

# 电介质的偶极自相关函数\*

李景德 符德胜

(中山大学物理学系, 广州 510275)

**摘要** 线性响应理论表明电介质在零外场或非零外电场中的偶极自相关函数应不同. 用空间电荷激发的统计模型理论可得出上述函数的两种不同表示式. 由偶极自相关函数可以定义表征物性的时域参数, 它比频域参数更能说明宏观物性和微观结构的关系. 理论结果解释了热释电、压电和电极化弛豫中的大量实验结果. 时域参数的概念还可推广应用于非线性效应.

**关键词** 介电谱, 时域方法, 偶极自相关函数

**分类号** O561

介电谱是研究凝聚态物质中空间电荷和局域电偶极矩运动规律的最有力手段之一, 近 20 年来在聚合物研究中已积累了大量数据资料<sup>[1]</sup>. 但是介电谱方法被推广应用于电子陶瓷和铁电单晶时发现其基础理论尚欠完善, 妨碍了从实验数据中分出关于微观运动的有用信息.

凝聚态电介质可以具有电极化、压电、热释电和铁电等各种效应, 因而是一个复杂的耗散体系. 根据久保<sup>[2]</sup>的线性响应理论, 电介质的哈密顿量可写为

$$H(q, p; t) = H_0(q, p) - M(q, p) E(t) \quad (1)$$

其中  $H_0$  为  $H$  中不显含时间  $t$  的部份,  $q$  为简正坐标,  $p$  为相应动量;  $M(q, p)$  为体系的总电偶极矩, 它不显含  $t$  但通过  $q$  和  $p$  而可随  $t$  变化,  $E(t)$  为外电场. 体系的物理量  $A(q, p)$  的测量值随  $t$  的变化为

$$\bar{A}(t) = \langle A \rangle + \beta \int_{-\infty}^t dt' E(t') \langle A(t) M(t') \rangle \quad (2)$$

其中  $\beta = 1/kT$ . 若令  $A = M$ , 则称

$$F(t) = \langle M(t) M(0) \rangle / \langle M(0) M(0) \rangle \quad (3)$$

为体系的偶极自相关函数.

下面将从空间电荷激发的统计模型给出  $F(t)$  的表示式. 体系中的局域电偶极矩可等效视为局域束缚电荷, 它在凝聚系中的位移运动通常都要跨越某个位垒. 因而其响应

收稿日期: 1992-10-16

\* 国家自然科学基金资助项目

较慢, 覆盖频程约为  $10^{+7}$  至  $10^{-6}$  Hz. 这是一个宽达 13 个数量级的频程; 比之微波、红外和可见光的总频程还要宽 5 个数量级. 因此从介电谱提供的微观信息有重要意义.

## 1 统计系综的选择

公式 (1) 只要求  $H_0$  不显含  $t$ , 但其中仍可含与  $t$  无关的恒定电场.  $H_0$  确定了计算  $F(t)$  的系综; 系综不同的计算结果一般应有区别. 在介电谱的时域测量方法中常用到图 1 (a) 和 (b) 的阶跃电场以观测  $t > 0$  时  $\bar{M}(t)$  的变化. 对于图 1 (a),  $t > 0$  时无外场. 故  $H_0$  等于自由体系的哈密顿  $H_f(q, p)$ . 在相应系综中  $\langle M \rangle_f = 0$ , 故由 (2) 式得到

$$\bar{M}(t) = \beta E_0 \langle M(t) M(0) \rangle_f = V (\chi_s - \chi_h) \epsilon_0 F_f(t) \quad (4)$$

$$F_f(t) = \langle M(t) M(0) \rangle_f / \langle M(0) M(0) \rangle_f \quad (5)$$

其中,  $V$  为样品的体积,  $\chi_s$  为静态极化率,  $\chi_h$  为高频极化率,  $\epsilon_0$  为真空介电常数. 设体系的极化是均匀的, 热平均值符号的附下标表明选用和  $H_f(q, p)$  相应的统计系综.

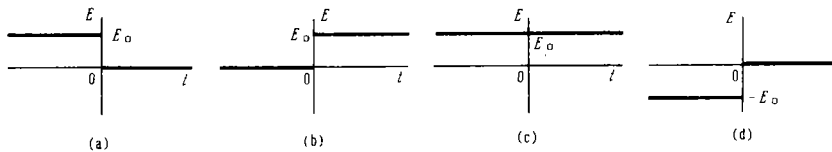


图 1 阶跃电场  
Fig. 1 Step field

对于图 1 (b),  $t > 0$  时有恒定电场, 故

$$H_0(q, p) = H_f(q, p) - M(q, p) E_0 \equiv H_r(q, p) \quad (6)$$

图 1 (b) 的阶跃可以分解为图 1 (c) 和 (d) 的迭加. 选用  $H_r$  确定的系综意味着 (1) 式的  $E(t)$  具有图 1 (d) 的变化形式. 这时的热平均值用附标  $r$  标记. 由 (2) 式得到

$$\bar{M}(t) = V (\chi_s - \chi_h) \epsilon_0 [1 - F_r(t)] \quad (7)$$

$$F_r(t) = \langle M(t) M(0) \rangle_r / \langle M(0) M(0) \rangle_r \quad (8)$$

而  $\langle M \rangle_r = V (\chi_s - \chi_h) \epsilon_0 E_0$  (9)

称  $F(t)$  为随机偶极自相关函数,  $F_f(t)$  为自由偶极自相关函数.

自从 1899 年由 Pellat<sup>[3]</sup> 开始, 就默认了  $F_f(t) = F_r(t) = F(t)$ . 从而后来得到被普遍应用的傅里叶变换公式

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_s - \epsilon_h} = \int_0^{\infty} \left[ -\frac{\partial}{\partial t} F(t) \right] e^{i\omega t} dt \quad (10)$$

其中,  $\epsilon_h$  为高频介电常数,  $\epsilon_s$  为静态介电常数,  $\omega$  为角频率. 于是时域测量被单纯看成一种由 (10) 式得到频域介电谱  $\epsilon(\omega)$  的简便方法. 气态电介质可近似为保守系. 这时分子运动的动力学方程对时间反转为对称, 故  $F_f(t)$  和  $F_r(t)$  的区别消失. 傅里叶变换介电谱学正是建立在离散态电介质的基础上<sup>[1]</sup>. 但凝聚态电介质是个耗散系, 其中的微观动力学方程

对时间反转为不对称;这使得  $F_f(t)$  和  $F_r(t)$  不再相等,(10)式的应用要十分谨慎.

## 2 空间电荷极化模型

凝聚态电介质中电子云畸变和晶格或分子振动等极化响应归结为用  $\epsilon_h$  来描述,其它机构等效为局域束缚正负空间电荷的贡献. 图 2 (a) 代表正空间电荷的均匀体积分布,(b) 代表负空间电荷的均匀分布.  $\bar{M}=0$  的样品中正负空间电荷的分布可描述为图 2 (c);假设体系为电中性,故这时的总空间电荷分布处处为零. 设有图 2 (d) 的空间电荷分布,则样品表面层出现未被中和的空间电荷,它可简化为图 2 (e) 所示. 此时若样品的表面上的金属电极中有异号的等量电荷如图 2 (f) 所示,则样品的体外和体内的宏观电场处处为零. 称图 2 (f) 的情况为空间电荷的激发态.

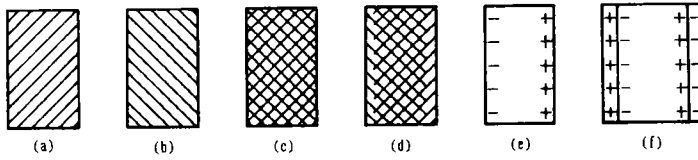


图 2 电介质中的空间电荷

Fig. 2 Space charges in dielectrics

一个厚为  $l$  的片状电介质在作时域测量时其两面总有金属电极,记其面积为  $S$ . 在图 1 (a) 的阶跃电场作用下样品的极化弛豫过程可描述为图 3 (a) 和 (b). 在  $t \leq 0$  时外电压  $U_0$  使样品极化达到热平衡态的空间电荷激发. 电场  $E_0 = U_0/l$  描述为标记在电极外面的正负电荷,略去了和  $\epsilon_h$  相应的部份的图解以免过于复杂. 在  $t=0$  时,撤去  $U_0$  并用一个小电阻  $R$  将两电极短路. 于是  $t > 0$  时  $E_0 = 0$ , 同时和  $\epsilon_h$  有关的贡献也消失. 所测量的  $\bar{M}(t)$  的值反映自由电介质中空间电荷激发态的衰减过程. 类似的相应于图 1 (b) 的阶跃电场作用下样品的极化弛豫过程可用图 3 (c) 和 (d) 描述,它是在恒定  $E_0$  作用下空间电荷激发态的建立过程.

设体系中存在  $N$  个提供空间电荷激发态的基元,称之为极化元 (polarization element). 第  $\alpha$  ( $=1, 2, \dots, N$ ) 个极化元的电偶极矩为  $P_\alpha$ , 在无外场时  $P_\alpha$  的正负两个取向的能量相等,参见图 4. 极化元的状态用量子数  $\sigma_\alpha$  ( $=\pm 1$ ) 描述. 故

$$M = \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha} P_{\alpha}, \quad H_f = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \sigma_{\alpha}^2 \quad (11)$$

若考虑各极化元之间的相互作用,则  $H_f$  中应计入  $\sigma_{\alpha} \sigma_{\beta}$  类型的项. 但总可采用对角化方法化为 (11) 式形式,  $J_{\alpha}$  为对角化后的系数.

设  $N$  为很大的正数. 自由体系的配分函数

$$Z_f = \sum_{\sigma} \exp(-\beta H_f) = 2^N e^{-\beta J}, \quad J = \sum_{\alpha} J_{\alpha} \quad (12)$$

由此计算出  $\langle M \rangle_f = 0$ . 在恒定外场下,以 (11) 式代入 (6) 式得到配分函数

$$Z_r = 2^N \cdot e^{-\beta J} \Pi_{ch} (\beta P_{\alpha} E_0) \quad (13)$$

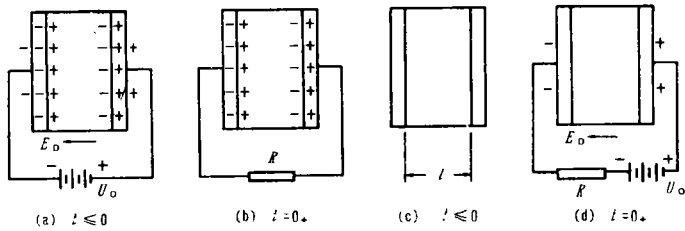


图 3 阶跃电场中的电介质  
Fig. 3 Dielectrics in a step field

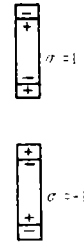


图 4 极化元  
Fig. 4 Polarization elements

而 
$$\langle M \rangle_r = \sum_i P_i \text{th} (\beta P_i E_0) \tag{14}$$

当  $\beta P_i E_0 \ll 1$  时上式可近似为

$$\langle M \rangle_r = \beta E_0 \sum_i P_i^2 = \beta N \overline{P^2} E_0 \tag{15}$$

空间电荷对极化强度的贡献为

$$P_r \langle M \rangle_r / Sl = (\chi_r - \chi_A) \epsilon_0 E_0 \tag{16}$$

因此 
$$\epsilon_r - \epsilon_A = N \overline{P^2} / kTSl \epsilon_0 \tag{17}$$

上式和离散系取向极化的结果一致，可见空间电荷极化态的统计模型亦适用于含有局域电偶极矩的体系。按 (15) 式的近似条件估计，(16) 式的线性响应可适用于  $E_0 < 10^5$  V/cm。而强场下 (14) 式和取向极化的结果的区别为以双曲线函数代替了 Langevin 函数。

### 3 两种偶极自相关函数

为简单起见设  $P_i = P$ ，这并不影响得到的最后结果。在自由体系中  $\sum_i \sigma_i = n$  个极化元的总电矩  $M(t) = Pn(t)$  的衰减过程需积累热起伏能量  $U(t)$  以越过位垒改变状态。热起伏能量比例于声子平均能量  $kT/2$ ，故极化元跃迁几率比例于  $kT/2U$ 。记

$$dn(t) = -a [kT/2U(t)] n(t) dt \tag{18}$$

因为 
$$n(t) = n_0 e^{-U(t)/kT} \tag{19}$$

其中  $n_0 = n(0)$ ， $U(0) = 0$ 。由 (18) 和 (19) 式解出

$$n(t) = n_0 e^{-\sqrt{at}} \tag{20}$$

故 
$$\langle M(t) M(0) \rangle_f = \langle M(0) M(0) \rangle_f e^{-\sqrt{at}} \tag{21}$$

而 
$$F_f(t) = e^{-\sqrt{at}} \tag{22}$$

称  $\tau' = 1/a$  为自由弛豫时间。上面的推导表明  $\tau'$  有一定的统计平均意义。若  $n$  个极化元可分为两类，成份各为  $A_1$  和  $A_2$ ， $A_1 + A_2 = 1$ ；跃迁几率相应记为  $a_1 = 1/\tau'_1$  和  $a_2 = 1/\tau'_2$ 。则因各极化元得到热起伏能量的机会均等，(18) 式变为

$$dn = d(A_1 n) + d(A_2 n) = -a_1 (kT/2A_1 U) A_1 n dt - a_2 (kT/2A_2 U) A_2 n dt$$

故 
$$a = a_1 + a_2, \quad \tau' = \tau'_1 \tau'_2 / (\tau'_1 + \tau'_2) \tag{23}$$

上式可推广至更多种不同类型的极化元。除非  $a_1 \approx a_2$ ，这时 (22) 式可改写为

$$F_f(t) = A_1 e^{-\sqrt{a_1}t} + A_2 e^{-\sqrt{a_2}t}, \quad A_1 + A_2 = 1 \quad (24)$$

只有  $a_1$  和  $a_2$  相差超过两个数量级时, 上式中的两项才能在不同的时间尺度范围分别起作用而在测量中可以被分开. 在非零外场作用下, 极化元的跃迁靠外场而不是靠热起伏能量的激发. 因外场使各极化元跨越位垒的机会均等, 故跃迁是随机的,

$$dn = -bndt, \quad n = n_0 e^{-bt} \quad (25)$$

因此  $\langle M(t)M(0) \rangle_r = \langle M(0)M(0) \rangle_r e^{-bt} \quad (26)$

而  $F_r(t) = e^{-bt}, \quad b = 1/\tau \quad (27)$

称  $\tau$  为随机弛豫时间. 类似于 (23) 和 (24) 式的讨论亦适用于  $F_r(t)$ . 上述计算表明  $F_f(t) \neq F_r(t)$ ,  $\tau$  和  $\tau'$  有不同的微观物理意义, 一般说来  $\tau \neq \tau'$ . 为了比较设  $\tau' = \tau$ , 分别以  $F_r$  和  $F_f$  作为 (10) 式中的  $F(t)$ , 得到的频域介电谱  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  示于图 5. 数字计算表明两种响应函数的复介电谱均满足 Kramers-Krönig 关系. 图 5 表明即使  $\tau = \tau'$ , 用图 1 (a) 和 (b) 形式的阶跃电场的时域测量得到的频域介电谱也是有很大差别的.

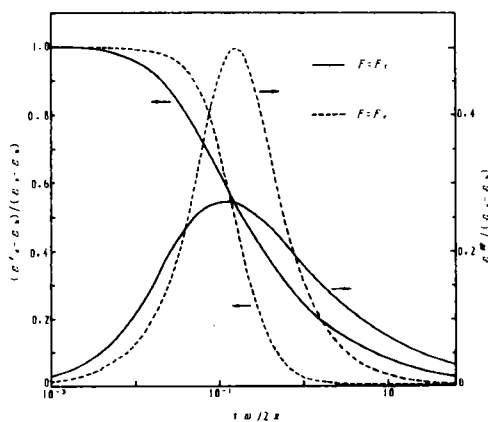


图 5 两种阶跃响应函数的频域谱

Fig. 5 Frequency domain spectra of two sorts of step response function

前面的计算假设了在图 3 的测量电路中电阻  $R=0$ . 一般地若记介质的极化损耗等效电阻为  $r$ , 退极化损耗等效电阻为  $r'$ , 则有

$$F_r(t) = e^{-t/\tau}, \quad \tau = (R+r) / br \quad (28)$$

$$F_f(t) = e^{-\sqrt{t/\tau'}}, \quad \tau' = (R+r') / ar' \quad (29)$$

(29) 式可推广用于热释电效应, 图 3 (b) 在  $t=0_+$  时的起始态可认为是热释电体经历某个温度阶跃变化所引起. 若以压电体的外应力代替前面的电场, 则 (28) 和 (29) 式可推广用于压电弛豫效应.

#### 4 理论和实验比较

样品的  $M(t)$  变化表现为电极上总电荷  $\bar{M}(t) / l$  的变化, 后者可通过测量流经  $R$  的

电荷量  $Q(t)$  得到. 记  $Q(\infty) = Q_0$ ,  $Q_0$  中通常包含了  $C_k$  贡献的部份  $A_1 Q_0$ , 它按  $\exp(-t/\tau_1)$  方式衰减; 其中

$$\tau_1 = 1/RC_k, \quad C_k = A_1 Q_0 / U_0 \quad (30)$$

在放电过程中若  $R$  不够小, 则在外电场衰减到未足够接近零时可能有一部份电荷  $A_2 Q_0$  已表现出弛豫效应; 因此时外电场不为零, 它仍按  $F_r(t)$  的指数规律衰减. 当  $t \gg \tau_1$  时, 慢响应机构也可能存在 (24) 式的两种不同类型. 故在无外加作用下的自由弛豫过程中一般有

$$Q(t) = Q_0 [1 - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} - A_3 e^{-\sqrt{t/\tau_3}} - A_4 e^{-\sqrt{t/\tau_4}}] \quad (31)$$

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 1, \quad \tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \ll \tau_4 \quad (32)$$

类似地在有外加作用的随机弛豫过程中一般有

$$Q(t) = Q_0 [1 - A_1 e^{-t/\tau_1} - A_2 e^{-t/\tau_2} - A_3 e^{-t/\tau_3} - A_4 e^{-t/\tau_4}] \quad (33)$$

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 1, \quad \tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3 \ll \tau_4 \quad (34)$$

由于 (32) 和 (34) 式中弛豫时间的限制, 当测量中时间的分辨率不短于  $10^{-6}$  s, 而持续测量时间不长于  $10^6$  s 时, 得到的  $Q(t)$  不大可能分出比 (31) 或 (33) 式更多的项.

称  $(A_1, \tau_1)$ ,  $(A_2, \tau_2)$ ,  $(A_3, \tau_3)$ ,  $(A_4, \tau_4)$  为时域参数, 它在自由和随机弛豫过程中有不同的取值. 时域参数可以用来表征物性; 它和频域参数并无对应等效的简单关系, 是描述宏观物性及其与微观运动关系的一种独立方法.

理论公式 (31) 和 (33) 已为热释电弛豫, 压电弛豫, 和电极化弛豫等各方面广泛的实验所证实. 在介电极化中, 电场和极化强度是一对共轭量<sup>[4]</sup>, 过程的熵增原理要求各微观机构的成份  $(A_1, A_2, A_3, A_4)$  均应为正值. 温度和极化强度或应力和极化强度都不是共轭量, 故各成份值可能出现正负反号. 在热释电弛豫效应中观察到 (31) 式有  $A_2 = 0$ ; 而  $A_3$  和  $A_4$  的正负号相反<sup>[5]</sup>, 分别对应于同极和异极空间电荷的贡献.  $A_1$  成份则是晶格固有极化的贡献. 自由弛豫时间可长达以分钟或小时计.

利用同一块 PZT 压电陶瓷样品的  $d_{33}$  和  $d_{31}$  提供的压电弛豫效应, 在压力阶跃中证实了 (22) 和 (27) 式均很好地成立. 就是说即使是同一个样品, 也存在  $F_f(t) \neq F_r(t)$ <sup>[6]</sup>. 利用工业绝缘纸制成的同一个电容器样品, 也分别证实了 (31) 和 (33) 都成立. 在放电过程的 (31) 式中  $A_2 = A_4 = 0$ , 只出现一个快成份  $(A_1, \tau_1)$  和一个慢成份  $(A_3, \tau_3)$ . 但在充电过程中却出现 (33) 式中的 3 个非零项<sup>[7]</sup>. 可见即使是同一个样品的时域参数, 其自由值和随机值之间也无一一对应关系. 前面的理论计算已表明, 这是由于弛豫时间具有某种统计平均的意义. 绝缘纸的实验还证明了 (29) 式的理论结果. 当  $R$  很小时  $\tau' \rightarrow (1/a)$  为常数; 当  $R$  很大时因样品有漏电阻  $R_l$ , 故  $\tau' \rightarrow (R_l/ar')$  也是常数. 同一个样品可因  $R$  不同而使  $\tau'$  变化达 6 个数量级<sup>[7]</sup>. 对 (28) 式观察到类似情况.

公式 (31) 和 (33) 还在 TGS, ZnO, PVDF 的介电谱研究中得到证实<sup>[8]</sup>.

## 5 讨 论

因为习惯上的物性参数按频域方法定义, 故时域测量的目的过去都是为了得到频域结果. 如何利用 (10) 式得到  $\epsilon(\omega)$ , 迄今仍吸引着许多作者付出巨大努力. 理论和实验

证明了  $F_f(t) \neq F(t)$ , 因而 (10) 式中的  $F(t)$  并非唯一确定. 这表明上述一切努力都是徒劳的. 使用时域参数表征物性的优点在于直接和体系的微观机构相联系, 并且明确了测量条件. 只要认为时域参数和外加作用例如阶跃场强  $E_0$  有关, 则 (31) 和 (33) 式还可推广应用于非线性效应. 例如 ZnO 非线性电阻材料在低电压下的时域介电谱可用 (31) 式描述. 其中  $(A_1, A_2, A_3)$  均表现为线性, 只有成份  $A_4$  随外加电压  $U_0$  有复杂的非线性变化, 这种变化提供了陶瓷样品中晶界层内空间电荷运动的详细信息<sup>[9]</sup>.

作为统计理论方法的特点是空间电荷激发模型计及了体系的有限边界条件, 从而能说明时域参数在极限情况下有  $R \rightarrow 0$  的短路值和  $R \rightarrow \infty$  的开路值之分<sup>[7]</sup>.

### 参 考 文 献

- 1 Böttcher C J F, Bordewijk. Theory of Electric Polarization, Vol. I, Dielectrics in Time—dependent Fields. Amsterdam; Elsevier Scientific Publishing Company, 1978
- 2 Kubo R. J Phys Soc Japan, 1957, 6: 570
- 3 Pellat H. Ann Chim Phys, 1899, 18: 150
- 4 Hamano K, Yamaguchi Y. Ferroelectrics, 1982, 42: 23
- 5 李景德. 物理学报, 1984, 33 (11): 1563
- 6 李景德, 何堤. 硅酸盐学报, 1986, 14 (2): 140
- 7 李景德等. 物理学报, 1992, 41 (1): 155
- 8 Li Jingde *et al.* Chinese Science Bulletin, 1991, 36 (21): 1783
- 9 李景德, 庄红, 雷德铭等. 科学通报, 1992, 37 (21): 1952

## Dipole Autocorrelation Function of Dielectrics

*Li Jingde \* Fu Desheng*

**Abstract** Linear response theory for a dissipative system shows variations of the dipole autocorrelation function  $F(t)$  in zero and in non—zero field. For an electric neutral system, the free and stochastic relaxation forms of  $F(t)$  can be given using an activation model of space charge. Since the step—response function  $F(t)$  has two different forms, the dielectric spectrum in frequency domain can not be given from time domain measurement. Time domain parameters can be defined for a dielectrics in zero or in nonzero field to characterize the properties of matter. The theoretical results agree with experiments in pyroelectric, piezoelectric, and electric polarization relaxations. The concept of time domain parameters can also be used in non—linear capacity effect.

**Keywords** dielectric spectrum, time domain method, dipole autocorrelation function

---

\* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275