

非德拜型介电弛豫^{*}

王卫林, 沈 韩, 陈 敏
(中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘 要: 钛酸锶钡的超低频介电谱在复介电常数平面上给出一段圆弧, 满足非德拜型弛豫的经验公式。但当频率高于 5 Hz 时, 复介电常数的实验点显著偏离圆弧, 组成一段直线。表明慢极化效应对低频至射频的介电测量有不容忽视的影响。

关键词: 德拜弛豫; 介电谱; 钛酸锶钡

中图分类号: O482.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0029-03

20 世纪 80 年代以前, 介电谱研究倾向于由低频段向微波和亚毫米波段发展。因为在 1912 年德拜提出了他的介电弛豫理论后, 物理学家几乎立即就觉察到若在各种频段的介电弛豫都是德拜型的, 将得到非常荒唐的推论; 即认为水对可见光应是完全不透明的^[1]。许多学者经过大半个世纪的研究, 才确认各种物质在广阔频段的复介电常数一般地都不是德拜型的。但技术应用研究方面至今仍常局限于对德拜弛豫的认识。近年来由于聚合物和电子陶瓷材料的研究, 又引起了介电谱向超低频段发展的兴趣^[2]。目前, 宣称可达 μHz 量级的仪器已出现商品。在介电频谱的低端是否会出现象高端那样的复杂问题, 很值得研究。无论如何, 从 μHz 到微波段宽达 18 个数量级的介电频谱中, 要用同一种机理同一个公式来解释实验结果并非一定是明智的。作者成功地对钛酸锶钡系列陶瓷的复介电常数作了测量。发现此类材料在超低频段都可用非德拜型介电弛豫公式^[3]来描述。

1 实验结果

用计算机控制 16 位 D/A 转换器可产生低至 0.000 1 Hz 的纯正弦电压。将它加于样品并记录通过样品的电流波形幅值和位相, 就可计算出样品的电容和损耗角; 从而得到样品的复介电常数 $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ 。样品为 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 陶瓷 (BST), 烧银电极面积 986 mm^2 , 极间距 0.461 mm。在 30 和 60 $^{\circ}\text{C}$ 的测量结果分别示于图 1 和图 2。

图 1 和图 2 表明, 当频率不高于 0.1 Hz 时, 测点在 (ϵ', ϵ'') 复平面上组成一段圆弧; 但当频率不低于 5 Hz 时, 测点组成一段直线。一些电子陶瓷在 5 Hz $\sim$ 1 MHz 范围的 Cole-Cole 图表现为一段直线

的情况并不少见^[4]。在 高分子聚合物中也会出现类似情况^[5]。但在超低频段的 Cole-Cole 图表现为一段圆弧的情况未见报导。

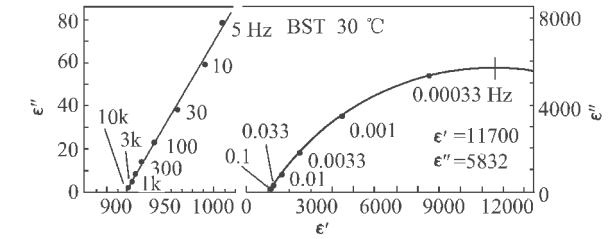


图 1 BST 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 Cole-Cole 图
Fig. 1 Cole-Cole plot of BST at 30 $^{\circ}\text{C}$

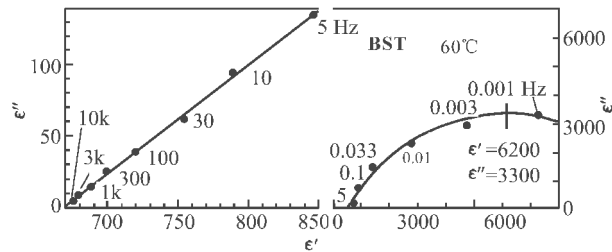


图 2 BST 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的 Cole-Cole 图
Fig. 2 Cole-Cole plot of BST at 60 $^{\circ}\text{C}$

2 介电弛豫经验公式

1941 年, Cole 等在 20 Hz 至微波频段分析了许多液态和固态电介质复介电常数的大量测量结果, 归纳出含介质电容器可用图 3 (a) 的无源等效电路来描述; 其中^[3]

$$\begin{cases} \epsilon_h C_0 = C_h & \epsilon_s C_0 = C_s \\ Z = \frac{\tau(i\omega\tau)^{-\alpha}}{C_s - C_h} & 0 \leq \alpha < 1 \end{cases} \quad (1)$$

由此可得出介质的复介电常数并将其实部和虚部分开^[3]

^{*} 收稿日期: 2001-09-19
基金项目: 广东省“十五”重大科技专项资助项目 (C11102)
作者简介: 王卫林 (1965—), 男, 江西宜春学院讲师, 在职硕士生; 通讯联系人: 陈敏; E-mail: stdp11@zsu.edu.cn
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\begin{cases} \epsilon - \epsilon_h = \frac{\epsilon_s - \epsilon_h}{[1 + (i\omega\tau)^{-\alpha}]} \\ \epsilon' - \epsilon_h = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_h)[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}]}{1 + 2(\omega\tau)^{-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2) \\ \epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_h)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \end{cases}$$

C_0 是介质为真空时的电容量。他们还证明了物质的电位移 D 视为对外电场 E 的作用的响应时, 可用复介电常数 ϵ 来描述为 $D = \epsilon\epsilon_0 E$ 的必要条件, 式 (2) 是满足的; ϵ_0 为真空的介电常数。这个必要条件就是著名的 Kramers Kronig (K K) 关系, 即

$$\begin{cases} \epsilon'(\omega) - \epsilon_h = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''(v) v dv}{v^2 - \omega^2} \\ \epsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{[\epsilon'(v) - \epsilon_h] \omega dv}{v^2 - \omega^2} \quad (3) \end{cases}$$

在承认马尔可夫过程的因果律正确条件下, 由复变函数的一般原理就可严格证明式 (3) 正确; 而不必涉及体系的物理细节。因此, 定义频域复物性参数的正确性, 可用 K K 关系来判断。

图 3 (b) 示出式 (1 和 2) 所决定的 ϵ'' 和 ϵ' 的关系组成复 ϵ 平面上的一段圆弧; α 表征圆弧的一个半径与 ϵ' 轴的夹角。当 $\alpha=0$ 时, 图 3 (a, b) 和式 (1)–(3) 给出了典型的德拜弛豫。

图 1 和图 2 的实验结果的第一个重要意义在于证明了在不高于 0.1 Hz 的超低频范围, 经验公式 (1) 和 (2) 仍然正确。由图 1 的圆弧给出 BST 在 30 °C 时有

$$\epsilon_h = 1\,000, \epsilon_s = 22\,400, \omega\tau = 32.82 \quad (4)$$

由图 2 的圆弧给出 BST 在 60 °C 时有

$$\epsilon_h = 600, \epsilon_s = 11\,800, \omega\tau = 28.97^\circ \quad (5)$$

粗心地看, 可能会误解为图 1 和图 2 的高频部分 (ϵ' , ϵ'') 直线无非是圆弧在 ϵ_h 点近旁的很小一段曲线近似地表现成了直线。仔细分析给出大不相同的实验结果。由式 (4 和 5) 给出 30 °C 和 60 °C 时圆弧在 ϵ_h 点上的切线角分别为 57.18° 和 61.03°。而图 1 和图 2 的高频段直线与 ϵ' 轴的夹角 $\tan^{-1} \frac{d\epsilon''}{d\epsilon'}$ 却分别为 41.42° 和 37.57°。实验无论如何不会产生如此之大的误差 (一般最大不超过 ±3%)。

将 $10^{-4} \sim 10^5$ Hz 覆盖 9 个数量级的频域测量数据作全面的分析和拟合发现, 经验公式 (1) 和 (2) 在 ϵ_h 点近旁是不正确的。图 3 (c) 定性地说明了实验和公式的差别; 黑线是公式在 ϵ_h 近旁给出的一小段圆弧, 短划线是图 1 的实验结果, 点线是图 2 的测量结果。具体的数据分析将另文讨论。这里要强调的是, 给出圆弧的公式满足 K K 关系, 图 3 (c)

的测量结果偏离了圆弧就不再一定满足 K K 关系。表明这时的复介电常数的意义有待作进一步研究。不幸的是这种偏离恰好落在 10 Hz ~ 1 MHz 范围, 在此频段指出对复介电常数的意义的怀疑是绝大多数学者难以接受的。

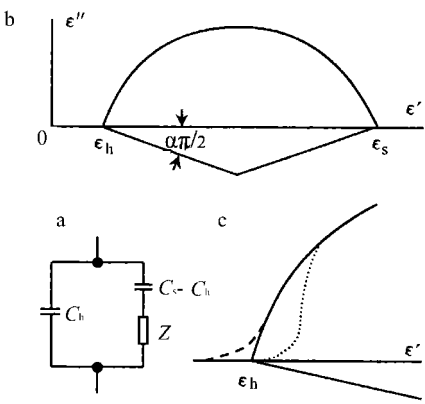


图 3 Cole-Cole 图的等效电路
Fig. 3 Equivalent circuit of Cole-Cole plot

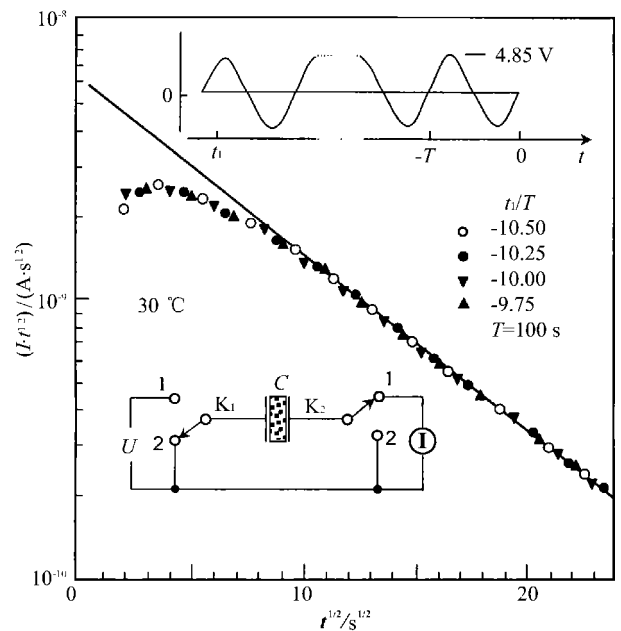


图 4 慢效应在正弦电路中的剩余电荷
Fig. 4 The residual charge of slow effect in sinusoidal circuit

时域方法指出^[4], 介质中存在两种极化效应: 快效应和慢效应, 分别用快介电常数 ϵ_H 和慢介电常数 ϵ_L 描述。根据 $Q = CU$ 定义的含介质的电容 $C = C_H + C_L$ 被分成两个部分; $C_H = \epsilon_H \epsilon_0 C_0$, $C_L = \epsilon_L \epsilon_0 C_0$ 。 C_H 遵从图 3 (a) 之类的无源电路的熟知的电路方程。 C_L 的行为却不遵从普通的 RLC 电路方程。在实验所用样品中 ϵ_L 比 ϵ_H 大得多^[4], 这时再用电路方程定义复介电常数就不一定正确了。尽管图 1 和图 2 也可按常规公式测出一个复 ϵ , 但它有别于常规的意义; 例如, ϵ'' 不一定表征着损耗。

而用电压 U 充入的电荷也不再一定等于 $\epsilon' \epsilon_0 C_0 U_0$ 。只有在慢 ϵ_L 比 ϵ_H 小得多的情况下，复介电常数才能有确切的桐常的定义。

3 剩余电荷

图 4 套图的电路说明了通常测量复介电常数的方法。在时间 t_1 令开关 K_1 接 1，将外电压 $U = U_m \sin(2\pi t/T)$ 加于样品，经若干个周期 T 以后可以观察到稳定的正弦式的电流 I 。复 ϵ 是根样品的阻抗计算的。若在时间 $t=0$ 同时令 K_1 和 K_2 接 2，除去外电压并令电容 C 短路放电约 2 s。若 RC 电路方程正确（此时 $R \approx 0$ ），则此后 C 不应再有电荷放出。但对于 BST 样品，在 $t > 2$ s 时令 K_2 改接 1，还可观察到显著的电流。这是慢 C_L 所产生的，短路放电只能使快 C_H 中的电荷释放完毕。 C_L 中的电荷按慢极化自由弛豫规律^[4]

$$Q(t) = Q_{\text{exp}}(-\sqrt{t/\tau}), t > 0 \tag{6}$$

衰减。称 Q_r 为剩余电荷， τ 决定于介质的内部结构而与外电路参数（例如微电流计的电阻）关系很小。由 $I = -dQ/dt$ 可以得到

$$I\sqrt{t} = (Q_r/2\sqrt{\tau})\exp(-\sqrt{t/\tau}) \tag{7}$$

图 4 的实验点在 t 不太小时组成一直线，这是式 (6) 和式 (7) 所决定的，因此可得 $Q_r = 87.1 \text{ nC}$ ， $\tau = 43.6 \text{ s}$ 。实验中 $U_m = 4.85 \text{ V}$ ，如此之大的 Q_r 在正弦电路原理中并未考虑其贡献。根据这样的原理来定义电路的阻抗从而计算复 ϵ 的方法完全失去了意义。

4 结论和讨论

由于电子技术的近代发展，应用上已习惯于用

正弦讯号来研究电介质以定义一个复 ϵ 。（ ϵ' ， ϵ'' ）随角频率 ω 的变化关系称为频域介电谱。介电谱是研究物质结构的重要科学方法。但是，科学的发展不应受技术应用习惯的限制。在近年出现的许多电介质材料中，往往存在显著的甚至比快效应大得多的慢极化效应；这时，频域复 ϵ 的概念不够精确，必须改用时域的研究方法。其实早在 20 世纪 60 年代的精密电子技术应用中，就已发现许多含介质的电容器并不完全遵从熟知的 RLC 电路方程。在方程所确定的电流之外，还存在无法解释的奇怪的附加电流；技术上曾称之为吸收电流^[6]。在交流电路中和剩余电荷 Q_r 有关的电流，例如式 (7) 的 I ，就是吸收电流。

参考文献:

[1] McCONNELL J. Rotational brownian motion and dielectric theory[M] . London: Academic Press, 1980.
[2] MIYAIRI K. Low frequency dielectric response of polyethylene terephthalate (PET) films[J] . J Phys D: Appl Phys, 1986, 19: 1973—1980.
[3] COLE K S, COLE R H. Dispersion and absorption in dielectrics[J] . J Chem Phys, 1941, 9(4): 341—351.
[4] 李景德, 陈敏, 方传代, 等. 极性相变的介电谱研究[J] . 物理学报, 1999, 48(4): 721—728.
[5] KOHLER W, ROUGLAS D R, WILLAND C S, et al. Dielectric relaxation study of some novel polymers for nonlinear optics[J] . Macromolecules, 1991, 24: 4589—4599.
[6] 李小玲, 周镇宏, 邓颖宇, 等. 电容器介质吸收电流的测量和表征[J] . 无机材料学报, 1996, 11(2): 337—342.

Non-Debye Dielectric Relaxation

WANG Wei lin, SHEN Han, CHEN Min

(Department of Physics, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Dielectric spectrum of (Ba_{0.5}Sm_{0.5}) TiO₃ ceramics in ultra low frequencies shows a segment of arc in complex dielectric constant plane, and consists with the empirical formula of non Debye relaxation. But at frequencies higher than 5 Hz, the complex dielectric constants is a straight line instead of the arc. It shows that the influence of slow polarization effect on the dielectric measurement can not be neglected in the range from low frequency to radio frequency.

Key words: Debye relaxation; dielectric spectrum; BST