中山大学学报 (自然科学版)
第 35卷　第 4期　1996年　7月
ACTA　SCIENTIARUM　NATURALIUM　UNIVERSITATIS　SUNYATSENI
Vol. 35　No. 4　Jul.　1996

慢极化弛豫理论*

李景德　周镇宏　曹万强
(中山大学物理学系,广州 510275)

摘　要　提出了凝聚态电介质中的空间电荷扩散模型,用来解释慢极化效应. 对自由弛豫过程中的扩散方程,用分离变数方法求出了精确的级数解. 当时间 t 甚小于响应时间 τ 时,精确解给出的衰减函数为 $\exp(-\sqrt{t/\tau})$,与经验公式一致. 但当 t 较大时精确的衰减函数过渡到指数形式,近似的理论衰减函数可表示为 $\exp(-\sqrt{t/\tau+\alpha t^2/\tau^2})$;当 $t<2.5\tau$ 时它的近似程度很好. 理论给出 $\alpha=3.61352$. 在室温下对石蜡作了仔细测量,结果和理论完全一致. 当 $t\geqslant 2.5\tau$ 时,衰减函数已减小至不超过 0.67%;测量讯号微弱到超出一般仪器的精度范围而不必再计及.

关键词　慢极化效应,介电弛豫,扩散方程,石蜡
分类号　O 482.4

1　电荷扩散模型

由平衡态热力学定义的静态介电常数 ε_s 可用直流方法测出. 通常用频率为 ω 的讯号测量介电常数 $\varepsilon_h(\omega)$;并认为 ω 很小,例如 1 kHz 时 ε_h 便趋向于 ε_s. 但近代实验发现无论频率多么低总有 $\varepsilon_0=\varepsilon_s-\varepsilon_h>0$;甚至经常出现 $\varepsilon_0>\varepsilon_h$. 称 ε_h 为快响应介电常数,ε_0 为慢响应介电常数. 因而介质的极化强度也可分为快响应和慢响应两部份,记为 $P_s=P_h+P_0$. 慢极化 P_0 在固体和液体中都能观察到,它可以比快极化 P_h 还大[1]. 研究 P_0 的建立过程和衰减规律可得到许多关于物质结构的微观运动信息,特别是非完全理想晶态结构的凝聚电介质.

慢极化响应可解释为凝聚电介质中空间电荷的贡献;特殊情况下局域电偶极矩可能出现的慢响应,也可等效地看成空间电荷的贡献. 图 1(a)画出了两电极间厚为 l 的电介质. 两种方向的斜线代表正负两种空间电荷的分布. 在热平衡态下分布是均匀的,并且两种电荷的密度相等,体系表现为电中性的非极化状态;在外加恒定电场 E 的作用下介质中的正负空间电荷达到新的热平衡分布,参见图 1(b). 设弱场下慢极化为均匀,电极与介质无电荷交换. 外场使单位面积上有 N_0 个负电荷 e 离开负极相邻的介质表面,故负电荷体密度增加了 $n_0=N_0/l$. 这个表面因少了负电荷而呈现 N_0 个正电荷;同时,负电极上出现 N_0 个负的中和电荷. 介质的慢极化强度

$$P_0=eN_0=en_0l \tag{1}$$

* 国家自然科学基金和中山大学科学基金资助项目
收稿日期: 1995-07-28　　李景德,男,64岁,教授

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://w

对正电极附近的情况可作类似讨论．图 1没有画出介质的快极化部份．介质极化后,在时间 $t=0$除去外场并将两电极短路,则快极化部份迅速消失,外场 $E=0$,参见图 1(c)．于是体系出现非热平衡负空间电荷初始态分布,

图 1 空间电荷的极化

Fig. 1 Polarization of space charges

$$t=0\text{时} \qquad n(x,t)=n_0, \quad N(t)=N_0 \tag{2}$$

经足够长时间后,非平衡态空间电荷分布在无外场时只能通过自由扩散以恢复到图 1(a)的热平衡态,

$$t=\infty\text{时} \qquad n(x,t)=0, \quad N(t)=0 \tag{3}$$

称这个过程为自由弛豫[2]．其中,x为介质中与负电极的距离．这种空间电荷的扩散过程很慢,类似于固体中缺陷的扩散．$n(x,t)$应遵从扩散方程

$$\partial n/\partial t=D\,\partial^2 n/\partial x^2 \tag{4}$$

D为扩散系数．当负的空间电荷扩散至 $x=0$时,和表面多余的正电荷中和使 N值减小;同时外电路中出现电流 I．故有边界条件

$$x=0\text{时} \qquad n(x,t)=0 \tag{5}$$

将图 1中的坐标轴 x反向,并将原点移至正电极邻近的介质表面,则公式(1)至(5)可用来描述系统中非热平衡态正空间电荷的自由扩散．一般说来,正负空间电荷的扩散系数 D相差很大．设正电荷的 D要小得多,则上述过程中的正电荷扩散可等效地化为“缺少了”的负电荷的扩散;即在 n和 N前面加一个负号．因而只出现负电荷的扩散系数．

2 扩散方程的近似解

先设 l很大来求解方程(4),下一节再近似修正此解以推广为满足任意 l值的情况．这时,须认为 $n_0=N_0/l$是有限确定值．作 Laplace变换并将记号简化为

$$\bar{n}(x,s)=\int_0^\infty n(x,t)\,\mathrm{e}^{-st}\,\mathrm{d}t \tag{6}$$

令 $m(x,t)=n_0-n(x,t)$,代入方程(4)得到

$$\partial m/\partial t=D\,\partial^2 m/\partial x^2 \tag{7}$$

初条件(2)式和边界条件(5)式变为

$$m(x,0)=0, \quad m(0,t)=n_0 \tag{8}$$

对(7)式两边作 Laplace变换,经计算并用(8)式得到

$$s\bar{m}(x,s)=D\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\bar{m}(x,s) \tag{9}$$

并且

$$\bar{m}(0,s)=\int_0^\infty m(0,t)\,\mathrm{e}^{-st}\,\mathrm{d}t=n_0/s \tag{10}$$

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

常微分方程(9)满足(10)式初条件的解为

$$\bar{m}(x,s) = (n_0/s)\exp(-x\sqrt{s/D}) \tag{11}$$

上式的逆 Laplace变换给出[3]

$$m(x,t) = n_0\,\mathrm{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) \tag{12}$$

故

$$n(x,t) = n_0\,\mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \tag{13}$$

扩散粒子流为

$$j(x,t) = -D\,\partial n/\partial x = -(n_0\sqrt{D}/\sqrt{\pi t})\exp(-x^2/4Dt) \tag{14}$$

负空间电荷扩散至 $x=0$,将使介质表面上的极化正电荷数目减少

$$\mathrm{d}N = j(0,t)\,\mathrm{d}t = -N_0\sqrt{D}\,\mathrm{d}t/l\sqrt{\pi t} \tag{15}$$

相应地图 1(c)的外电路中将出现退极化电流 $I=-e\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$. 这个电流随 t变化的规律和极谱电流[4]相同.

当 l很大时,(15)式是方程(4)的精确解. 此时 N_0也被认为很大以使 $n_0=N_0/l$为有限值;故相对于(15)式引起的变化来说,介质表面的极化电荷数目可大致认为不变. 当 l不太大时,必须计及有限边界效应: 在 $x=l$的介质的另一个界面上,实际上并无空间电荷流入. 一维半无限条件下扩散方程的解(13)式在有限边界条件下不再成立. 修改(13)和(15)式为

$$n(x,t) = n_0(t)\ \mathrm{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \tag{16}$$

和

$$\mathrm{d}N(t) = -\sqrt{D}N(t)\,\mathrm{d}t/l\sqrt{\pi t},\quad N(0)=N_0 \tag{17}$$

其中,$N(t)=l\,n_0(t)$. 则由(17)式可解出

$$N(t) = N_0\exp(-\sqrt{t/\tau}) \tag{18}$$

$$\tau = \pi l^2/4D \tag{19}$$

这时,介质的极化强度为

$$P(t) = eN(t) = P_0\exp(-\sqrt{t/\tau}) \tag{20}$$

(16)式是方程(4)的近似解条件为

$$\left|\frac{\partial N}{\partial t}\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right| \ll \left|N\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right| \tag{21}$$

经简化后上述条件可表示为

$$t \ll 4\tau/\pi \tag{22}$$

这表明,当观察时间不太长时体系的极化强度遵从 $\exp(-\sqrt{t/\tau})$的自由弛豫规律.

自从 1982年以来,关于热释电,压电,和介电极化慢弛豫的大量实验在样品为自由条件下都无例外地证实了公式(20)的规律[2]. 关于条件(22)式,对实验来说并不重要. 因为 $P(t)$通过单位电极面积的退极化电流 I来测量,而

$$I = -\mathrm{d}P/\mathrm{d}t = (P_0/2\sqrt{t\tau})\exp(-\sqrt{t/\tau}) \tag{23}$$

在 t增大时急剧减小;故精确的测值都是在较小的 t值下得到的. 但最近几年在测量精度不断改进后,在 t接近或大于 τ时总是发现实验的 $P(t)$数据比(20)式衰减得更快.

3　扩散方程的有限边界解

前面一直没有用到 $x=l$时的边界条件,实际上是认为 $l\to\infty$. 边界上无空间电荷流入的条件为

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://w

$$j(l,t) = -D\frac{\partial n}{\partial x}\bigg|_{x=l} = 0 \tag{23}$$

令 $\varphi(x) = n(x,0)/n_0$,为满足(5)和(23)式可将 $\varphi(x)$拓展为

$$\varphi(0) = \varphi(2l) = 0;\quad \varphi(x) = 1,\quad 0 < x < 2l \tag{24}$$

将 $\varphi(x)$展开为三角级数,计算得到

$$\varphi(x) = \sum_{m=1}^{\infty}\frac{4}{(2m-1)\pi}\sin\frac{(2m-1)\pi x}{2l};\quad 0 \leqslant x \leqslant 2l \tag{25}$$

用分离变数方法解偏微分方程(4),令

$$n(x,t) = \sum_m [4N_0/(2m-1)\pi l][\exp(-t/\tau_m)]\sin[(2m-1)\pi x/2l] \tag{26}$$

它满足(2),(3),(5)和(23)式的条件.以之代入(4)式得到

$$\tau_m = 16\tau/(2m-1)^2\pi^3 \tag{27}$$

以(26)式代入(14)和(15)式计算得到

$$P(t) = eN(t) = \sum_m (e\pi N_0\tau_m/2\tau)\exp(-t/\tau_m) \tag{28}$$

计算中用了级数等式

$$\sum_m [1/(2m-1)^2] = \pi^2/8;\quad m = 1,2,3,\cdots,\infty \tag{29}$$

精确公式(28)中含有无限多个 τ_m值.这种情况常用于实验数据处理中,相当于认为弛豫时间 τ_m有某种分布函数[5].公式(27)表明,这无限多个 τ_m各自并无独立意义;有意义的只有一个响应时间 τ,它由(19)式决定.

数字计算证明,当(22)式成立时,(28)式过渡到(20)式.实验中用(28)式的无限多个项来拟合数据很不方便.因此下面对(20)式作出修正,使之在更大的 t值范围能和公式(28)一致,以得到一个实用上方便的公式.令

$$P(t) = P_0\exp\left[-\sqrt{t/\tau + at^2/\tau^2}\right] \tag{30}$$

并使之在 $t=\tau$时和(28)式的计算结果相等.由此得到

$$a = 3.613\,52 \tag{31}$$

利用近似公式(30)计算得到的结果比之(28)式,当 $t < 1.5\tau$时误差不超过 1.4%;而在 t增大至 2.5τ时,误差也增大至不超过 4.7%.因为(28)和(30)式给出的 $P(t)$均随 t单调下降;当 $t = 1.5\tau$和 2.5τ时已下降至只余 4.4%和 0.7%.故上述精度在实验应用上已足够了.

4 实验比较

图 2的实验点是用茂名出产的石蜡测量结果.石蜡分子式为 $CH_3(CH_2)_nCH_3$,$n = 18$至 28;室温下为固态.样品架的电极间介质为空气时电容量 $C_0 = 256$ pF.加入石蜡介质后用 10 kHz测得的快响应电容 $C_h = 692$ pF,其中包括了测量电路由样品架至仪器的连接同轴电缆贡献的 50 pF电容量.在经 $U_0 = 29.45$ V电压极化达到平衡后,$t = 0$时样品通过固定电阻 $R = 1$ MΩ 自由放电,R中的一个分压电阻 $r = 100$ kΩ 用作采样电阻以测量放电电压 $U = rI$.最小采样时间间隔为 30 μs.理论给出

$$tU(t) = \frac{ru_0t}{R}\exp(-t/\tau') + \frac{rSP_0}{2}\cdot\frac{t/\tau + 2at^2/\tau^2}{\sqrt{t/\tau + at^2/\tau^2}}\exp\left(-\sqrt{t/\tau + at^2/\tau^2}\right) \tag{32}$$

其中,右边第一项为快极化部份的贡献,$\tau' = RC_h$;第二项为(30)式的慢极化部份的贡献,S为电极面积.第一项的极大值位于 $t = \tau'$;第二项的极大值在 $t = 0.4930\,\tau$,此时它唯一的峰值等于 $0.595\,6\,rSP_0/2$.图 2中的曲线为选取

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

$$\tau = 3.75\ \mathrm{s}, \qquad SP_0 = 0.289 \times 10^{-8}\ C \tag{33}$$

时由(32)式给出的理论结果,它和实验点符合得很好. 由此得到石蜡的快响应介电常数 $\varepsilon_r = 2.51$,而慢响应对 ε_s 的贡献为 0.383. 测量温度为 23℃.

图 2　石蜡的微分时域介电谱

Fig. 2　Differential dielectric spectrum of paraffin in time domain

称 $P(t)$ 随时间的变化为时域介电谱; $t\mathrm{d}P/\mathrm{d}t$ 为微分谱,它比例于 $tU(t)$. 每种极化机构在微分介电谱中贡献一个谱线峰,其线形决定于衰减函数. 精确解(28)式给出的衰减函数记为 $F_1(t)$,近似公式(20)的衰减函数为

$$F_2(t) = \exp\left(-\sqrt{t/\tau}\right), \quad t \ll \tau \tag{34}$$

理论公式(30)给出更精确的衰减函数

$$F_3(t) = \exp\left(-\sqrt{t/\tau + at^2/\tau^2}\right), \quad a = 3.613\ 52 \tag{35}$$

这两个衰减函数描述的是自由弛豫过程. 描述随机弛豫过程的衰减函数为[2]

$$F_4(t) = \exp(-t/\tau) \tag{36}$$

公式(32)右边第一项由 RC_h 放电规律决定的衰减函数和公式(36)相同. 电容器充电过程中快响应和慢响应均遵从随机衰减函数. 图 2右上方的套图给出了 4种衰减函数的微分谱线形,其中假设了 τ 值相同. 近年来许多作者对(34)和(36)式何者为正确的问题发生了许多争议[6],看来两种意见都各有片面性. 对于慢响应, t 值较小时(35)式过渡到(34)式;而当 t 较大时精确的理论公式(35)却变成(36)式的类型,只是 τ 换成了 $\sqrt{a}\,\tau$. 从图 2看到,当 $t < 1.5\tau$ 时,精确解给出的 F_1 和理论公式(30)给出的 F_2 之间的差别难以分出;而在 $t > 1.5\tau$ 时, F_1 和 F_2 的差别也是很小的. 用微分谱 $tU(t)$ 处理数据可清楚地将不同机构对极化的贡献分开为不同的峰,并显示出其线型. 图 2中石蜡的两个峰分得很开;并且在 $t \ll \tau$ 时反映出两种不同的线型. 在对数坐标下,随机弛豫微分谱线在 $t \ll \tau$ 时斜率趋向 1;而自由弛豫微分谱线斜率趋向 1/2.

快响应的充放电弛豫都有相同的衰减函数 F_4,故可通过傅里叶变换得到复介电常数[5]

$$\varepsilon(k) = \varepsilon'(k) - i\varepsilon''(k) \tag{37}$$

从而可用频域方法描述介电谱. 慢响应自由弛豫的衰减函数为 F_1,或近似为 F_2 和 F_3;但随

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://w

机弛豫时慢响应的衰减函数却为 F_4,故无法通过傅里叶变换得到唯一确定的频域谱 .慢响应只能用时域方法描述 .时域方法可用于慢响应和快响应,也可用于线性或非线性效应 .

有着广泛应用的极谱学方法涉及电解液中离子的扩散[4],它在数学上和慢弛豫理论有一定联系 .不同处在于电解液中的离子可以和电极交换电荷;而一般认为电介质在极化中不和电极交换电荷 .实验发现石蜡熔解之后,慢极化 χ_s 和响应时间 τ 均随温度指数地急剧上升 .在 80℃左右慢 χ_s 约增大至快 χ_∞ 的 8倍;而 χ_∞ 和室温固态时的值相差不大 .此时慢 τ 竟长达近 1 ks,使慢响应退极化电流在更长时间范围内类似于(15)式描述的极谱电流 .因此,一定意义上可认为慢极化联系着某种类型的电化学反应;称之为类电化学反应,在慢弛豫中空间电荷的体积扩散表明介质中不同位置上的原子交换价电子,这是化学反应的最基本的物理本质 .在快极化响应中,不存在不同原子之间交换电子的情况 .

参 考 文 献

1 蒋志洁,符德胜,李景德 .晶界层陶瓷中的慢极化响应 .科学通报, 1994, 39(12): 1081

2 李景德,李家宝,符史流,等 .自由和随机介电弛豫 .物理学报, 1992, 41(1): 155

3 Erdelyi A. Ed. tables of integral transforms. McGraw-hill, New York, 1954

4 Delahay P. New instrunental methods in electro-chemistry. Interscience Publishers Inc, New York, 1954

5 Bottcher C J F, Bordewijk. Theory of electric polarization. Vol.II, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford, New York, 1978

6 Chen Hong, Wu Xiang, Fang Junxin. Relaxation in condensed matter. J Phys C: Solid State Phys, 1986, 19: 499

Relaxation Theory of Slow Polarization

Li Jingde[※] *Zhou Zhenhong* *Cao Wanqiang*

Abstract A diffusion model of space charges in condensed dielectrics is used to explain the slow polarization effect. By separation of variables the diffusion equation is solved in a series form. When the time t is much smaller than the response time, the solution leads to a decay function $\exp(-\sqrt{t/\tau})$, which is in agreement with the empirical formula. But for larger t, the decay function transforms into exponential form. A theoretical decay function is given as $\exp(-\sqrt{t/\tau + at^2/\tau^2})$ for $t < 2.5\tau$ with $a = 3.613\ 52$. When $t \geq 2.5\tau$, the decay function is smaller than 0.67%, it is hardly to detect in measurement. A careful experiment for paraffin in room temperature shows that this is an excellent approximate formula.

Keywords slow polarization effect, dielectric relaxation, diffusion equation, paraffin

※ Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w