chv}{eE\lambda}\right)$$

于是击穿电压为

$$E_b = \frac{chv}{e\lambda \ln(d/h_e\lambda)} \quad (7-44)$$

由式 (7-44) 可见，当式中除  $d$  以外的其它参数一定时， $\frac{1}{E_b} \propto 1/d$ ，即液体介质层的厚度减薄时，击穿电场强度应该增大，这一结果与实验事实相符。

## 二、液体介质击穿的气泡理论

一个重要的实验事实是：未除气的液体介质的击穿电场强度比除气的液体介质的击穿电场强度明显较低，且与外部压力有密切关系，如图7—22所示。这说明液体中由于各种原因产生的气

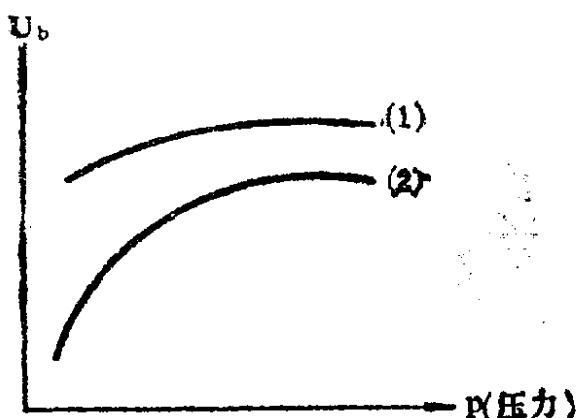


图 7-22 去气的(1)与未去气的(2)油的击穿电压与外部压力的关系

体（往往以气泡形式存在）对液体的击穿有着很大的影响，根据第一章讨论过的双层介质电场分布原理，由于液体介质的介电常数比气体的大，液体中的气体所承受的场强就比较高，例如，在变压器油中的空气泡要承受比油高2.2—2.4倍的电场强度，加之气体本身的击穿电压低于液体介质，所以总是气泡首先发生游离

作用，由游离而产生出的高能电子，又会促使液体游离，以致产生出更多的气体（称为游离化气或电离化气），气泡扩大。当气泡连接两电极形成所谓“气桥”时，即导致液体介质击穿。

由吉孟特(Gemant)发展了不考虑热过程的含气液体的气泡击穿理论。

### 吉孟特的理论要点：

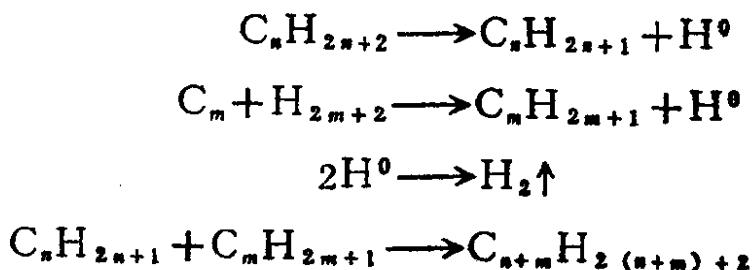
若电极和液体未经仔细去气，则电极可能吸附有少量的气泡，在强场下，这些气泡中的气体首先被电离而使气泡带有与电极相同符号的电荷，因而气泡将受到另一电极的吸引而被拉长，当这气泡受到的静电力能克服气泡的表面张力而伸长时，吉孟特认为，此时液体将发生击穿。

但吉孟特理论对击穿电场强度 $E_b$ 的定量计算所得结果： $E_b$

$$\approx \sqrt{\frac{10\pi}{3}} \left( \frac{\sigma}{a} + \frac{2}{3} \frac{K}{\eta} p \right) \quad (\text{式中, } \sigma \text{ 为表面张力系数, } \eta \text{ 为粘度, } p \text{ 为外压力, } a \text{ 为气泡的半径})$$

(式中,  $\sigma$  为表面张力系数,  $\eta$  为粘度,  $p$  为外压力,  $a$  为气泡的半径) 并不能准确确定  $E_b$  的大小, 因为在  $E_b$  的表达式包含了一个难以确定的未知常数  $K$ , 故定量表达式的应用价值不大, 不过该式得出的  $E_b$  随  $p$  的增大而增加的规律, 却是和实验相吻合的。还有一点需要指出, 即吉孟特理论中, 所采用的击穿条件是电极上的气泡能够延伸离开电极的条件, 但对于气泡离开电极后将作如何的发展并非未作出阐述, 因而对怎样导致液体介质击穿的概念还是比较模糊的。这些都是该理论尚不完善的地方。

近几十年来, 在研究气体放电对绝缘油的影响时发现, 油在放电作用下可能发生分子的裂解, 即: 油分子受到电离产生的高能电子的轰击, 使液体分子 C—H 键 (或 C—C 键) 断裂, 一方面产生氢气 ( $H_2$ ) 和少量低分子烃类 (如甲烷等), 另一方面有高聚物产生。这种化气过程大致如下:



其中,  $H^0$ —氢的游离基。

根据上面的分析, 我们可以设想, 在电极不均匀地吸附少量气泡的地方, 由于气泡中气体的电离, 而不断使油分解, 产生新的气体 (主要是氢气), 气泡扩展。类似于吉孟特的假设, 即认为当气泡所受到的电场力 ( $qE$ ) 能够克服气泡的表面张力 ( $2\pi\sigma a$ ) 时, 则气泡将离开电极, 此时的临界条件为

$$qE = 2\pi\sigma a \quad (7-45)$$

式中,  $\sigma$  为表面张力系数,  $a$  为气泡半径。

气泡离开电极后，将在电场作用下向另一电极方向移动，直到与气泡所带电荷符号相反的电极上放出自己的电荷，在此以后，被中和的气体将再次电离，气泡向反方向运动。如果油对气体的溶解，已达饱和，这种过程将不断重复。

由于电离发生低分子气体的过程，简称为电离化气过程，这一过程已为实验所证实，如用分光光度计观察水中放电现象发现，放电时产生的气体成分并不是水蒸汽，而确是氢气。对绝缘油击穿时的气体进行光谱分析，也证明了不存在残留的空气及油的蒸汽，存在的主要是氢气。不过，电离化气问题，目前也仅仅处于实验分析阶段，尚没有作出定量表示。

为导出气泡发生时液体击穿的条件，曾先后有人提出过如下两种物理模型：

1. 高观志 (K. C. Kao) 提出的椭球气泡模型：认为气泡受到静电力作用，由半径为 $a$ 的球形被拉伸后成为椭球形，其长轴为 $d$ ，如图7—23a所示。这样，便可由 $d$ 和球内气体压力 $p$ 的乘积按照巴申定律得出气泡放电电压，并认为这个电压可作为液体介质的击穿电压。

2. 弗罗列恩斯基 (Флоренский) 提出的气桥模型：认为前述的电极局部吸附气体处，是不断产生气泡的根源，而且在电场很强时，气泡的产生速度很快，以致发生的气泡不断增多，而气泡又被电场作用拉长，以致在两个电极之间连成了气桥，如图7—23b所示。弗罗列恩斯基就把气桥的形成作为击穿的条件。不过要从定量上决定气桥形成的条件却是困难的。

重要的是气泡击穿概念的应用。其方向大致有如下几种：

(1) 利用在液体介质中加入抗化气的添加剂，可以用来阻止在电离作用下气体的形成，这样，便可实现提高液体介质击穿场强的目的，如近一、二十年来研究的用苯醌加入到变压器油中，可提高油的 $E_b$ 值。(2) 采用真空去气方法来处理绝缘油以降低油

中的含气量，用此方法可有效地提高油的 $E_b$ 值。

从另一方面，即利用液体击穿时产生气泡这一现象，在某些工程技术领域内亦同样得到了应用，如：液体击穿时产生气泡造成强大压力冲击波向外传播，可应用来探海探矿、岩石粉碎等。

由于液体介质的化气性能对液体介质的物理特性影响较大，故已将其作为一项重要的质量指标而列入绝缘油的测量标准。例如，对电容器油及蓖麻油等油类浸渍材料，通常要以气体逸出量，作为衡量浸渍料在电场中稳定性的主要标准。表7—5示出几种油在电场作用下，逸出气体的比较。在同样压强下，逸出气体越多，相对压差则越大，说明该浸渍料的稳定性越差，用以浸渍电容器，其性能，特别是耐电强度亦将受到影响。

表7—5 几种液体油在电场作用下，逸出的气体

名 称	电 容 器 油	蓖 麻 油	蓖 麻 油 + 20% 苯
相对压差 $\Delta p$ (毫米油柱)	220	100	<10

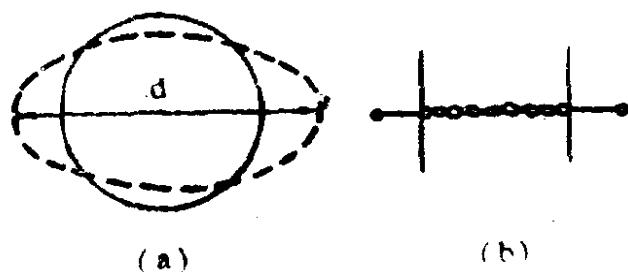


图 7-23 液体介质气泡击穿的两种模型

a) 椭球气泡模型 b) 气桥模型

### 7.3.3 杂质和水分对液体介质击穿的影响

所谓杂质系指与被研究或使用的液体具有不同的物理、化学性能的物质。杂质可能是气体、液体或者是固体，它们是在制造工艺、运行过程等环节下形成的。工程液体电介质往往都含有少

量的杂质，由于杂质的存在，使工程液体介质的击穿场强比经过净化处理（去杂）的纯净液体介质的击穿场强低得多，如后者可达800—1000千伏/厘米，而前者一般只有120—200千伏/厘米（对工程纯变压器油）。

固态杂质种类很多，较为常见的有石腊、橡胶、纤维、碳粒、油漆以及尘埃等。这类杂质若不吸湿，则对液体击穿场强影响不大，如碳粒形成凭其自重就逐渐沉积到底，但如纤维、尘埃吸了湿，无异于在液体中加入了水分，且比单纯加入水分的影响还要大得多，例如：10升油中加入20—30毫克水， $E_b$ 只降低20—30%，若是含湿纤维，则会使 $E_b$ 降低90%！其原因就在于水的介电常数很大，在强电场的作用下将使湿纤维极化而定向排列并运动到电场强度最高处联成“小桥”，“小桥”的出现畸变了液体中的电场，而当纤维较多时，将形成贯通两电极的“导电小桥”，则击穿将在更低的电压下发生。史列吉尔曾用显微镜观察到了这种小桥的产生。

考克（J.A.Kok）根据上述现象，提出了工程液体介质含杂质击穿的“小桥理论”，并采用如图7—24所示的模型进行了理论计算，得出了击穿强度 $E_b$ 与 $r^{2/3}$ 成反比的结论。由这一结论可知，当悬浮杂质微粒半径增大，击穿场强将降低；若微粒的半径减小，击穿场强将增大。因此，在工程上经常采用过滤、吸附等处理方法，以去除粗大的杂质微粒，达到提高液体介质击穿场强的目的。

液态杂质主要是指水。当液体介质中含有水分时，该液体的击穿场强明显降低，若水与纤维杂质共存时，情况则更为严重。水分主要又是指乳化状态的水珠，对于那种溶解状态的水，由于易和油分子结合，对液体击穿场强的影响不大，因此，重点研究呈乳化状态的水珠对击穿场强的影响。

根据吉孟特研究，认为水珠呈小球状（胶粒），小球的直径

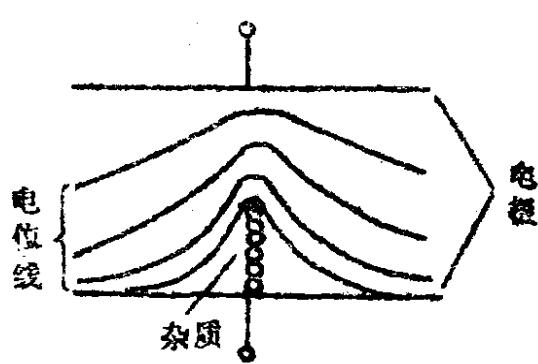


图7-24 悬浮杂质微粒联成小桥导致击穿的模型

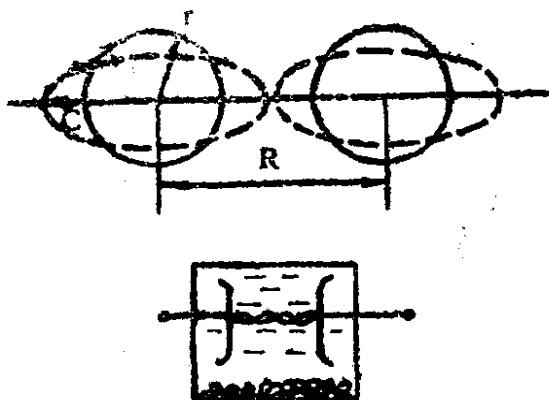


图 7-25 导电水桥模型

约在 $10^{-2}-10^{-4}$ 厘米范围内，它们悬浮在液体中。因为水的介电常数很高 ( $\epsilon_r=81$ )，在电场作用下极易极化而沿电场方向伸长成为椭圆球，许多个这样的椭圆球形水珠联成导电水桥（水的 $\gamma$ 很大），导致液体介质在较低的电压下击穿。吉孟特的导电水桥模型如图7—25所示。

设未加电场时，小水球的半径为 $r$ ，两个相邻水球之间的距离为 $R$ 。当加上电场以后，小水球拉伸成为小椭圆水球，其长轴为 $c$ （参见图7—25）。显然，形成水桥的条件应当是：

$$2C = R \quad (7-46)$$

在施加外电场之前，小水球间的距离与液体的含水量有关，含水量愈大，其间距愈小，反之亦然。若设 $m$ 为液体介质含水的体积浓度，则单位体积中的水球数目为

$$n = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (7-47)$$

设几个水球均匀分布在1个单位体积中，相邻水球中心间的距离应当为

$$R = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \quad (7-48)$$

将式(7-48)代入式(7-46)，可得

$$\frac{C}{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3m}} = \frac{0.8}{\sqrt{m}} \quad (7-49)$$

如果假设  $m=2 \times 10^{-8}$ , 则由式 (7-49) 求导出  $\frac{c}{r} = 8$ , 即  $c = 8r$ , 这一结果意味着要形成水桥, 必须使水球变长至椭球的长半轴为原先水球半径的 8 倍。事实上存在着两种相反的作用, 即一方面受电场力作用使水球拉长, 而另一方面还受到水球的表面张力作用, 使水球保持最小的表面积。当这两种作用达到平衡时便可导出水桥形成时的电场强度, 亦即击穿电场强度。

由翁萨格理论导出小球极化后的电矩为  $M = \epsilon_r r^3 E$ , 电场力将电荷分开则有  $M = q\xi$  ( $\xi$  为电荷分开的距离)。若认为正负电荷间受到弹性力作用, 欲分开电荷必须作功  $W' = \int_0^\xi f dx = \frac{1}{2} K \xi^2$

$= \frac{1}{2} qE \cdot \xi = \frac{1}{2} ME$ , (式中  $f$  为弹性力,  $K$  为弹性联系系数,  $K\xi = q\xi$ )。而将水珠电矩沿电场方向排列处于稳定时, 其位能为  $W'' = -ME$ , 因此, 水珠的极化能为

$$W_1 = \frac{1}{2} ME + (-ME) = -\frac{1}{2} ME \quad (7-50)$$

而保持最小表面积的表面张力能为

$$W_2 = 4\pi r^2 \sigma \quad (7-51)$$

式中,  $\sigma$  为表面张力系数。

水珠的总能量

$$W = W_1 + W_2 = 4\pi r^2 \sigma - \frac{1}{2} \epsilon_r r^3 E^2$$

平衡时,  $dW/dr=0$ , 则得

$$E_b = \sqrt{\frac{16\pi\sigma}{3\epsilon_r r}} \quad (7-52)$$

具体实例: 若取  $r=2 \times 10^{-5}$  米,  $\sigma=5 \times 10^{-3}$  牛/米,  $\epsilon_r=2.3$  (油的相对介电常数)。将数据代入式(7-52)得  $E_b \approx 4 \times 10^6$  伏/米, 而实验值为  $2.2 \times 10^6$  伏/米, 两者相比, 所得量级是相同的。

工程上所用含水的绝缘油, 其击穿场强随温度的变化特性如图7-26所示, 其变化规律应用水桥击穿机理可以得到解释, 即: 在较低温度时, 随着温度的提高, 水在油中的溶解度增大, 一部分乳化状态的水变成溶解状态的水, 相当于水珠体积浓度下降, 使得  $E_b$  增加; 而当温度升高到接近水的沸点时, 水开始汽化, 油中含气量提高, 故而  $E_b$  下降。如果对绝缘油进行充分地干燥处理, 则在0—80℃范围内,  $E_b$  几乎与温度无关。

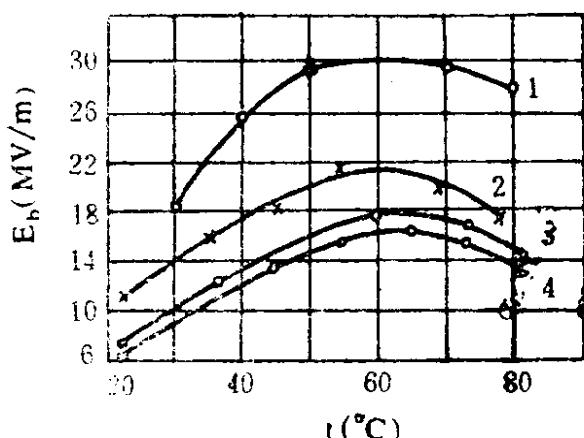


图 7-26 变压器油含水时击穿场强  $E_b$  与温度的关系  
 (1) 含水量  $<0.002\%$ ; (2) 含水量  $=0.01\%$ ;  
 (3) 含水量  $=0.05\%$ ;  
 (4) 含水量  $=0.1\%$

弗洛利赫 (Fröhlich) 作过水分对变压器油的  $E_b$  的影响的实验, 其结果证明: 当油中含有0.03%重量的水分, 就足以使油的击穿电压降低到十分之一。这些结果也曾由其他研究者在质的方面予以证实, 不过他们观察到的含水油的击穿电压的降低程度稍小。例如, 根据斯派思 (Spath), 含有0.04%水分的变压器油的  $E_b$  比干燥时低100%, 他们之间的差别是所取的“干燥”油可能不是相同的“干燥”。弗洛里赫与斯派思的实验结果分别如

图7—27和图7—28所示。实验还指出，若变压器油中含有除水以外的其它液体杂质，它们对击穿场强的影响比较小。

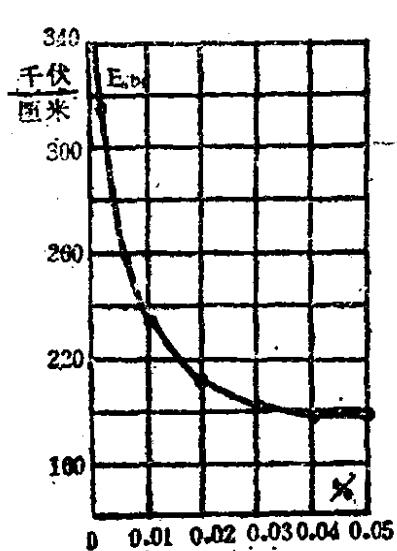


图 7-27 变压器油的击穿场强  
与水分的关系 (按照  
Fröhlich)

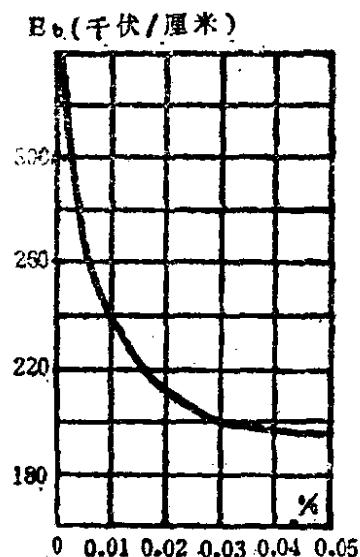


图 7-28 变压器油的击穿场强  
与水分的关系 (按照  
Spath)

最后需要指出一点，即含有杂质的液体，在增高电压到击穿时，彻底的击穿并不立刻发生，而在它之前有预先的放电，这时电压虽然降落，但是又重新恢复。这种预先放电的存在，是液体含有杂质的正确指示。在纯洁的液体中，没有这种放电，击穿是立刻发生的。

#### §7-4 固体介质的击穿

固体介质的击穿过程是非常复杂的，它固然与固体结构及分子组成密切有关，但同时还与所给实验条件（周围媒质的温度、电压的频率、电压增加的速度、加压的时延以及电极与试样的形状等）有很大的关系。因此探讨固体电介质击穿机理是一个难度较大的问题。在研究固体介质击穿机理的历史进程中，最早建立的理论是由瓦格纳 (Wagner) 于1922年提出的纯热击穿理论。

这一理论讨论了焦耳热的产生和消散平衡被破坏的条件，用它来对当时在实际应用状态下发生的击穿，特别是高温范围的击穿进行定性的说明是成功的。但用它来说明在低温范围击穿场强与温度无明显关系的事实却是不实用的。就在那一时期，已有不少研究者，从不同的方面证明了固体介质内也可以有电子电流的流动，确定了电子过程是导致击穿的本质的因素，发展了电击穿理论，特别是通过茹可夫斯基 (Rogowski) 等进行的击穿时延的研究和希伯尔 (Hipple) 等进行的关于局部击穿方向性的研究，说明了固体击穿现象与在气体中的情形有某种类似，即：高速电子的碰撞游离作用而产生的电流倍增的电子过程同样是重要的。

到了1940—1950年，对由电场加速产生的高能电子和晶格相互作用的问题，已作为当时理论物理学中的一个重要问题，被提了出来，量子力学固体论推动了这些问题的定量处理，由不同研究者从不同角度产生出了多种固体介质电击穿的理论。随着研究的深入，也已发现虽然纯热击穿理论在高温范围仍处于优势，但还不能简单地用纯热击穿理论来作唯一解释，当然也不能应用低温范围的理论加以解释，于是又导致发展了空间电荷异常效应的高温击穿理论，和由弗洛里赫创立的基于固体中杂质能级上的陷阱电子和导带自由电子间相互作用的高温击穿理论。此外，还有诸如电一机械击穿理论等。

本节将按理论发展的顺序，先讨论热击穿接着再讨论电击穿。

热击穿与电击穿是按照极端的办法将均匀介质击穿划分出的两种基本方式，区分这两类击穿的方法是很多的。无论从击穿的宏观现象、微观机理或从其实验规律方面，都可以显示其间的显著差别，例如，在一定的试验条件下，有一临界的媒质温度将介质分为热击穿和电击穿，如图7—29a所示。图中 $t_k$ 是从电击穿过渡到热击穿的转折点，称为临界温度。不同介质具有不同的 $t_k$

值。如瓷类介质  $t_k = 50^\circ\text{C}$ ，而钠玻璃为  $80^\circ\text{C}$ ，岩盐则为  $210^\circ\text{C}$ 。再如，在击穿电压  $U_b$  与加压时延  $\tau$  的关系中，电击穿在小于某一时延（例如 0.1 秒）发生，电击穿发展时延一般极短，只需  $10^{-7}$  秒左右，而热击穿所需电压时延较长，因为热过程需要逐步发展，其  $U_b$  随  $\tau$  的加长而降低（见图 7-29b）。

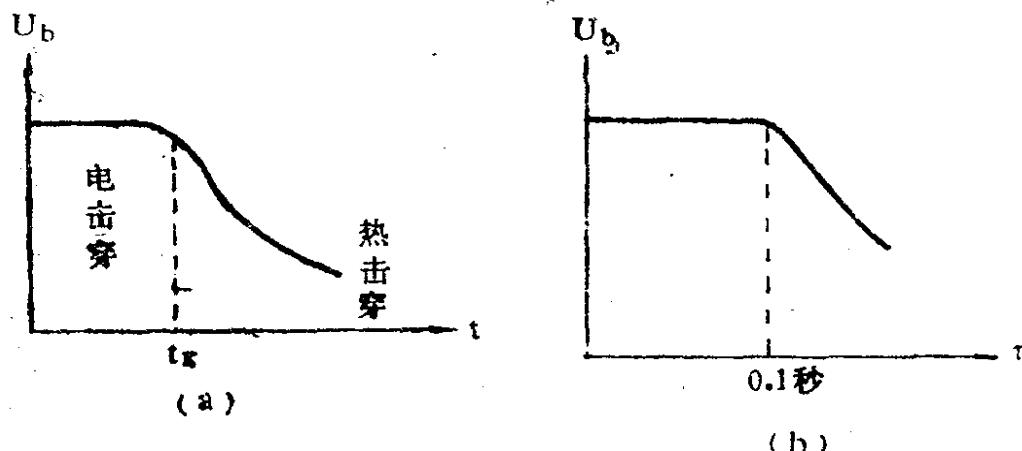


图 7-29 热击穿与电击穿的特征

固体介质的击穿，还具有一个重要特征，即它通常是一种不可逆的变化过程，特别是在固体介质击穿后，在材料中总是遗留下不能恢复的永久性痕迹，如贯穿两极间的熔洞，烧穿的孔道以及裂开、穿眼等机械性破坏痕迹。

#### 7.4.1 固体电介质的热击穿理论

介质中不可避免地会存在一定量的载流子，在施加外电场后，就会有电导电流流过电介质，从而产生焦耳热。若处于交流电场作用下，还会出现与极化弛豫过程有关的介质损耗，它们也以热的形式把电场能量转化为热能。其综合结果是使固体电介质内部发热，当电场足够高时，发热有可能超过向四周媒质的散热，于是有可能从散热量与发热量相补偿的热平衡状态转入不平衡状态，介质的温度将越来越高，从而导致介质丧失其耐电强度

并发生热破坏、介质击穿。

对于热击穿，人们曾做过许多实验和理论研究，但由于从定量上精确定热击穿电压十分繁杂，就设法建立较为简单的计算方法，瓦格纳首先作了这方面的成功尝试。尽管瓦格纳热击穿理论中所作的计算缺点较多，又过于简化，但是，概念清晰，对了解热击穿的本性有很大帮助，所以仍具有重要价值。

将一固体电介质置于两平行平板电极a和b之间。瓦格纳假设介质中有一处或几处的电阻比其周围小得多，形成了电介质的导电沟道，如图7—30所示。

当加上直流电压U后，电流便主要集中在这些沟道内。如果沟道的横截面积为S，沟道长为d，沟道的电导率为 $\gamma$ ，则沟道由于电流通过而发生的热量为

$$Q_1 = 0.24 \frac{U^2}{R} = 0.24 U^2 \gamma \frac{s}{d} \quad (7-53)$$



图 7-30 介质中的假想导电沟道

如沟道的平均温度为t，而周围介质的温度为 $t_0$ ，则由沟道向旁侧介质散发的热量应与温差 $(t-t_0)$ 和沟道长度d成正比，即散热量可写成如下关系式：

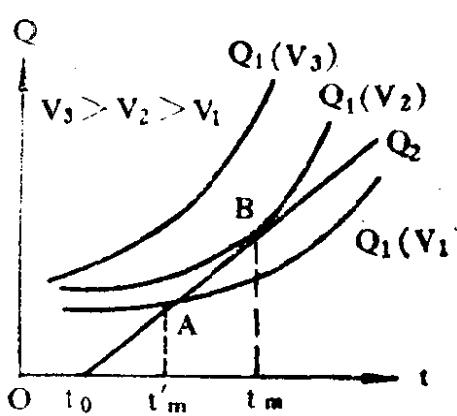
$$Q_2 = \beta(t - t_0)d \quad (7-54)$$

式中， $\beta$ 为散热系数。

由第二章已知电导率 $\gamma$ 是温度t的指数函数：

$$\gamma = \gamma_0 e^{\alpha t}$$

式中 $\gamma_0$ 为 $t=0^\circ\text{C}$ 时的电导率。由式(7-53)看出，由于 $\gamma$ 是温度的指数函数，故发热量 $Q_1$ 也是温度的指数函数。因此，对于不同的外加电压， $Q_1$ 与t的关系表现为一族指数曲线： $Q_1(U_1)$ 、 $Q_1(U_2)$ 、 $Q_1(U_3)$ 。而由式(7-54)看出，散热量 $Q_2$ 显然与温度呈线性关系。将 $Q_1$ 、 $Q_2$ 与t的关系用图7—31表示。



如果外电压取得很小即曲线  $Q_1(U_1)$  所对应的情形，则在 A 点  $Q_1$  与  $Q_2$  相等，即散热量等于发热量，此时温度不会再升高，否则  $Q_2$  将大于  $Q_1$ ，显然，这是不合理的。于是介质在加热到  $t'm$  时，就保持着热稳定状态。如果外电压取得较大，

图 7-31 散热与发热曲线 即曲线  $Q_1(U_3)$  的情形，则  $Q_1$  总是大于  $Q_2$ ，这意味着任何温度下都不会达到热平衡，温度将增高并导致介质击穿，然而，这种情形下却不能具体确定发生击穿的临界条件。只有在某一电压下，例如对应于  $Q_1(U_2)$  的情形，击穿刚好可能发生，此时曲线和直线相切于温度为  $t_m$  的一点 B，在这一温度下，达到了热平衡，并且平衡只有在  $t_m$  才建立，当  $t < t_m$  时，发热大于散热，温度将逐渐升到  $t_m$ ；而当  $t > t_m$  时，发热仍大于散热，温度将不断上升，导致热击穿。可见，曲线  $Q_1(U_2)$  是将热稳定状态和不稳定状态分开的临界线，因此，就把  $U_2$  作为电介质的热击穿电压  $U_b$ 。

根据以上分析，便可方便求出介质击穿电压  $U_b$ 。

在曲线  $Q_1(U_2)$  与直线  $Q_2$  相切时，必然遵守下列条件：

1. 在  $t_m$  时， $Q_1 \Big|_{t_m} = Q_2 \Big|_{t_m}$ ，即

$$0.24 U_b^2 \gamma \frac{s}{d} = \beta (t_m - t_0) d \quad (7-55)$$

2. 在  $t_m$  时，发热和散热的梯度（即速率）相等，即

$$\frac{dQ_1}{dt} \Big|_{t_m} = \frac{dQ_2}{dt} \Big|_{t_m}$$

或

$$0.24 U_b^2 \frac{s}{d} \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)_{t_m} = \beta d \quad (7-56)$$

注意到电导率与温度的关系:  $\gamma = \gamma_{t_0} e^{a(t-t_0)}$ , 其中  $\gamma_{t_0}$  是  $t_0$  °C 时沟道的电导率。于是式 (7-55) 和式 (7-56) 分别可写成

$$0.24 U_b^2 \frac{s}{d} \gamma_{t_0} e^{a(t_m-t_0)} = \beta (t_m - t_0) d$$

$$0.24 U_b^2 \frac{s}{d} \cdot a e^{a(t_m-t_0)} = \beta d$$

考虑到  $\rho_{t_0} = \rho_0 e^{-at_0}$ , 其中  $\rho_0$  是 0 °C 时沟道的电阻率。这样, 从上面两个方程式可解出击穿场强为

$$U_b = \sqrt{\frac{\beta \rho}{0.24 s a e}} d e^{-at_0/2} \quad (7-57)$$

由式 (7-57) 可见, 热击穿电压  $U_b$  与温度密切有关, 这是热击穿的基本特征之一, 而且, 它们之间的关系和电阻率  $\rho$  与温度的关系相同, 只不过指数减小了一半, 这一点已为许多实验事实所证实。例如, 将具有简立方晶体结构的岩盐的试验数据, 作成  $\log U_b \sim t$  °C 曲线, 发现是一条与  $\log \rho \sim t$  °C 相似的直线, 如图 7-32 所示, 由图看得出, 电阻率对数的标度大约是击穿电压对数标度的二倍。由曲线给出的数据可以求得:

$$\begin{cases} \log \rho = -0.0109t + 11.64 \\ \log U_b = -0.0053t + 5.64 \end{cases}$$

可见,  $\log U_b$  的斜率差不多为  $\log \rho$  斜率的一半, 这正好验证了式 (7-57) 所给出的规律。

但是, 从式 (7-57) 还可看出, 热击穿电压与沟道长度(即介质厚度)  $d$  成正比, 这一点并未得到实验的证实, 或者说, 实验没有发现具有这样的依从关系。这说明瓦格纳热击穿理论总体

来说是成功的，因为它给出了明晰的热击穿的物理概念，利用热平衡与热平衡破坏的观点所作的数学计算也是十分简明的，所得结论也已为实验所证实，但是，该理论相对比较粗糙，例如对导电沟道的实质并未揭示，沟道的大小、电导率以及散热系数等也还是些未知数，其所得部分结论（如 $U_b \sim d$ ）也未能为实验所证明。

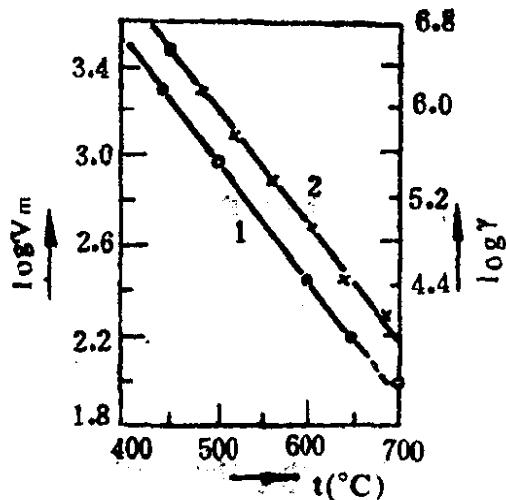


图 7-32 岩盐的击穿电压、电阻率与温度的关系 (在 50 赫下)  
1—热击穿电压  
2—电阻率

新近发现，借助实验得到的薄膜介质电容器的伏安特性，近似地确定了一氧化硅薄膜介质情形下的电导率和散热系数，然后应用瓦格纳热击穿理论公式计算出击穿电压，得到了与实验值相一致的结果，如图 7-33 所示。这一结果虽然对于应用瓦格纳理论使其在定量方面的研究工作向前推进了一步，但仍由于该理论比较粗糙，在细节上精确计算介质热击穿电压有时还是困难的。

#### 7.4.2 固体电介质的电击穿

为能求得在本质上可表征固体介质的耐电强度数值，首先需要避免发生热击穿，这就要保证足够的散热，或缩短电压作用时间（对脉冲电压），其次，需要设法在试样中建立足够均匀的电场。只有以上两个条件均被满足时，才可能得到较为纯粹的电击穿的规律。

图 7-34 列举了样品和电极正确的和不正确的外形。为了消除表面放电，将样品浸入液体介电媒质中，通常是在变压器油中。

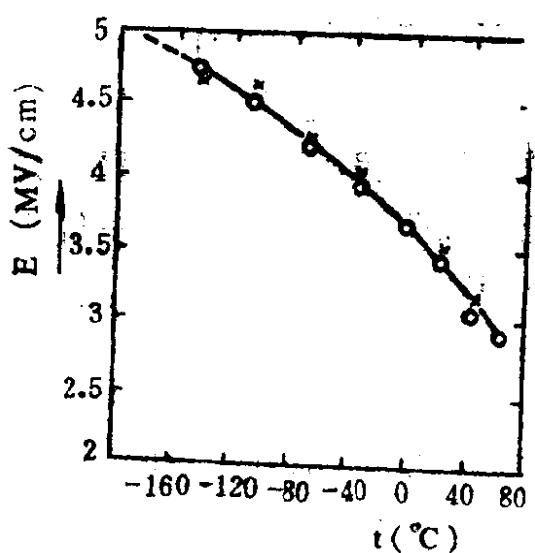


图 7-33 一氧化硅薄膜电容器（以微晶玻璃作基片）的热击穿场强与温度的关系

○—实验值 ×—计算值  
薄膜厚度5200 Å，有效面积0.024 cm<sup>2</sup>，介电常数5.5

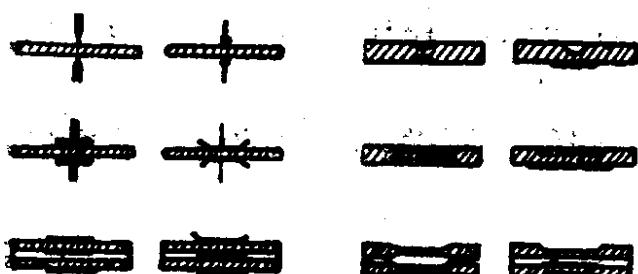


图 7-34 电极与样品的形状  
(左边为正确的电极形状；  
右边为不正确的电极形状)

电极与被测材料之间的接触也是很重要的，否则在电极和固体电介质之间空隙中就会发生电离，导致介质提前击穿。用水银真空升华法得到的银层、石墨胶体溶液（碳膜润滑剂）以及采用真空蒸发工艺淀积得到的铝层等作为电极，已证明能够得到良好的效果。

测试厚度不超过 $30\mu$  的薄厚膜材料时，边缘效应的影响比较小，可以忽略。

固体介质的电击穿看来主要是电子过程，而且似乎是电子碰撞游离过程引起的。人们研究得最早的是气体的电子碰撞游离理论，起初有人设想固体可看成是强烈压缩的气体，因此，可用气体中发生的电子碰撞游离作用来推断固体的击穿场强。因为固体的密度较气体平均大2000倍，如气体击穿场强为30千伏/厘米，那么，固体介质的击穿场强应为60000千伏/厘米，即 $6 \times 10^7$ 伏/厘米。

厘米，因为经过压缩，密度增大2000倍，相当于压力 $p$ 增大2000倍，电子自由程 $\lambda$ 缩小2000倍 ( $E\lambda \geq V_i$ ,  $E \geq V_i/\lambda$ , 而 $1/\lambda = cp$ )。实际上固体介质电击穿场强 $E_b$ 为 $10^6 \sim 10^7$ 伏/厘米量级范围。两者数值的差别，说明固体介质中的电子过程与气体中不同。其不同点有：(1)组成固体的原子（包括离子或分子）不像在气体中那样作无规则的自由的运动，而只能在自己的平衡位置（晶格节点）附近作微小的热振动，并且相邻粒子间的热振动是彼此关联的；(2)固体中原子间距离极近，以至能级分裂而形成了能带，当处于满带中的电子获得足够的能量而越过禁带时，才会发生电离，故禁带能量就相当于电子的电离能；(3)在气体中发生的电离是电子与分子的碰撞引起的，但在固体中，则是电子与晶格波的相互作用，在这种相互作用中，可以是电子失去能量而被制动，也可以是电子从晶格波得到能量而进一步加速，在外电场很强时，电子才可获得引起碰撞电离的能量。

下面我们介绍近代关于固体介质电击穿的理论。

按照击穿发生的判定条件不同，电击穿理论一般可分为两大类：以碰撞电离开始作为击穿判据，这类理论为碰撞电离理论，或称本征电击穿理论；以电离开始后，电子倍增到一定数值，足以破坏介质绝缘状态作为击穿判据，这类理论称为“雪崩”击穿理论。

## 一、碰撞电离理论

理想的晶体介质在导带上是不存在电子的，但实际晶体由于热激励因素影响，导带上还是存在极少量的电子的。这些导带上的电子与晶格热振动相互作用，进行着能量交换。当达到热平衡时，电子具有能量为 $\varepsilon$ 的几率是 $e^{-\varepsilon/KT}$ ，其中 $K$ 为玻耳兹曼常数， $T$ 为绝对温度。

当加上外电场时，导电电子便从电场获得能量而被加速，同

时也与晶格碰撞失去能量，设单位时间内，一个电子从电场获得的能量为A，失去的能量为B，则

$$A = eE \frac{eE\tau}{m^*} = \frac{e^2 E^2}{m^*} \frac{\tau}{\tau} \quad (7-58)$$

式中， $\tau$ 为电子的平均自由行程时间，又称松弛时间， $m^*$ 为电子有效质量，因此式(6-58)中的 $\frac{eE\tau}{m^*}$ 因子实际上 是电子在电场中获得的平均速度。

一般来说，松弛时间与电子能量 $\varepsilon$ 有关，高能电子速度快，松弛时间短，反之则长。因此，电子从电场中获得能量的速率A又可表示为：

$$A = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_E = A(E, \varepsilon) \quad (7-59)$$

式中脚标E表示电场的作用。

B为电子与晶格相互作用时损失能量的速率。因为晶格波能量是量子化的，角频率为 $\omega$ 的晶格波具有能量 $\hbar\omega$ ，因此，电子与晶格波交换的能量必须是 $\hbar\omega$ 的整数倍，用 $c\hbar\omega$ 表示(c为整数)，而单位时间内，电子与晶格波相互作用的次数为 $1/\tau$ ，故损失能量的速率为

$$B = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_L = \frac{c\hbar\omega}{\tau} \quad (7-60)$$

式中脚标L表示与晶格(Lattice)波的相互作用。由于晶格振动与温度有关，故B又可以表示为：

$$B = B(T_0, \varepsilon) \quad (7-61)$$

式中， $T_0$ 为晶格温度。

根据固体理论与量子力学中的计算，已知对NaCl晶体，当

电子的能量为  $\varepsilon$  时，A 正比于  $\varepsilon^{3/2}$ ，而 B 正比于  $\varepsilon^{-1/2}$ 。

当单位时间内电子获得的能量与损失的能量相等时，则达到平衡状态，此时有

$$A(E, \varepsilon) = B(T_0, \varepsilon) \quad (7-62)$$

如果电场提高到使该平衡状态遭到破坏时，那么，碰撞电离过程便立即发生，所以式 (7-62) 所确定的电场强度为最大电场强度值，也就是碰撞电离开始发生的起始场强。将这一场强作为介质击穿场强的理论即为本征电击穿理论，或称谓碰撞电离理论。

近代电击穿理论中最简单的一种是仅考虑单电子的理论，该理论忽略了介质中电子间的相互影响，通过强电场作用下单独一个电子的平均特性来计算击穿临界场强。利用量子力学方法，把导电电子与晶格波的相互作用看成是对晶格周期势场的微扰，用微扰理论解出相互作用时晶格波损失能量和电子获得能量的概率，然后经过能量平衡方程求出临界场强。由于整个推导计算十分繁杂，仅介绍其所得理论结果。

图7—35画出了由理论导出的 A 与  $\varepsilon$  及 B 与  $\varepsilon$  的关系曲线，其中对电子获得能量的速率 A 来说，由于该值依赖于场强 E，因此，对于不同场强值的  $A = f_1(\varepsilon)$  曲线构成了一组曲线，在图中分别记为：  $A(E')$ 、 $A(E'')$  等。不同场强时曲线  $A = f_1(\varepsilon)$  和  $B = f_2(\varepsilon)$  的交点相当于该电场下的平衡点。

### 1. 希伯尔 (Von Hippel) 的低能判据

$A(\varepsilon)$  与  $B(\varepsilon)$  在数值上可能出现如下三种情形：

(1) 当电场较弱时， $A(\varepsilon) < B(\varepsilon)$ ，平均来说，电子将损失其能量直到它们达到最可几值；

(2)  $A(\varepsilon) = B(\varepsilon)$ ，此时得到平衡状态，对应于电子的最大能量，亦即临界能量  $\varepsilon_c$ ；

(3)  $A(\varepsilon) > B(\varepsilon)$ ，电子将不断地从电场中获得能量。

根据这种分析，我们结合图7—35所示曲线讨论。



有电子加速才能导致击穿，能量小于 $4hv$ 的电子也会被加速，故该理论亦称为慢电子理论。

## 2. 弗洛里赫 (H. Fröhlich) 的高能判据

弗洛里赫认为晶体电击穿是一些高能量的快电子碰撞电离引起的，而不必要依靠那么多慢电子的作用，只需要电场加速一些高能量（接近于晶格电离能）的电子。

弗洛里赫基于上述概念，研究了下面两种情况：

$$(1) \varepsilon'' > \varepsilon_3 > W_n; \quad (2) \varepsilon_2 < \varepsilon' < W_n \quad (W_n \text{ 为电离能})$$

在第一种情况下，具有如此大的能量的电子数是极少的，即使有的话，由于速度极快，碰撞频繁，自由行程极短，不易积累能量，即经过一次碰撞电离打出一个快电子，而自己却被束缚起来，电子崩不易形成。

第二种情况， $\varepsilon > \varepsilon_2$ 的电子，由于 $A > B$ ，将在电场作用下被加速而增加能量直至 $\varepsilon = W_n$ 时，产生碰撞电离并导致击穿。处于 $\varepsilon < W_n$ 状态的电子，存在时间长，在经过较长的自由行程后，积累了足够大的能量，能打出多个电子，易形成电子崩，使电强度破坏达到击穿，因此只要能量 $\varepsilon$ 稍小于 $W_n$ 的电子被加速，就能导致击穿。弗洛里赫据此提出的击穿判据为：

$$A(F_F, W_n) = B(T_0, W_n) \quad (7-64)$$

这一击穿判据称为高能判据， $E_F$ 被称为弗洛里赫场强。由图中可以看出， $E_H > E_F$ 。

表7—6列出了应用希伯尔击穿判据和弗洛里赫击穿判据对一些碱卤晶体击穿场强的计算结果。

由表可见，希伯尔场强较实验值偏高，而弗洛里赫场强则较实验值偏低，这是与那两个理论所依据的物理前提相符的，前者充分而不必要，欲加速几乎全部的电子，所需电场强度自然要高；后者必要而不充分，计算出的电场强度自然偏低。

应用希伯尔理论和弗洛赫理论，可以成功地解释固体电介质

表 7—6 一些碱卤晶体击穿场强的计算值  
与实验值(单位:兆伏/厘米)

晶 体 击穿场强	NaCl	KCl	RbCl	KBr
$E_H$	1.57	1.20	1.12	0.85
$E_F$	1.07	0.66	0.48	0.56
$E_{\text{实}}$	1.50	1.00	0.83	0.70

在低温范围的击穿场强与温度的关系, 以及掺杂晶体的击穿场强与温度的关系。图7—36a, 36b, 36c和图7—37分别给出了NaCl单晶、白云母、高分子材料以及含杂(AgCl)的NaCl的击穿场强与温度的关系。

由图可见, 在低温范围内, 固体介质的击穿场强 $E_b$ 随温度t的升高而增大。根据上述理论, 可解释为: 随着温度升高, 电子与晶格碰撞变得愈益频繁, 电子的平均自由程也就愈短, 平均自由程时间(或松弛时间)则愈短, 如果将式(7—58)代入弗洛里赫击穿判据——式(7—64), 便有

$$E_b = \sqrt{\left(\frac{m^* B}{e^2 \tau}\right)} \quad \mathcal{E} = W_n \quad (7-65)$$

按照此式, 介质击穿场强应增大。

对于含杂晶体, 由于杂质掺入, 将引起晶体点阵的畸变, 使晶格周期势场混乱, 其结果是使电子与晶格的碰撞机会增多, 同样可由式(7—65)推论,  $E_b$ 应增高。

当导电电子密度比较高时, 电子间的相互作用将不能忽视, 此时应由单电子近似处理转为集合电子近似处理, 推导与计算过程更加复杂, 这里仅给出一些结论。

当电子间的相互作用不能忽略时, 导带电子受电场加速能量

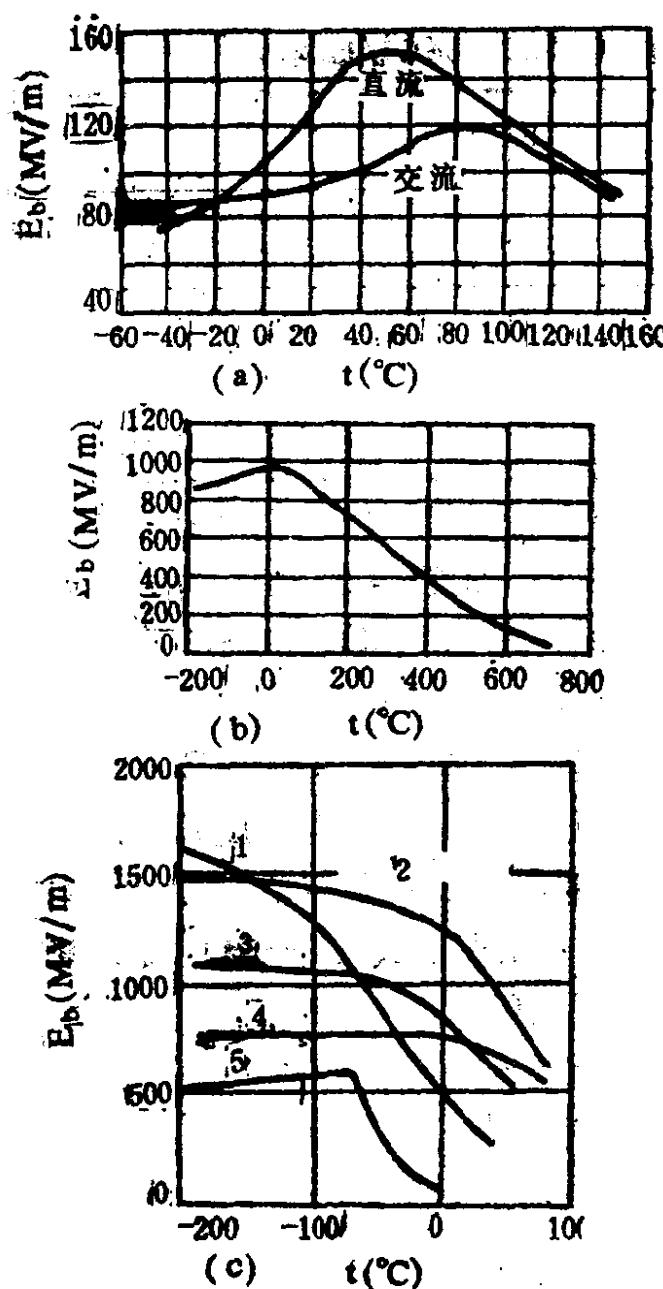


图 7-36 几种固体电介质的击穿场强与温度的关系

a—NaCl单晶； b—白云母；  
c—高分子材料（1—聚乙烯醇；  
2—聚甲基丙烯酸甲酯；3—聚氯  
乙烯；4—聚乙烯；5—聚异丁烯）

升高后，一面互相交换能量，达到一个平衡状态；一方面又与晶格波交换能量，直至达到另一个平衡状态。第一个平衡态用电子系温度  $T_e$  来描写，第二个平衡态便是电场作用下电子系与晶格波之间能量得失的平衡关系，这可以表示成下式：

$$\bar{A}(E_e, T_0, T_e) = \bar{B}(T_0, T_e) \quad (7-66)$$

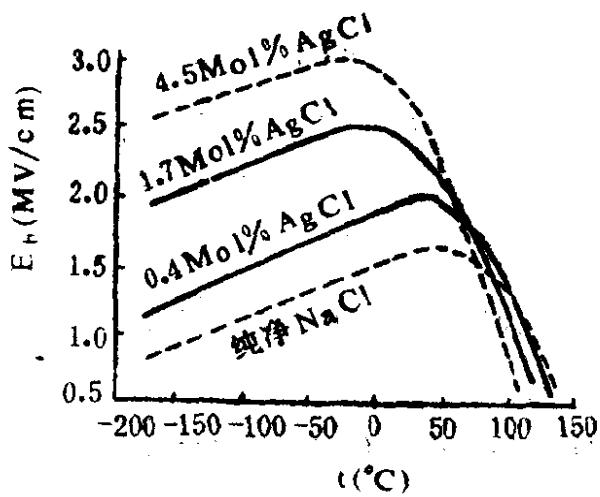


图 7-37 含杂NaCl晶体的击穿场强与温度的关系(按 Von Hippel和Lee)

式中， $\bar{A}$ 为获得能量速率的平均值； $\bar{B}$ 为损失能量速率的平均值； $T_0$ 为介质温度； $E_c$ 为临界场强(Critical field strength)。

当 $E > E_c$ ，平衡状态被破坏时，电子系温度 $T_e$ 失去稳定，电子平均地被加速到发生碰撞电离，导致介质击穿。 $E_c$ 便是集合电子近似的击穿场强。

## 二、“雪崩”电击穿理论

### 1. 碰撞电离雪崩击穿

导带中的电子由于外施电场而被加速，它与价带电子碰撞时，假定具有足够使价带电子电离的能量，这就引起了碰撞电离。在电离开始后，电子一面向阳极运动，一面发展碰撞电离形成电子崩，当这种电子崩区域的大小达到一定界限时，晶格结构被破坏，即发生了固体介质的电击穿，这种击穿又称为碰撞电离雪崩击穿。其理论又可分为：着眼于一个电子研究其雪崩发展的理论（单电子模型）与同时研究电子分布函数的雪崩倍增理论。下面仅介绍前一理论。

根据赛兹(Seitz)理论可以导出，一个电子假如由阴极出发大致发生约40次的碰撞电离，固体即可被破坏，故此理论又称之为“40繁代理论”。赛兹的计算方法如下：

设电场强度为 $10^8$ 伏/米，电子迁移率 $\mu \approx 10^{-4}$ 米<sup>2</sup>/伏·秒，这种状态下的电子相当于1微秒中运动1厘米。从阴极出发的电子一面进行着雪崩倍增，一面向阴极运动，并与此同时在垂直方向发生浓度扩散。若以D表示扩散系数，且设 $D \approx 10^{-4}$ 米<sup>2</sup>/秒，则在 $t=1$ 微秒的时间内，崩头的扩散长度约为 $r = \sqrt{2Dt} \approx 10^{-5}$ 米。近似地认为，在这个半径为r、长度为1厘米的圆柱形体积( $\pi r^2 \times 10^{-2} = \pi \times 10^{-12}$ 米<sup>3</sup>)中产生的电子都给出能量，该体积中共有原子数约为 $\pi \times 10^{-12} \times 10^{29} \approx 10^{17}$ 个，设松散每一晶格原子所需能量约为10电子伏，则松散上述小体积介质总共需要 $10^{18}$ 电子伏能量。如果电场强度是 $10^8$ 伏/米时，每个电子经过1厘米距离由电场加速获得能量约为 $10^6$ 电子伏，亦就意味着总共需要崩内有电子数 $10^{12}$ 个就足以能破坏介质晶格。

已知碰撞电离过程中，电子数是以 $2^\alpha$ 关系增加的（此理论模型与气体放电理论类似）。设经过 $\alpha$ 次碰撞，由电离产生的电子总数则为 $2^\alpha$ 个。那么，当

$$2^\alpha = 10^{12} \quad (7-67)$$

$$\alpha = 40$$

时，介质晶格就遭破坏了，这就是赛兹的结论。这理论说明，由阴极出发的初始电子，在其向阳极运动的过程中，1厘米内的电离次数达到40次，产生 $10^{12}$ 个新电子时，介质便发生击穿。赛兹的这种估计，虽然粗糙，但概念明确，因此常用这一理论来说明碰撞电离雪崩击穿。更严格的数学计算得出 $\alpha = 38$ ，说明赛兹的估计误差还是不太大的。

根据将上面所述的过程作为电场的函数推求至第 $\alpha$ 次的碰撞电离的计算，最后可以得出如下的结果：

$$\left. \begin{array}{l} \text{击穿场强 } E_b = \frac{d \exp(-H/E_b)}{\tau \mu \alpha} \\ \text{或 } E_b = \frac{H}{\ln(\frac{d}{E_b} \mu \tau \alpha)} \end{array} \right\} \quad (7-68)$$

式中,  $H = (\frac{m}{2})^{1/2} \frac{1}{e} \int_{\mathcal{E}_{av}}^{\mathcal{E}_I} \frac{d\mathcal{E}}{\sqrt{\mathcal{E} \tau(\mathcal{E})}}$ , 此处  $\mathcal{E}$  为电子能量,  $\mathcal{E}_{av}$

为平均能量,  $\mathcal{E}_I$  为电离能量;  $d$  为介质厚度;  $\mu$  为电子的迁移率;  $\alpha$  为碰撞电离系数;  $\tau$  为电子的平均碰撞时间。由此, 在给定的场强  $E_b$  下, 最小厚度可得出为

$$d \geq 2.72 H \mu \tau \alpha$$

如介质厚度减薄, 则由式 (7-68) 可知,  $E_b$  应增大。

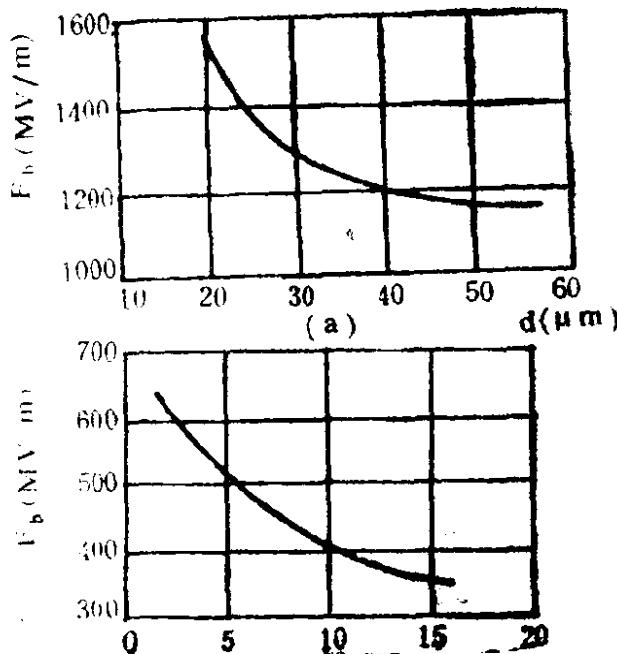


图 7-38 白云母、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜  
(a—白云母; b—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜)

赛兹实际上是以电子崩传递给介质的能量足以破坏介质晶格结构为其击穿判据的, 所得击穿场强在介质厚度很薄时, 当厚度减薄,  $E_b$  将增加, 这一点已为实验所证实。实验证实, 碱卤晶体

薄膜当厚度从 $9.7 \times 10^{-5}$ 厘米减到 $0.4 \times 10^{-5}$ 厘米,  $E_b$ 有所增加, 白云母从 $6 \times 10^{-5}$ 厘米减到 $2 \times 10^{-5}$ 厘米,  $E_b$ 急剧增加, 图7—38表示白云母和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜 $E_b$ 与 $d$ 的关系, 我们通常称当介质很薄(如微米量级)时,  $E_b$ 随厚度的进一步减薄而增加的现象为“厚度强化”效应或“薄层强化”效应。当厚度较厚时,  $E_b$ 常与 $d$ 无关, 当介质很厚时,  $E_b$ 与 $d$ 有关, 因此时介质的不均匀性出现几率较大。

## 2. 隧道击穿(又称静电电离击穿或场致发射击穿)

如强场电导理论指出的, 由于量子力学的隧道效应, 价带电子可以进入导带。基于这种观点的理论认为由于随着隧道电流的增加, 对晶格的能量注入, 使晶格温度上升, 当使晶格温度上升到临界温度 $T_c$ 时, 便导致击穿发生。

设单位时间内电子由价带进入导带的几率为 $P_{vc}$ , 根据量子力学,  $P_{vc}$ 可由下式给出:

$$P_{vc} = \frac{eEa}{h} \exp\left(-\frac{\pi^2 m^* a E_g^2}{h^2 e E}\right) \quad (7-69)$$

式中,  $a$ 为晶体的晶格常数,  $E_g$ 为禁带宽度,  $m^*$ 为电子有效质量。当这些参数代以适当的值, 及 $E$ 约为 $10^5$ 伏/厘米时, 上式中的指数项几乎等于零,  $P_{vc}$ 是很小的。如在时间 $0 \sim t_c$ 之间施加外电场 $E_c$ , 并忽略热传导来考虑晶格温度的上升, 如从 $T_0$ 上升到 $T_m$ , 在 $T_m$ 时发生击穿, 便有下述关系成立:

$$C_v(T_m - T_0) = \int_0^{t_c} j E_c dt = e \mu E_c^2 \int_0^{t_c} n(t) dt \quad (7-70)$$

式中,  $C_v$ 为比热,  $n(t)$ 为 $t$ 时刻的导电电子数。当设 $n_v$ 为价带的电子数时, 则

$$\frac{dn(t)}{dt} = P_{vc} n_v \quad (7-71)$$

如设击穿在电子到达阳极前完成，对厚度为d的试样有：

$$t_c \ll \frac{d}{\mu E_c}$$

将数值代入式(7—71)，估算出 $E_c$ 约为 $10^7$ 伏/厘米量级。

用隧道电流导致介质温升达到一定温度(临界温度 $T_c$ )作为介质隧道击穿的判据是由福兰兹(W.Z.Franz)提出的。该理论确立了隧道电流与禁带宽度有密切关系的论点，指出在禁带宽度比较小时，隧道效应就有显著作用，在较低的电场下就有很大的隧道电流。一般电介质的 $E_s$ 约在4eV以上，因而在场强低于 $10^7$ 伏/厘米时，隧道击穿的可能性不大，但不能排除介质中局部电场的集中达到引起出现较大隧道电流的可能性。

本节最后需要指出的是：在均匀电场中测定一种固体介质在不同媒质中的击穿电压的结果表明，许多材料的击穿电压，与试样处于什么样的媒质中是无关的，当然这里所指的是与介质不发生作用，不在其中引起任何变化的那些媒质。在各种形式的电压下都显示出击穿电压与媒质无关，只要击穿是在均匀电场中发生，这一事实已为若干实验所证实。

## §7-5 固体介质击穿的实验结果

作为电介质材料的重要参数，击穿场强的数值及其与诸外部因素的变化规律，决定于材料的物质组成和内部结构，并随着介质内部结构在任何因素(温度、压力、各种辐射等)的影响下所受到的变化的程度而变动。

特别有意义的事实是：工程上实际应用的介质材料，即使是单一介质的状态所处的条件也要比在实验室中消除了边缘效应之后的均匀电场要复杂得多。其次，对相当大几何尺寸的任何材料，其化学组成和物质结构都不可能是均匀的。由于电场的不均

匀性和材料的不均匀性，必然导致击穿场强的数值分散性很大，有时其最大的分散性可达到50%，因此，在许多实际情况下，不能够把严格的试测条件下得到的击穿强度作为工程上的依据，在这种情况下，常常需要参考前人对于各种材料的实验结果，以及了解实际介质材料的击穿规律。

## 一、无机电介质的击穿

在以硅氧键（— $\text{Si}-\text{O}-$ ）为主键的无机电介质材料中，有不少材料的结构是不均匀的，这种不均匀性对材料的击穿有着明显的影响，使得均匀介质电击穿的许多规律不能完全适用于这些材料。这一特点在许多场合下应当引起注意。下面列举一些实验现象：

### 1. 击穿场强与厚度的关系

超高频瓷和金红石瓷的击穿场强与厚度的关系以及硅酸盐玻璃的击穿场强与厚度的关系分别示于图7—39和图7—40。由图可见，陶瓷与玻璃的击穿场强 $E_b$ 与厚度 $d$ 有关。但按照严格的实验室条件下所得的在均匀电场下均匀介质的击穿电压与介质厚度成正比，即

$$U_b = E_b d \quad (7-72)$$

亦就是说，击穿场强 $E_b$ 是一与厚度无关的常量，只有在最难使电场均匀的脉冲电压下，实验的结果与此有一定差异，在直流电压和交流电压下，上述关系总是成立的。

### 2. 击穿场强与温度的关系

发生电击穿时，陶瓷材料的击穿场强值几乎与温度无关，如图7—41和7—42所示。当温度升高到一定程度（随材料种类而定）时，将由电击穿过渡到热击穿，此时击穿场强随温度升高而逐渐下降。各种无机电介质材料的电强度开始下降的温度约为200

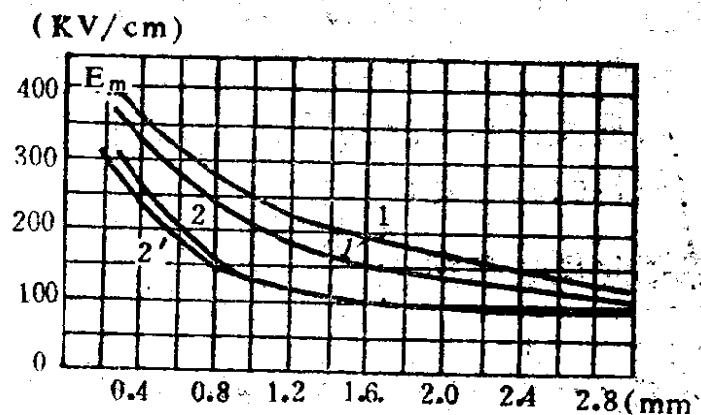


图 7-39 超高频瓷和金红石瓷的 $E_b$ 与 $d$ 的关系  
 $(f=50\text{赫})$  1和1'—超高频瓷在均匀电  
 场和非均匀电场下的 $E_b$ 值；2和2'—金  
 红石瓷在均匀电场和在非均匀电场下的 $E_b$ 值

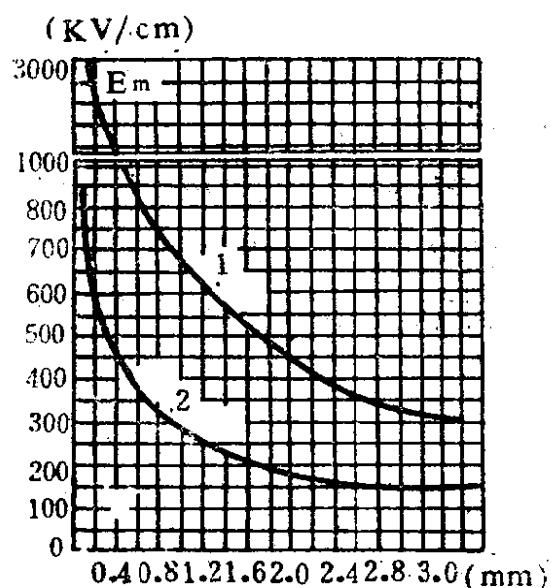


图 7-40 硅酸盐玻璃的 $E_b$ 与 $d$ 的关系  
 $(f=50\text{赫})$   
 (1—均匀电场； 2—非均匀电场)

—400℃之间，如图7—43所示。但在直流电压下情况则有不同，随着温度的升高，有些陶瓷材料的 $E_b$ 不断下降，有的可能逐渐升高，甚至有的还出现最大值，如图7—44所示。

当固体介质由晶体变成无定形时，其击穿场强与温度的关系要改变。对石英的实验结果示于图7—45，晶体石英的 $E_b$ 随温度的增高而增高，但无定形石英的 $E_b$ 则随温度的增高而降低。

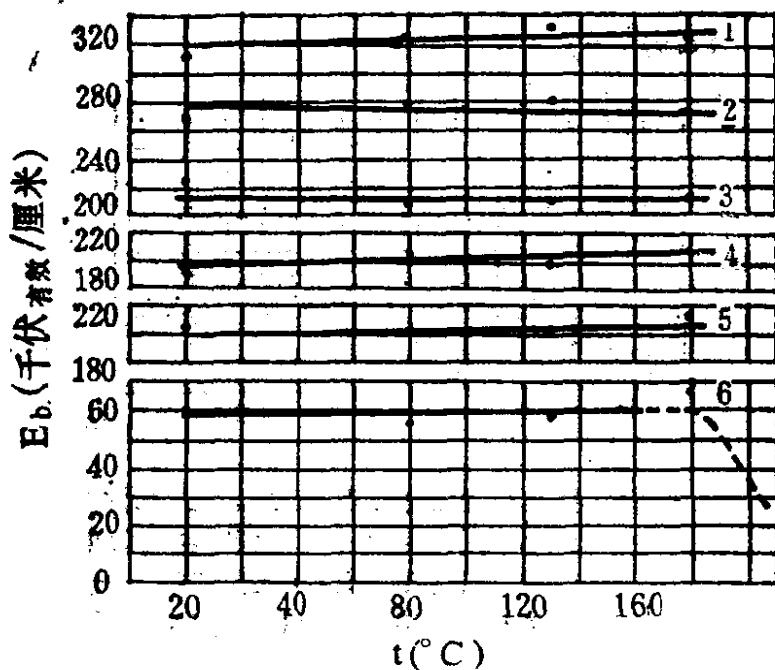


图 7-41 各种钛酸盐的  $E_b$  值与温度的关系 ( $f=50$  赫) 其组成相当:  
 1— $\text{MgTiO}_3$ ; 2— $\text{ZnTiO}_3$ ; 3— $\text{Ba} \cdot 4\text{TiO}_2$ ;  
 4— $\text{SrTiO}_3$ ; 5— $\text{CaTiO}_3$ ; 6— $\text{BaTiO}_3$

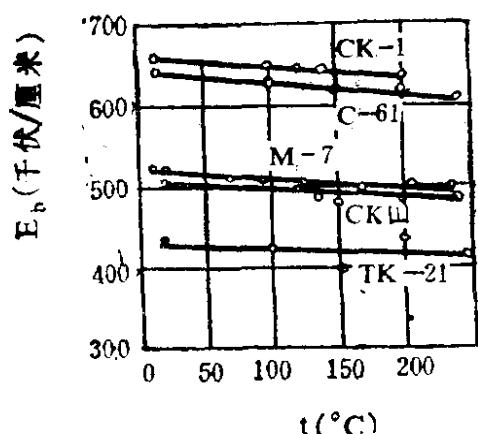


图 7-42 各种牌号的滑石瓷的击穿场强与温度的关系 ( $f=50$  赫)

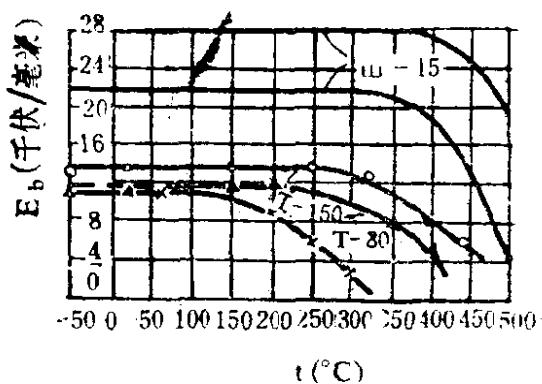


图 7-43 金红石瓷、钛酸钙瓷、尖晶石瓷的击穿场强与温度的关系

### 3. 击穿电压与频率的关系

无机电介质常应用于高频电子线路中，因此，研究介质的热击穿与频率的关系，在工程上具有实际意义。在讨论交流电场下介质损耗时已经指出，介质损耗随频率的增高而增大，因而在同

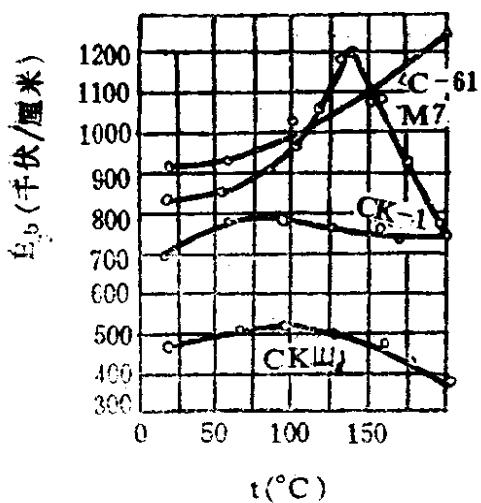


图 7-44 各种牌号的滑石瓷在直  
流电压下的击穿场强与  
温度的关系

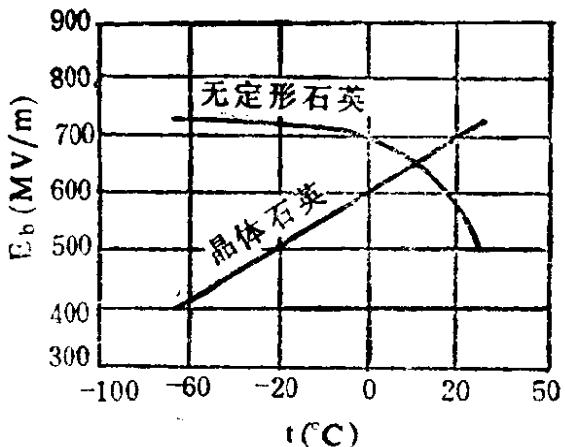


图 7-45 无定形石英及晶体石英  
在直流下的  $E_b$  与温度  
的关系

一外加电压作用下，介质的加热也增大，因此在高频下应用的介质材料，两种击穿形式中特别容易发生热击穿。高频时固体介质的击穿电压比工频时低得多，例如，在良好的冷却条件下，0.1 毫米厚的玻璃若加上20千伏（有效值）的电压才能击穿，而转到高频时，击穿电压几乎降低到1/10。

当试样的形状大小和周围环境完全不变时，热击穿场强决定于

$$E_b = \frac{A}{\sqrt{\omega \epsilon \operatorname{tg} \delta}} = \frac{A}{\sqrt{2\pi f \epsilon \operatorname{tg} \delta}} \quad (7-73)$$

式中， $\omega$  是频率 ( $\omega = 2\pi f$ )； $A$  为决定于试样形状和散热条件的常数。

如果在所研究的频率范围内  $\epsilon \cdot \operatorname{tg} \delta$  维持不变，则材料的  $E_b$  值仅与  $\sqrt{f}$  成正比，图7-46示出两种钛酸盐的  $E_b$  与  $f$  的关系，由图可见，当频率超过 1 兆赫时，根据热平衡的概念所得出的击穿场强与频率的关系和实验结果比较接近。但当频率低于 1 兆赫时，计算值与实验值之间存在一定分歧，可能是由于此时并非“纯热

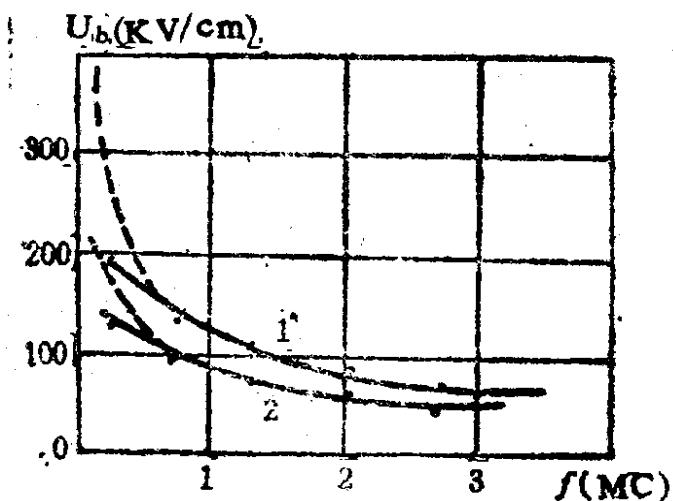


图 7-46 热击穿场强与频率的关系  
1—钛酸锌；2—钛酸锶 虚线—计算值；实线—实验值

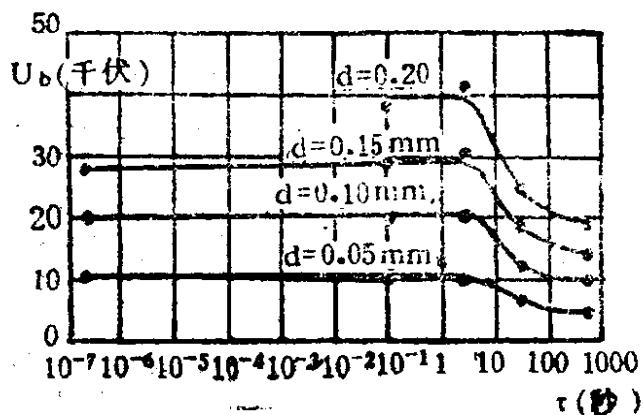


图 7-47 均匀电场中不同厚度的玻璃的击穿电压与时延的关系(按照伐耳杰尔和英盖)

击穿”机理。

#### 4. 击穿电压与时延的关系

这种关系是在研究均匀电场中用脉冲击穿固体介质而取得的。图7-47示出不同厚度的玻璃的击穿场强 $E_b$ 与时延 $\tau$ 的关系。从图中可以看出，当厚度是0.05—0.02毫米，而时间从 $2 \times 10^{-7}$ 秒直到几秒时，一定厚度的玻璃的击穿电压保持不变，当时间在10秒以上时所显出的击穿电压与时延的关系，是由于在这样的时间下击穿不再是电的而是热击穿了。相似的关系在其它材料中也有发现。

## 5. 击穿电压的放射线效应

若用X射线照射离子型晶体，则晶体会被染上颜色，同时体积会发生膨胀，这是由于在晶体内产生了晶格缺陷或是产生了电子、空穴陷阱，从而形成了着色中心（Color center）的缘故。图7—48表示的是未用X射线照射和用X射线照射了三个小时后的NaC的击穿场强的温度特性，由图可见，在击穿场强最大值附近，X射线照射效应应最为明显，而在高温区和低温区几乎没有影响。

## 二、有机电介质的击穿

电容器用有机介质材料种类繁多，但一般说来，它们都是含碳的共价键化合物，其中大部分又都是聚合物。聚合物的性质与其组分子大小、形状和化学结构以及分子的分布情况密切有

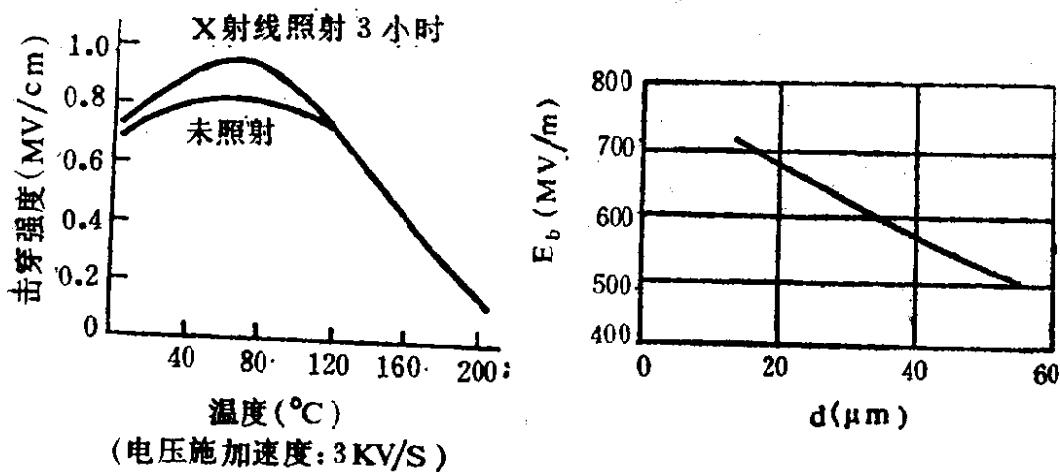


图 7-48 NaC 的 X 射线照射效应    图 7-49 聚乙烯的击穿场强与厚度的关系  
关，当分子量足够高时，同一种聚合物的结构和性质虽然基本上是相同的，但是由于分子大小和分子结构等的不均一性对聚合物性质的影响比较大，实际所得到的有关击穿场强的数值的分散性也是很大的。实验发现，当固体结构的微观不完整性增大时，介质的击穿强度升高。如聚合物材料的击穿场强一般就比晶体材料高，极性聚合物的击穿场强比非极性高，表7—7列出各种固体介

质击穿场强的大小。不过，材料的宏观不均匀性增大，将使材料的击穿场强明显下降。

表7—7 各种固体电介质击穿场强（常温下）比较

固体介质名称	直流下击穿场强 (MV/m)
离子晶体 { NaCl KBr}	150 80
石英SiO <sub>2</sub> { 水晶 石英玻璃}	540 670
云母 { 天然白云母 人造云母}	1000~1500 600
玻璃	170~600
有机高分子聚合物 { 聚乙烯 聚氯乙烯 聚乙烯醇}	650~730 1150 1540

### 1. 击穿场强与厚度的关系

聚乙烯的击穿场强与厚度的关系如图7—49所示。

图示结果表明，当厚度极薄时，介质的击穿场强随厚度减小而上升，这就是前面曾提到过的“薄层强化”效应，不过，这种效应一般是在消除边缘效应之后于低温范围内出现的，而在高温区，一般击穿场强随厚度增大而降低。

如果介质厚度不是很薄（是毫米级而不是微米级）时，在均匀电场中和非均匀电场中试验，有机电介质的击穿电压与介质厚度一般是成正比的，亦即击穿场强为一定值，如图7—50所示的酚醛纸在加压二甲苯中的击穿场强与厚度的关系就是如此。采用加压是为了减弱边缘放电。

### 2. 击穿场强与温度的关系

均匀电场中，固体电介质击穿场强随温度的变化普遍存在两

个温区：

$$(1) \text{ 低温区 } \frac{\partial E_b}{\partial T} > 0 ,$$

$$(2) \text{ 高温区 } \frac{\partial E_b}{\partial T} < 0 .$$

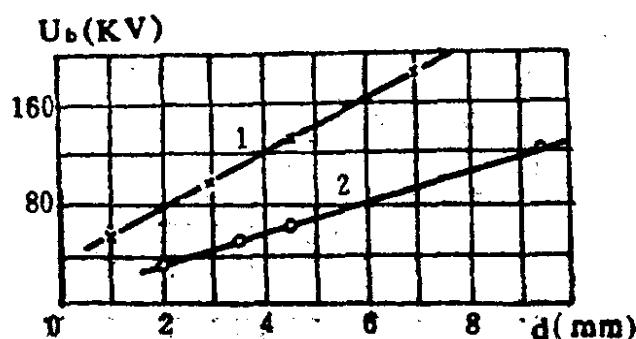


图 7-50 不均匀电场下在加压二甲苯中瓷  
(1) 及酚醛纸 (2) 的击穿场强与厚度的关系

非晶态高分子材料（聚异丁烯、聚乙烯等）以及离子晶体、分子晶体等都得到了上述描写的规律，即：在高温区， $E_b$ 随温度的升高而下降，而在低温区， $E_b$ 或为定值，或随温度升高而增大。几种高分子材料的击穿场强与温度的关系如图7—36c所示，为了比较，图7—36b给出了白云母的击穿场强与温度关系的实验结果。

由图7—36c可以看出，高分子材料的绝缘击穿特点可以归纳为：①高分子物质的 $E_b$ 在室温附近，其值约在1—7兆伏/厘米，这比离子晶体的0.5—2兆伏/厘米要大。② $E_b$ 的最大值多数情况下出现在低温侧，同时极性高分子材料的 $E_b$ 比非极性高分子材料要大。③在所见高分子材料中，要以在侧链上有强极性基(OH)的聚乙烯醇的 $E_b$ 最高，在温度为-200℃时，其 $E_b$ 值为15兆伏/厘米。④在软化点附近，热塑性高分子材料的 $E_b$ 值剧烈下降。

### 3. 击穿场强与电压作用时间的关系

电压长期作用时，固体介质的击穿场强随电压作用时间的延长而降低，这种现象在介质理论中称之为老化现象，在有机介质中，这种老化现象尤为明显，如图7—51所示。研究老化现象具有十分重要的实际意义，将在下一节专题论述。

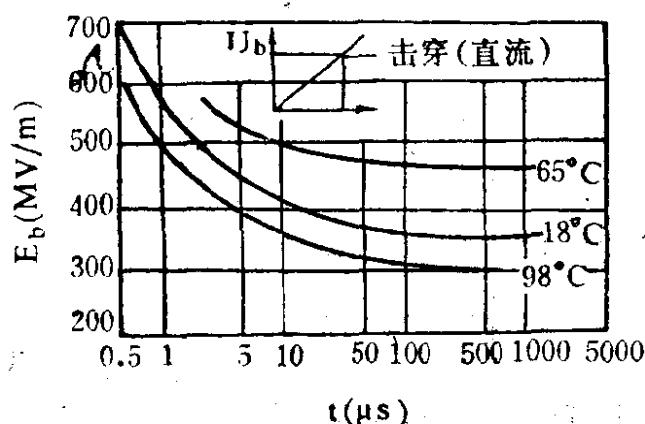


图 7-51 低压聚乙烯击穿场强与电压作用时间的关系

### 4. 击穿电压的放射线效应

如果用高能放射线来照射高分子物质，则会有分子结构断裂和分子之间产生交联两种情况发生，聚乙烯就属于交联型的高分子。图7—52表示高分子材料在高温范围内的击穿和放射线交联效应。由图可以看出，用放射线照射过的交联聚乙烯的高温绝缘

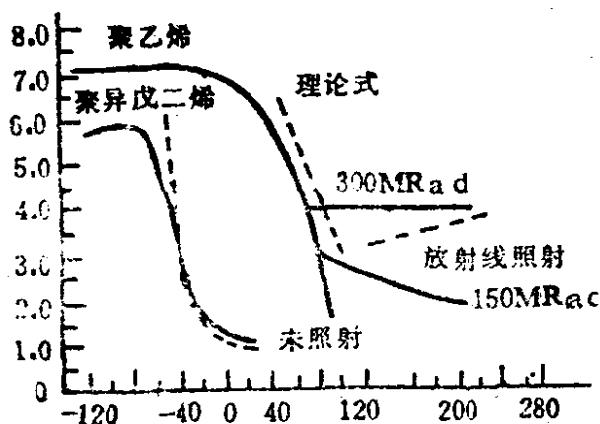


图 7-52 高分子材料在高温范围内的击穿和放射线交联效应

击穿强度要比未经照射的聚乙烯有所提高，图中虚线是根据聚合物介质的电一机械击穿理论（认为当介质的弹性模量很小时，压缩变形可能很大，使介质厚度明显减薄，电压不变，电场强度增大，挤压作用更强，介质最后失去机械强度和电强度而击穿）计算得到的理论曲线。

## §7-6 因局部放电引起的固体介质击穿

在工程上要制取一种连续均匀的固体介质材料，往往是十分困难的，通常遇到的情况是固体介质中含有气隙，其中含有气体。气隙的大小和形状可能是各式各样的，但比较常见的是以下两种形式的气隙：

- (1) 电极与介质层之间留有气隙（图7—53a）；
- (2) 介质内部存在气隙或气泡（见图7—53b）。

在外施电压作用下，当击穿场强较低的气体（气隙或气泡）

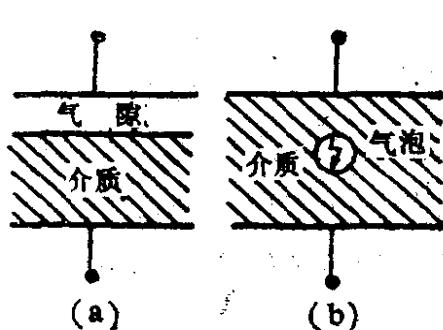


图 7-53 局部放电的主要形式

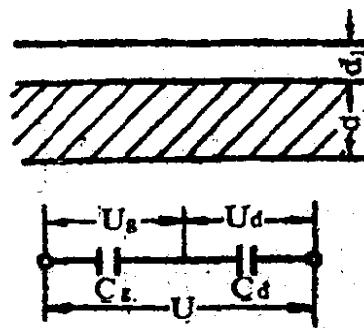


图 7-54 内部含气隙的固体介质中局部放电的等值电路

中的局部电场强度达到气体的击穿场强时，这部分气体开始放电，使介质发生不贯穿电极的局部击穿，这种现象常被称为放电击穿 (discharge breakdown)。

电极与介质层之间留有气隙的情况可按双层介质处理。对于内部含有气隙的情况，一般用串联等值电路分析，在介质损耗

$\operatorname{tg}\delta$ 不很大时，交变电场中的等值电路如图7—54所示。

现在分析导致局部放电时外施电压的大小。

设介质厚度为 $d$ ，气隙厚度为 $d_1$ 。气隙的电容量为 $C_g = \frac{s\epsilon_0}{d_1}$ ，

与气隙相串联的介质的电容量为 $C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r s}{(d - d_1)}$ 。此时我们假设气隙中气体的相对介电常数 $\epsilon_r$ 近似等于1，介质的相对介电常数为 $\epsilon_r$ 。 $C_b$ 为除 $C_g$ 、 $C_d$ 外其余介质的电容量。

按分压原理有

$$U_g = \frac{C_d}{C_g + C_d} U_b \quad (7-74)$$

即

$$U_g = \frac{U_b}{1 + \frac{1}{\epsilon_r} \left( \frac{d}{d_1} - 1 \right)} \quad (7-75)$$

如设 $E_g$ 为气体的击穿场强，则 $U_g = E_g d_1$ ，此时应有

$$U_b = E_g d_1 \left\{ 1 + \frac{1}{\epsilon_r} \left( \frac{d}{d_1} - 1 \right) \right\} \quad (7-76)$$

如果在外施电压达到上述数值时，介质内部的气隙便开始放电，换句话说，当外施电压 $U_b$ 从零开始增大时，加在气隙上的电压亦随之增大，直到外施电压达到由式(7-76)所决定的大小时，气隙中的气体便开始放电。

局部放电是介质使用中导致电老化的主要根源。由于局部放电发生热的作用，粒子轰击作用以及由于激励分子或离子所引起的化学作用，在这些因素的长期作用下，将导致固体介质击穿。实验结果表明，象聚乙烯、聚四氟乙烯、聚碳酸酯和聚脂等这样一些薄膜，本来都具有很高的击穿强度，但是由于它们耐局部放电的性能比较差，在较长的局部放电（电晕）作用下，它们的耐

电强度将剧烈降低。图7—55示出几种介质在电晕作用下的寿命曲线。该曲线是用直径为 $6.35 \times 10^{-3}$ 米的电极加在介质试样上，并置于空气中当电极边缘强烈放电时的实测结果。

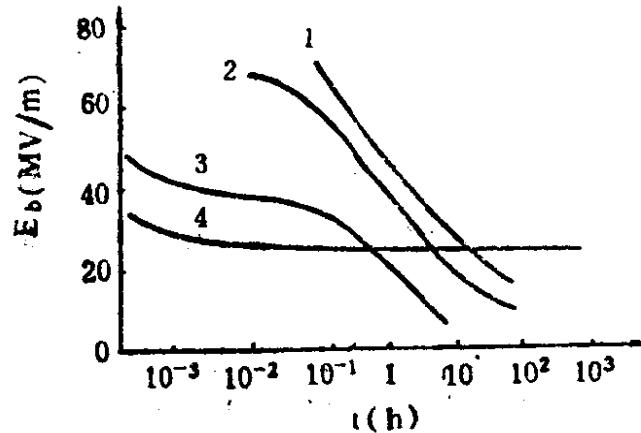


图 7-55 电晕作用下几种介质的击穿场强与电压作用时间的关系

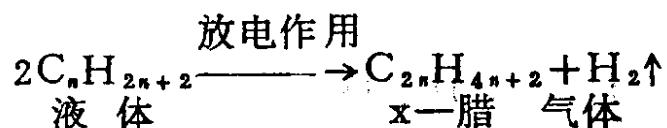
1—聚乙烯；2—聚四氟乙烯；3—漆；4—硅树脂粘合云母玻璃布

应用固体介质的元器件或部件，其寿命常常并不决定于介质短时击穿场强（一般都很高），而主要决定于局部放电，因此，这些元器件或部件的工作电压将受到限制，由此可见，局部放电的问题，在实际工程应用上是不容忽视的。

局部放电对介质击穿强度的影响分析：

### 1. 电的作用或带电粒子的轰击作用

气隙中气体放电能产生大量的带电粒子，在这些粒子的轰击下，对于液体介质如甲烷族饱和烃类矿物油，则析出气体同时产生固体x—腊：



对于固体介质，则促使介质老化。由于在电场作用下被加速的电子的轰击作用，能使高分子固体介质的分子主键断裂而分解为低分子，同时又使介质温度升高发生热离解外，还在介质表面形成凹坑且不断加深，形成局部穿孔而最后导致介质击穿。



降低气隙中电场的措施以减少老化对介质材料的影响。如果能研制出用以提高耐放电性的添加剂，无疑将是对防止老化的重要贡献。