

电介质物理及其进展

李从周

(中国科学院物理研究所)

电介质是在日常生活、生产和国防建设中应用面最广、接触得最多的物质之一。若以物态来划分,在常温、常压下,它们有气态、液态和固态;若以化学组分来划分,它们有无机和有机两大类;如以结构来划分,仅就固体而言,就有单晶(周期性晶格结构),多晶和微晶,非晶(原子的排列短程有序、长程无序),聚合物,表面和界面及低维结构等形式^[1]。

理想的电介质是不导电的,因此过去习惯于把电介质称作绝缘体。但电导真正为零的物质是没有的,绝缘是相对的而且只是介电性质的一部分。在许多新型的电介质中,如铁电半导体^[2]、压电半导体,生物电介质、以至金属氧化物超导体[又称铁电超导体 ($\text{BaPbO}_3\text{-BaBiO}_3$)]等,其导电率并不小,无法称之为绝缘体。因此更确切、更全面地说,电介质是在电场作用下产生极化并存在内场的物质,或者说是靠感应而不是靠传导来传递电能的物质。所以,一切电介质都按它们的极化性质来划分,而不问引起这些极化的结构、状态和组分如何。电介质被分为两大类:极性电介质和非极性电介质。非极性电介质是指只有外电场存在时物质才发生极化(即正、负电荷分别沿电场方向分开一段距离,称为电偶极矩)。当外电场为零时,极化也为零;极性电介质则不然,即使无外加电场,它们也存在固有电矩。这种现象之所以发生,或者是由于物质结构无对称中心(如 32 类结晶点群中的 20 类压电体),或者是由于电介质中存在极性分子(如聚氯乙烯、氯代苯),或者是由于电介质在随温度(或压力)变化过程中,多体力发生相互作用的结果。在某一温度(压力)下,电介质的性质发生了突变(对称性破缺或结构

相变),使所有电矩都沿同方向排列(铁电体),或反方向排列(反铁电体),称为自发极化。自发极化的区域叫电畴。电畴之间的壁叫畴壁。铁电体和热(释)电体都具有电畴,不过前者的极化方向能为电场反转,后者则不能。铁弹体也存在应力畴,但铁弹体不是极性电介质,因为应力不是极性量。驻极体是弛豫时间特别长的一类极性电介质。

电介质物理的内容非常广泛,但主要研究电介质的极化与弛豫,电导与击穿,以及非线性电介质(如铁电体)的结构相变。对于低迁移率电介质,极化与弛豫特性是最主要的方面,但对高迁移率电介质,输运过程又成为主要的方面。后者例如铁电半导体中的电畴、居里温度、软模都将受到电子电荷屏蔽效应的影响,而与低迁移率电介质中的行为大不相同。

电导、击穿与相变涉及电介质的晶格动力学、能带结构、杂质缺陷,涉及极化同各种元激发及声、电、光、热、力之间的相互作用。研究电介质物理的目的,在于探寻新材料,发现新现象,用已知物理规律解释各种实验事实,不断探索新的规律,推动各种可能的应用。所以,电介质物理既是基础学科又是和实际紧密联系的学科。此外电介质物理中的许多学科,如铁电、压电半导体,生物电介质,铁电、压电、驻极体高分子聚合物,导电高分子聚合物(TTF-TCNQ),压电-声电子学,电工材料学等还是交叉学科。

一、电介质物理的主要方面与进展

1. 电介质的击穿 当施加于电介质的电场达强电场区域时,将出现许多不同于弱场的特殊现

象, 电介质的电导将非线性地增加, 在电场强度达到某一临界值时, 电介质将失去绝缘性能, 这称为电介质击穿。固体电介质的击穿是微电路、电容器、变压器、电机、粒子加速器、强光与物质相互作用、大功率压电换能器、爆电换能以及其它强电场体系中的极端现象。在物理上它涉及材料的物质结构, 杂质缺陷, 固体能带结构, 化学键、链性质, 电子与晶格或电子与电子间相互作用等许多理论和实验问题。电介质击穿的因素很多, 不仅与物质本身的结构及其均匀度和完整性有密切的关系, 而且和周围条件和材料表面状态及清洁度等都有密切关系, 因而击穿现象是很复杂的物理问题之一, 实验数据的分散性很大, 至今没有一个理论能对所有现象作出满意的解释, 铁电体的击穿更是如此。

电介质击穿分为热击穿、电击穿和化学击穿。热击穿不发生在室温及更低的温度, 击穿场强与温度成反比, 与散热条件成正比; 热击穿常在击穿的沟道上留下烧焦、起泡和熔化的痕迹。化学击穿是在高电场作用下当有电流通过介质时, 介质的化学成分发生了化学变化、电解、还原等, 最后以热击穿的形式出现。化学击穿也可理解为电介质的化学老化加上热击穿的复合过程。

电介质的击穿实际上分为破坏和机械破坏两个阶段。在击穿研究史上对第一阶段研究得最多, 而怎样从第一阶段过度到第二阶段研究得较少, 只知道电击穿发展过程中使电极搭桥, 并形成许多沟道, 包括主沟道及许多旁沟道, 在沟道中固体已经汽化, 汽化是介质击穿电导机制的主要方面, 沟道中经常伴随着材料的熔化和起泡, 对于点-面电极和单晶样品, 沟道的方向常沿结晶轴方向。

在电击穿的研究中曾提出各种理论模型^{13, 14}, 最著名的为碰撞电离模型, 电子雪崩模型, 冷阴极注入与能带间跃迁模型, 电磁箍缩(或等离子体击穿)模型, 最近又有电场与作用时间的积累模型, 多体模型等。

电子倍增(雪崩)理论已对击穿时样品的厚

度、温度、场强的依赖作了预言, 但与实验结果并不一致。因为, 如击穿机制为雪崩, 则电流的上升应在介质破坏之前, 击穿应为热击穿, 但在室温及低温条件下直到击穿之前, 材料的发热基本上可以略去, 电击穿属气体沟道的性质而非纯热的性质, 另外在击穿时可观测到光辐射, 辐射光波的形状也与沟道的形状一致。

现在认识到击穿是一种综合的复杂的过程, 常常是几种机制共同作用的结果。击穿也是一种统计现象¹⁵, 在给定几何尺寸和电压下, 我们不能预言击穿的确定时间, 而只能计算在这些条件下发生击穿的可能几率。

绝缘电介质的禁带宽度 $\sim 3-10\text{eV}$, 所以击穿强度应远大于目前一般电介质所共有的击穿阈值 $\sim 10^6-10^7\text{v/cm}$, 这主要是由于禁带中有许多孤立的局域能级, 它们来自杂质以及晶格结构的不完整性, 这些能级作为受主或施主能级, 电介质在室温时的电导为导带电子加上局域电子运动的结果, 所以提高击穿阈值的关键在于提高介质的完整性。

2. 极化与弛豫 极化与弛豫是电介质的最基本最主要的性质, 关键在于电介质谱函数的表达问题, 即求动态响应函数。六十年代以前的理论是分散的, 某些理论如德拜理论及其修正的 Cole-Cole 图形, Cole-Davidson 和 Fuoss-Kirkwood 公式以及 Maxwell-Wagner 不均匀介质模型等, 仅对某一部分材料有效, 因而也是局限的。德拜模型假定固有偶极子自由悬浮在限制其运动的粘滞介质中, 假定偶极子无相互作用, 动态响应表示为 $f(t) \propto e^{-t/\tau}$, τ 为弛豫时间, 它正比于介质的粘滞度反比于温度。介电极化系数

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau},$$

弛豫时间 $\tau = \tau_0 e^{w/kT}$, k 为玻耳兹曼常数, w 为激活能。德拜模型及其修正虽然至今仍在某些领域内应用(如聚合物电介质和固体超声内耗的研究等), 但是近十多年的研究表明, 德拜模型与实验偏离很大¹⁶。例如, 实际的损耗峰比德拜峰宽, 而且峰的两边并不是对称的,

峰的频率也比单粒子模型固有的振动频率低得多。虽然弛豫分布可以解释宽峰,但不能解释峰的不对称性。上面提到过的许多作者,企图在德拜模型的基础上加以修正,以求解释各种偏离现象,主要是对极化系数 $\chi(\omega)$ 式的分母项加以修正。例如,把分母的一次方改为 α 次方,并对 α 赋以各种不同的数值以求得各种不对称分布。但这属于数学上的拟合,其指数 α 无明确的物理意义。

七十年代中期以来,介电响应的研究取得显著的进展,倪嘉陵、Joscher 等人的实验发现,介电响应遵从显著的“普适性”,其中介电系数的虚部 $\chi''(\omega)$ 的频率依赖遵从经验公式:

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad (0 < n < 1), \quad (1)$$

并延伸到几个 10 进频率,由最低的声频和次声

频到 $\approx 10^9 \text{Hz}$ 。对应的去极化电流的时域响应可由(1)式的傅里叶变换得到,即

$$i(t) \propto t^{-n}. \quad (2)$$

这就是著名的 Curie-Von Schweider 定律。然后,在带电粒子间多体相互作用模型的基础上,求得了上述的“普适”定律。在定性研究方面,这一模型对极性和非极性电介质以及对不同化学组分和物理结构的其它许多固体体系都适用,而不管引起极化的是偶极子还是跳跃电子或离子。

到目前为止,这一模型存在的问题是如何用理论求出代表相互作用程度的 n 的数值,目前 n 的具体数值只能用实验求出。当 $n = 0$ 时,即得德拜模型;当 $n \approx 1$ 时,即得晶格偶极子相互作用的情况。对于不同体系的介电响应如图

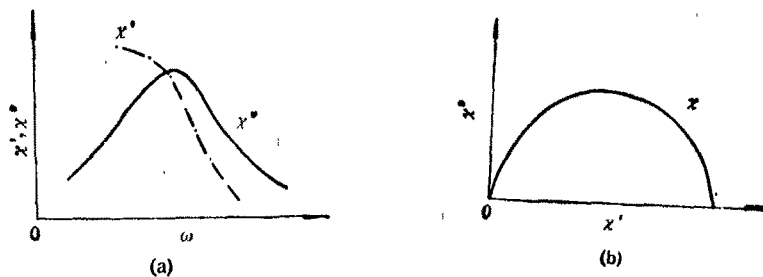


图1 德拜模型

(a) 介电响应的实部 $\chi'(\omega)$, 和虚部 $\chi''(\omega)$ 与频率的关系图 (b) 介电响应 $\chi(\omega)$ 图

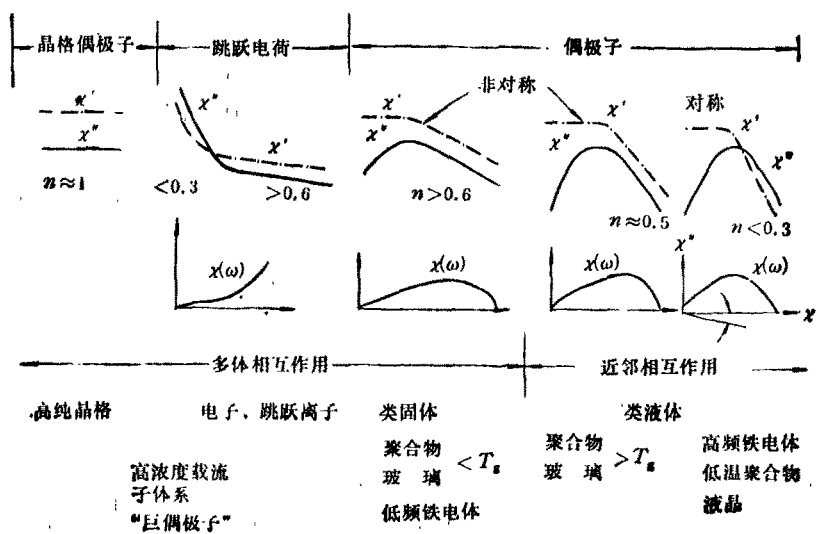


图2 普适介电响应示意图

1 和图 2 所示。

3. 铁电相变 在铁电体相变的研究史上, 一直认为有两种截然不同的相变机制或两类铁电体: 位移型与有序-无序型。前者把从顺电相转变到铁电相的起因归结为晶格对某些振动模的不稳定性(软模); 后者在于单胞内活性原子(赝自旋)在几个(最简单时为 2 个)平衡位置之间的统计无序到有序。但最近十多年的研究表明, 许多现象不能用单纯的位移或有序-有序机制来说明。例如, 一直认为是位移相变的 BaTiO_3 , KNbO_3 , SrTiO_3 和一直认为是有序-无序型的 $\text{TSCC}^{[7]}$, 都不是原来认为的那种情况。支持 BaTiO_3 是位移型的是软模的非弹中子散射和红外反射实验, 由 1350K 到 520K 时软模频率遵从 $\omega_s^2 \propto (T - T_c)$, 但从 520K 到 T_c 时 ω_s 都与 T 无关, 并趋近饱和。在铁电-顺电相变时无任何振动模发生突变, Vogt 等人由超喇曼低频散射(频率一直低到 4cm^{-1}) 及静介电常数 ϵ_s 的值, 推导出 T_c 附近特征频率为 7.5cm^{-1} 的弛豫模。支持 BaTiO_3 是无序-有序相变的是扩散 X 射线散射实验, 以及在临界区内由极化涨落引起的强准弹性中子散射实验, 给出 $T_c - 270^\circ\text{C}$ 时的极化涨落是弛豫型的, 因此提出涨落可用赝自旋描述。

KNbO_3 是有三个相变点的连续相变铁电体^[8], 而且三个相变点的特征振动模 F_{1u} , E 和 B 模都分别有软化行为。但顺电(立方)到铁电(四方)的软模并未引起结构破缺, 只有最后一个由正交到斜方的 B_2 模在相变点附近才是不稳定的, 软模才触发结构相变, 而 T_c (顺电到铁电)时的相变则主要由涨落所触发。

到目前为止, 已发现钛酸锶、磷酸二氢钾及其它一些铁电体都有位移和有序-无序行为的交叉或共存。因此十多年来, 这方面的许多研究者都试图把二者统一起来。事实上这只是在不同温度下占支配地位的形式不同而已, 到目前为止, 已提出几个统一模型, 如声子与赝自旋间的线性耦合模型, 耦合势阱模型^[9], 无序-有序相变为混合相变模型, 有序-无序和位移型本质相同模型(形式上类似于赝自旋-声

子-耦合模型)。统一模型是铁电相变研究的一个大的进步, 它以实验事实为根据, 说明了从前划分相变类型的局限性, 并说明它们只是一个统一根源(模型)的两个极端。但到目前为止, 它只能定性的说明铁电相变的问题, 这只是一个初步的工作。

在固体的相变过程中, 通常把出现某种区域的原子特性的周期分布称作调制结构。若调制周期不是原来点阵周期的简单整数比时, 称为无公度, 称这个新相为无公度相, 反之称为公度及公度相^[10]。

无公度相作为基态是不稳定的, 通常只在有限温度范围内才处于稳定状态。使无公度相稳定的能量称为锁定能。随着温度的降低, 晶格周期变得更长, 在某一温度下, 公度结构变得比无公度结构更稳定, 因此发生无公度-公度相变。在七十年代以来, 铁电体(包括铁电液晶)公度-无公度相的存在, 引起实验物理和理论物理工作者的极大兴趣。在铁电性电介质中, 无公度相一般出现在铁电相之前, 如溴化铷(Rb_2ZnBr_4), 亚硝酸钠(NaNO_2), 硫脲 [$\text{Sc}(\text{NH}_2)_2$]。目前铁电体无公度相变的起源还不十分清楚, 长波相子的测量也很困难, 以及更多的无公度铁电体系的发现, 还有待于今后的努力。

二、电介质的应用

无论是在日常生活中还是工业、国防建设中, 电介质都是应用得最多的物质之一。因为在发电、输电和用电中都离不开电介质。良好的绝热物质也都是电介质。铁电、压电、驻极体已成为重要的功能材料和元器件。

1. 压电体的应用 (1) 计测用如石英钟、表、声纳压电陀螺, 重力谱, 压电微量秤(它测质量的灵敏度可达 $10^{-12}\text{g}/\text{cm}^2$ 的量级), (2) 电子学器件, 如滤波器, (延迟线), 表面波器件(微波放大、衰减、延迟等), (3) 执行器, 如多层压电陶瓷双晶执行器, 心脏压电泵, 超声压电马达, 线位移控制器, 电-机械阀门, (4) 能源, 如引燃引爆、脉冲大功率能源、脉冲高电压(小功率)能源。

2. 铁电体的应用 用于制作铁电电容器; 利用热

释电效应的光敏元件, 红外探测及成像, 功率计; 利用非线性光学效应的激光倍频、调制、开关, 全息存贮、光负共轭混频器件; 铁电-压电体(凡是铁电体都是压电体), 而且凡是压电常数、压电耦合系数大的都是这类材料; 利用正温度系数效应的铁电陶瓷半导体, 用于工业生产过程的自动控制, 彩电的自动消磁, 电机起动, 过电流防护, 防火保护, 大功率引燃, 晶体管温度补偿。

3. 驻极体的应用用于静电照相及印刷; 医学上用于断骨再植, 制作人工生物膜(与人体组织不产生抗体); 制作驻极体马达以用于除尘器, 窃听器, 放射线计量计, 宇宙加速度计, 录音和话筒的音响系统中。

此外, 生命物质介电性质的研究取得明显进展, 动物的骨、筋、腱、血管壁等都是压电体或驻极体, 去氧核糖核酸(DNA)、氨基酸等便是极性电介质, Frölich 十多年前提出的生物相

(上接第 546 页)

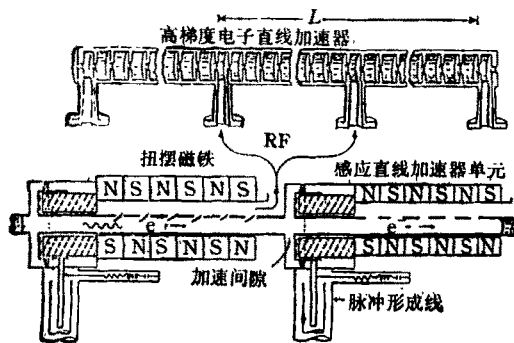


图 8 双束加速器示意图

抗与频率平方根成正比, 在同样的功率之下, 频率愈高, 加速场强也就愈高。这种加速器的模型试验正在进行。另外一种双束加速器是在西德 DESY 进行研制的。它是利用一个低能强流的环形电子束, 从加速管外缘通过激发尾场来加速在轴心通过的高能弱流粒子束。它又称为尾场加速器。

以上两种双束加速器的加速梯度可达 100—200MeV/m, 即比现有的梯度提高约一个数量级, 两者都在模型试验阶段, 不久即可得到

干共振理论^[11], 也得到越来越多的证实。可以预料, 生物电介质的研究不仅会给电介质物理本身, 而且会给医学、生物物理等, 都将带来重大的进展。

参 考 文 献

- [1] I. Bunget and M. Popeson, *Physics of Solid Dielectrics*, Amsterdam Elsevier, (1984), 21—63.
- [2] V. M. Fridkin, 著, 陈志雄等译, 铁电半导体, 华中工艺学院出版社, (1985).
- [3] J. J. O'Dwyer, *The Theory of Dielectric Breakdown of Solids*, Oxford, (1964).
- [4] H. R. Zeller, *Proc. 2nd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, Erlangen, Germany, July 7—10, (1986), 98.
- [5] A. K. Jonscher & R. Lacoste, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-19 (1984), 567.
- [6] K. L. Ngai et al., *Nature*, 277 (1979), 185.
- [7] S. D. Prokhorova et al., *Ferroelectrics*, 25(1980), 629.
- [8] F. Gervais, *Ferroelectrics*, 53(1984), 91.
- [9] S. Aubry, *Ferroelectrics*, 16(1977), 313.
- [10] Per Bak, *Rep. Prog. Phys.*, 45(1982), 589—608.
- [11] H. Frölich, *Coherence in Biology*, Springer-Verlag Berlin, (1983), 1—4.

明确的结果。

总的说来, 新的加速原理同时提出了大量的新的技术要求。新的加速器将具有高场强以减少建造费用, 具有高效率以节省能源, 具有低发射度和更强聚焦以提高亮度 (SLC 使用微米束, 下一步将使用截面为 Å 量级的粒子束!) 等等。目前情形是实验工作远远落后于理论, 必须大力加强才能促使超高能加速器的早日出现。

本报告中关于兰州重离子研究装置情况由李振中同志提供, 关于合肥同步辐射装置情况, 由何多慧同志提供, 低能加速器应用取材于粒子加速器学会的《我国低能加速器与射线技术应用的发展、现状与分析》调研报告(执笔: 梁岫如)。

参 考 文 献

- [1] T. Weiland, *The Generation of High Fields for Particle Acceleration to Very High Energies*, CERN, GENEVA, (1985), 13.
- [2] *The State of High Energy Physics*, American Institute of Physics, AIP CONF. PROC., No. 134 (1985).
- [3] *Laser Acceleration of Particles*, American Institute of Physics, AIP CONF. PROC., No. 130 (1985).
- [4] *Elementary Particle Physics*, National Academy Press, (1986).
- [5] *The Challenge of Ultra-high Energies*, CERN, GENEVA, ECFA-RAL meeting, (1982).