

功能介质理论基础

樊慧庆 编著



科学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍功能介质材料的微观理论基础及其晶格动力学、统计热力学方法,内容从相关的基本概念和基础知识出发,由浅入深,也涉及绝缘介质、半导体、磁性介质、铁电体等功能介质材料的结构特征与设计,以及其在广域波段的电学、光学、热学、声学 and 磁学等性能和前沿进展,全书共分6章.

本书可作为综合大学及相关高等院校本科生和研究生教材,也可供有关专业的科研工作者、教师和学生用作参考书,同时可供从事新材料及相关功能介质领域的高级工程技术人员阅读.

图书在版编目(CIP)数据

功能介质理论基础/樊慧庆编著. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-034103-7

I. ①功… II. ①樊… III. ①介质材料—研究 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 076484 号

责任编辑:钱 俊/责任校对:包志虹

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2012 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 6 月第一次印刷 印张: 14 3/4

字数: 284 0000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

材料是人类进行生产、生活和社会活动的重要物质基础,对社会生产力的提高起着非常巨大的推动作用,每一项重要科学与技术的发展,总是要有相应的材料作为基础,新材料和新器件的突破往往会导致新的产业诞生和新的技术变革,对工业发展乃至人类生活产生巨大的影响。

材料大体上可划分为结构材料和功能材料两大领域,结构材料可以被人们清晰地看到和利用,如日常生活中的木头、塑料、钢铁等材料为人们所熟知;功能材料利用其优异的电、光、热、磁等性质,在现代信息社会中伴随我们生活的方方面面,却不易为人们所看见,如电脑、手机、网络等中的核心高性能基础信息材料与器件,功能介质材料就是主要涉及这一类性质的先进新材料,其恰恰是现代材料科学与工程研究的热点与重要发展方向。

当今材料科学与工程领域十分活跃,理论研究的新概念、技术创新的新构想、工艺方案的新方法不断出现,为了适应高素质人才培养和学科建设需要,从2003年开始,我们在西北工业大学材料科学与工程专业研究生中开设了“功能介质理论基础”专业课。本书是为该课程所编写的教材;在授课的同时,不断修改,课题组的相关研究工作也逐步推进,结合国内外相关领域的最新研究进展和科学发现,适当补充完善。

本书的内容安排如下:前三章重点是功能介质物理的基本内容,包括极化理论、统计热力学、晶格动力学,对没有学习过固体物理的学生,通过这三章的学习,可具备一定的固体物理学基础;第4章引入功能介质的晶体结构与微介观设计,希望将材料科学的基础知识与功能介质材料设计相结合;第5章介绍功能介质的性质,特别是功能介质材料在广域波段的电学、光学、热学、声学和磁学等性能与耦合效应,可适当地反映出功能介质材料的应用范围和重要性;第6章简要说明几类典型功能介质材料的前沿进展情况,以期点出功能介质材料研究的发展方向。

本书的写作,得到了西北工业大学多位老师、同事和研究生的长期支持和大力帮助,在与他们以及国内外学术同仁的交往和讨论中,获得了许多启发和感悟。特别是通过所开设研究生课程中的多次讲授,并结合指导研究生的科研实践,本书得以不断获得修正和补充,最初的书稿整理和现在一些内容来自作者指导研究生的学位论文,包含了他们的诸多辛勤工作与贡献,恕不一一列出。在此一并感谢!

在本书的写作过程中,作者学习和引用了其他同类教材和专著中的文字及图表,结合自己的理解和教学需要,有所调整、简单归纳和直接引用,并未能对每一点

逐条考证其出处, 因此没有能够有效全面注明其原始的来源, 在此表示歉意, 深深地感谢所有为相关知识财富的积累作出贡献的人和有关原作者. 由于作者的科研工作水平有限和教学实践经验不足, 书中难免有不足之处, 诚恳地希望广大读者批评指正, 从而取其有用之点, 去其妄为之处.

樊慧庆

2012 年 3 月

目 录

前言

第 1 章 功能介质的微观理论基础	1
1.1 电磁场中的电荷与极化	2
1.1.1 电荷和电荷组及其电磁作用	2
1.1.2 极化的微观机制	4
1.2 介电常数与有效场	9
1.2.1 介电常数的两个定义	9
1.2.2 微观与宏观的联系 —— 有效场	10
1.2.3 复介电常数与介质损耗	13
1.3 瞬态电场与弛豫现象	16
1.3.1 德拜弛豫方程	17
1.3.2 德拜理论的修正	19
1.3.3 共振	21
1.4 离子电导与电荷注入	22
1.4.1 直流电场下介质的导电特性	23
1.4.2 离子电导与缺陷化学	24
1.4.3 电荷注入现象	27
1.5 介质破坏与击穿	30
参考文献	33
第 2 章 功能介质的热力学原理	34
2.1 统计热力学方法	35
2.1.1 基本假设	36
2.1.2 麦克斯韦-玻尔兹曼统计	36
2.1.3 量子统计	39
2.2 特性函数	40
2.3 相变	41
2.4 朗道的唯象相变理论	43
2.4.1 对称破缺和序参量	43
2.4.2 二级相变	45
2.4.3 存在外场时的朗道理论	47

参考文献	49
第 3 章 功能介质的晶格动力学	50
3.1 束缚系统的晶格振动	50
3.1.1 束缚原子体系的振动	50
3.1.2 简谐振动模	52
3.1.3 小振动能量的量子化	53
3.1.4 二次量子化	55
3.2 晶体中的声子	57
3.2.1 晶体的理想化近似	58
3.2.2 布里渊区	61
3.2.3 声学支和光学支振动	63
3.2.4 三维理想晶体	65
3.3 软模	67
3.3.1 铁电软模	67
3.3.2 非谐作用下的软模	67
3.4 赝自旋	70
3.4.1 伊辛模型	70
3.4.2 有相互作用的赝自旋系统	71
参考文献	72
第 4 章 功能介质的晶体结构与微介观设计	74
4.1 晶体构造的周期性和对称性	74
4.1.1 空间点阵理论	74
4.1.2 晶体的宏观对称性	78
4.1.3 晶体的微观对称性	86
4.2 晶体的物理性质与晶体的对称性	93
4.2.1 空间坐标变换和晶体的对称操作	93
4.2.2 张量的定义	95
4.2.3 一阶张量表示的晶体物理性质	97
4.2.4 二阶张量表示的晶体物理性质	97
4.2.5 三阶张量表示的晶体物理性质	101
4.2.6 四阶张量表示的晶体物理性质	104
4.3 典型晶体构造与构造原理	105
4.3.1 AX 结构	106
4.3.2 AX ₂ 结构	109
4.3.3 A _m X _z 结构	112

4.3.4	ABX ₃ 结构	113
4.3.5	AB ₂ X ₄ 结构	116
4.4	类质同象和同质多象	118
4.4.1	类质同象概念	118
4.4.2	影响类质同象的因素	119
4.4.3	同质多象的概念	120
4.4.4	同质多象转变	121
4.5	微介观设计	122
	参考文献	124
第 5 章	功能介质的性质及其耦合效应	125
5.1	力学性能	126
5.1.1	弹性模量	127
5.1.2	机械强度	127
5.1.3	断裂韧性	128
5.2	电学性质	129
5.2.1	电介质的极化	130
5.2.2	电介质的介电常数	131
5.2.3	电介质的耐电强度	133
5.2.4	电介质的介电损耗	133
5.2.5	电介质的电导	134
5.3	热学性能	135
5.3.1	比热容	136
5.3.2	膨胀系数	137
5.3.3	热导率	139
5.3.4	热稳定性	140
5.4	光学性能	140
5.4.1	光的反射和折射	141
5.4.2	材料对光的吸收和色散	148
5.5	磁学性质	153
5.5.1	原子的磁性	154
5.5.2	物质的抗磁性	155
5.5.3	物质的顺磁性	156
5.6	耦合性质 (铁电、热电、压电、光电)	158
5.6.1	铁电性	159
5.6.2	热电性	162

5.6.3 热释电性	165
5.6.4 压电性	166
5.6.5 光电性	168
参考文献	176
第 6 章 功能介质的若干前沿问题	177
6.1 纳米材料	177
6.1.1 概述	177
6.1.2 基本概念	178
6.1.3 纳米材料特性上的奇异性	183
6.1.4 纳米材料的发展现状和趋势	189
6.2 生物材料	190
6.2.1 概述	190
6.2.2 天然生物材料特性	191
6.2.3 医用生物材料	193
6.2.4 生物材料的发展现状	198
6.3 环境材料	203
6.3.1 概述	203
6.3.2 材料的环境影响评价	206
6.3.3 国内外环境材料应用性研究进展	209
6.4 智能材料	213
6.4.1 概述	213
6.4.2 金属系智能材料	216
6.4.3 无机非金属系智能材料	217
6.4.4 智能材料的设计思路	220
6.5 超材料	222
6.5.1 超材料概述	222
6.5.2 超材料的分类	223
参考文献	225

第1章 功能介质的微观理论基础

讨论物性时,可以把物质看作电子、原子、离子、分子的集合体.从基本相互作用看,原子或分子之间各式各样的作用力可还原为电磁相互作用.这样,对在科学与技术领域有重要应用的功能介质的研究便可归结为介质在内外条件下的各种电磁作用,于是统一的电磁理论大显身手.在此作用下,电荷载体(电子、离子、空穴等)在介质中移动形成电导,介质两端分别出现正、负表面电荷,体内电场为零;另一种情况是电荷载体仅能在原子尺度的范围内移动(束缚电荷),介质两端出现极化表面电荷,体内建立新电场,称为电极化.

电极化不仅在电场作用下产生,某些功能介质在外界应力作用下,也能够出现电极化现象.例如,钛酸钡晶体被压缩后两端出现相反的极化电荷(应变极化),这就是压电效应.没有外电场时,某些功能介质分子因内部正、负电荷的重心不重合而呈现电偶极矩(自发极化),这一现象最初是在样品加热时观察到的.加热出现极化的现象被称为热释电效应.更特殊的现象是一些材料的自发极化能在外电场作用下方向发生变化,因而在交变电场作用下出现类似磁滞回线的电滞回线,这种材料称为铁电材料.

在外场的作用下,电荷载体在空间的移动形成各种类型的极化,整个介质出现宏观电场.但由于库仑作用是长程的,原子除受到外加电场 E 的作用外,还要受到介质内其他粒子的感应电矩的电场作用,这就引出了局域场(有效场)的计算问题.局域场的计算沟通了微观量和宏观量之间的联系.同样由于关联粒子的干扰,建立不同的极化过程所需的时间不同,当极化落后于激励信号的变化时,便出现弛豫现象.与关联粒子的作用引起极化滞后通常伴随着能量的耗散,产生介质损耗.可见,极化弛豫和介质损耗是从不同的角度(时间和能量)出发描述同一个问题.

外界(如电极)在电场作用下注入电荷,以及电场对介质原子和分子的作用产生载流子,从而形成微传导电流,称为电介质的电导.当介质处在足够高的电场中时,会突然地或者逐渐地被击穿,形成一处或几处导电点.通常所观测到的击穿电场的范围在 $10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{ V/cm}$,宏观地来看这属于高电场,但从原子尺度计算(电子极化率)来看,这个场强是很低的,也就是说击穿不是原子或分子的直接作用,而是不能被介质补偿的能量集聚的结果.

至此可见,由束缚电荷的空间移动形成极化,极化的时间性产生的弛豫构成了理论研究的主要问题.介质的电导与电极化的同时存在为研究带来了难度,介质击

穿的物理讨论到目前为止也只是初步的。因此,本章首先从介质中的各种荷电粒子对电磁场作用的频率响应入手,给出电极化的微观表述;接着介绍描述极化的宏观参量——介电常数,通过有效电场的问题联系宏观与微观;微观极化的滞后效应引起介质能量损耗,在宏观上定义为复介电常数,在时间上表现为极化弛豫,重点介绍了德拜的弛豫理论,简单给出共振吸收的描述;随后介绍介质电导中离子电导和电荷注入现象,特别提到研究更复杂的电导机理的缺陷化学方法;最后照例对介质破坏与击穿作了论述。遗憾的是,受篇幅所限,本章并不涉及非均匀介质的内容,即便是双层介质模型这样最基本的非均质模型也不讨论。另外更特殊一些的极化,如应变极化和自发极化也不在本书讨论之列。

1.1 电磁场中的电荷与极化

1.1.1 电荷和电荷组及其电磁作用

在任何介质中,存在各种类型的电荷和电荷的组合,它们是按照原子核和电子的经典模型定义的各种点电荷,或是根据量子力学定义的各种分布电荷。现在考虑各种电荷和电荷组及其相互作用。

1. 内层电子

内层电子紧紧地被核束缚着,受外电场的影响很小。但是,它们能伴随高能量($\approx 10^4 \text{eV}$)的、短波长($\approx 10^{-10} \text{m}$)的、对应于 X 射线范围的电磁场而共振。

2. 外层电子

外层电子即价电子,原子或分子的极化率主要由它们贡献。并且,对伸长形状的分子而言,也是由它们引起分子对外电场的取向。

3. 自由电子

自由电子贡献与电场同相位的电导。当施加电场 E 时,它们以速度 $v = \lambda E$ 移动。其中,迁移率 λ 是指一种给定材料在一定温度下的特性,它计入了所有的非弹性碰撞,这些碰撞给电场中的电子一个平均速度。

4. 束缚离子和偶极子

束缚离子或两种带异性电荷而互相束缚的离子,形成分子偶极子(如 H^+Cl^-)或形成缺陷偶极子(如晶体中的空位与替代离子组合)。在电场中,这些永久偶极子受到取向转矩的作用。

5. 自由离子

如在非化学计量的离子晶体中的自由离子, 在外电场作用下也能移动, 但是通常迁移率较低.

6. 离子偶极子

如 OH^- , 同时具有离子和偶极子的特征.

当施加频率为 ω 的电磁场时, 这个电磁场使上述的一种或几种形式的电荷发生振荡. 每一种电荷类型都有它本身的临界频率, 临界频率依赖于相关的质量、弹性恢复力和摩擦力. 在临界频率以上, 它们与电磁场的相互作用变得极小. 频率越低, 则会有越多类型的电荷处于受激状态.

图 1.1 给出一种极性材料典型的复介电常数谱的实部和虚部 (ϵ' 和 ϵ''). 我们可以看到, 由于内层电子具有 10^{19}Hz 数量级 (X 射线范围) 的临界频率, 因此频率高于 10^{19}Hz 的电磁场不可能在原子内激起任何振动, 所以对材料没有极化效应. 在此频率下, 材料的介电常数和真空介电常数 ϵ_0 相同 (图 1.1 中点 1). 如果频率低于内层电子的共振频率, 则这些电子可以受到电磁场电分量的作用, 随电磁场而振动, 使材料极化, 相对介电常数增加到大于 1 的值 (图 1.1 中点 2).

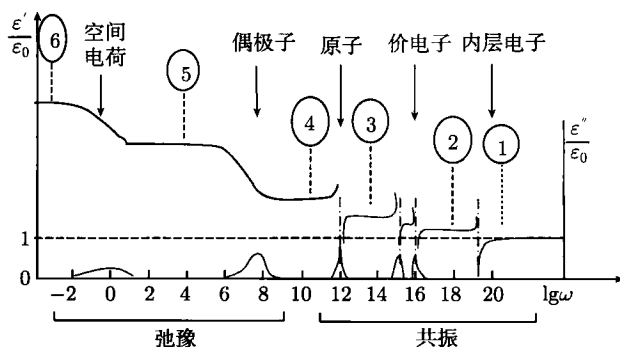


图 1.1 电磁场与介质间各种类型的相互作用及其相关的相对介电常数

若电磁场的频率低于价电子的共振频率 ($3 \times 10^{14} \sim 3 \times 10^{15}\text{Hz}$, 即从紫外到近红外的光谱范围), 则价电子参与介质的极化, 提高介电常数的值 (图 1.1 中点 3). 若电磁场的频率在 $10^{12} \sim 3 \times 10^{13}\text{Hz}$ 范围内, 将会发生原子振动的“共振”过程 (图 1.1 中点 4).

在上述所有的过程中, 受电场影响的电荷可认为是受弹性力的作用, 即电荷的位移与弹性力成正比. 需要指出的是上述电荷共振的经典力学的机械模拟仅是一种近似, 精确的处理需要运用量子力学的方法. 但是这些体系的量子数很大, 使得这个经典共振模型 (考虑了摩擦项) 可以给这些相互作用以满意的描述.

进一步, 当外加电磁场的频率低于原子振动频率, 由于不可逆热力学过程, 电荷与电磁场的相互作用不再是弹性的, 而具有黏滞性的特点. 但外场施加或撤除时, 偶极子取向的迟缓集合, 或在电极附近离子、空间电荷的迟缓聚积, 都是所谓的“弛豫”过程. 弛豫过程取决于电荷之间的相互作用.

1.1.2 极化的微观机制

任何粒子 (电子、原子、离子、分子) 在电场 E 中都能产生一个感生偶极矩 μ , 根据静电学定义:

$$\mu = \alpha E \quad (1.1)$$

式中, α 为粒子的 (微观) 极化率. 对球对称的原子而言, 感生偶极矩必定平行于外电场方向, 且极化率 α 为一个标量. 一般的离子和分子不具备球对称, 这种情况下感生偶极矩不平行于 E , 极化率 α 是一个关于分子主轴的二阶张量. 如图 1.2 所示, 当平行板电容器加电场时, 介质内部将引起电极化. 介质在电场作用下的极化程度用极化强度矢量 P 来表示, P 是电介质单位体积内的感生偶极矩:

$$P = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \mu}{\Delta V} \quad (1.2)$$

式中, ΔV 为体积元. 电极化有三种基本的方式: 电子云位移极化 P_e , 离子位移极化 P_i 和偶极子取向极化 P_0 . 因此总的微观极化率为各种贡献的和:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_0 \quad (1.3)$$

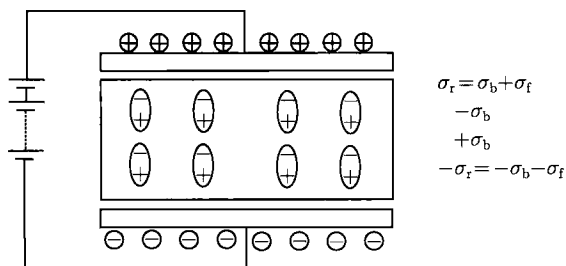


图 1.2 在电场中介质的极化模型

在高聚物和凝聚态物质中, 还有更复杂的极化机制, 比如空间电荷极化. 以下介绍这四种微观电极化机制.

1. 电子云位移极化 P_e

原子是由原子核和绕核的电子云构成. 当原子处在电场中时, 轻的电子云会发生变形或移动, 而重的原子核几乎不改变位置 (图 1.3). 结果造成正、负电荷重心

偏离,即所谓的电子云畸变引起电极化。对应于电子绕核运动的周期, P_e 在大约 10^{-14}s 内发生。

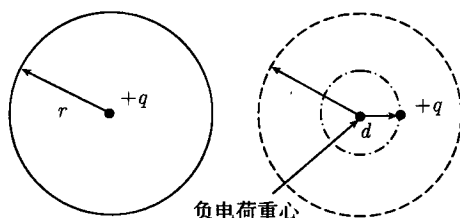


图 1.3 电子云位移极化, 右边为加上电场的情况

目前对于实际介质, 单个原子的电子极化率 α_e 的精确量子力学计算没有意义。这里仅讨论定性的简化模型: 具有一个点状核的球状原子。

一个中性原子可以看成是由一个电荷为 Q 的正点电荷和周围具有均匀电荷密度、半径为 R 的球状电子云组成。当施加外电场时, 电子云中心受电场作用 ($F = QE$) 偏离球心。当与正电荷对它的库仑引力平衡时, 相对于原子核移动距离 d 。根据高斯定律, 电子云与原子核之间的库仑引力相当于以 O' 为中心, d 为半径的小球内负电荷与 O 点正电荷之间的引力, 则有

$$QE = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 d^2} \cdot Q \left(\frac{d}{r}\right)^3 \quad (1.4)$$

因此,

$$\mu = \alpha E = Qd = 4\pi\epsilon_0 r^3 E \quad (1.5)$$

以及

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (1.6)$$

原子半径的数量级为 10^{-10}m , 因此, α_e 的数量级为 $10^{-40}\text{F}\cdot\text{m}^2$ 。由简化模型可以得到两点定性的结果: 第一, 一般大小的宏观电场所能引起的电子云畸变是很小的; 第二, 半径越大的原子, 电子云位移极化率一般越大, 即是说远离核的外层电子(价电子)受核的束缚较弱, 容易受外电场作用而对极化率作出较大贡献。

此外, 还有两个经典的电子极化计算模型: 圆周轨道模型和物质球模型。对于其具体的内容以及各种模型的实际检验结果, 感兴趣的读者可以参考科埃略的《电介质物理学》一书。孟中岩和姚熹的《电介质理论基础》则较为详细地总结了式 (1.6) 的一般结论。

2. 离子位移极化 P_i

离子晶体是由正、负离子规则排列而构成。当离子晶体或其集合体处在电场中时, 正、负离子分别向相反的方向偏移, 宏观偶极矩不再为 0, 从而引起极化。对应

于离子固有的振动周期, P_1 在 $10^{-13} \sim 10^{-12}\text{s}$ 内发生.

下面介绍简化计算离子极化率的谐振子模型. 考虑一个如图 1.4 所示的孤立正、负离子对, 当施加一个平行于离子对的电场 E 时, 距离 d 会增加到 $d+x$, 由胡克定律得

$$qE = kx \quad (1.7)$$

式中, 系数 k 是弹簧常数. 相应地, 正、负离子对形成的偶极矩也增加一个量:

$$\Delta\mu = qx = \frac{q^2 E}{k} \quad (1.8)$$

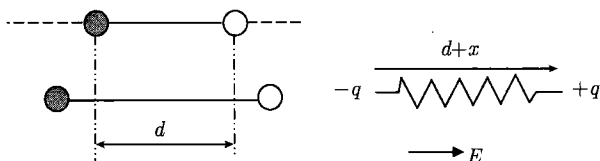


图 1.4 孤立正、负离子对及其谐振子模型

从 (1.1) 式得

$$\alpha_i = \frac{q^2}{k} \quad (1.9)$$

若正、负离子的质量分别为 m_1 、 m_2 (可以由原子量除以阿伏伽德罗常量获得), 则约化质量 $m = (m_1 + m_2)/m_1 m_2$, 谐振子的动力学方程为

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{k}{m} x = 0 \quad (1.10)$$

根据这个方程, 谐振的本征频率为

$$f = 2\pi\omega = 2\pi\sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1.11)$$

由此得到弹簧常数 $k = m\omega^2$, 所以离子极化率为

$$\alpha_i = \frac{q^2}{m\omega^2} \quad (1.12)$$

采用典型的原子质量和红外吸收频率时, 得到离子极化率与电子极化率有相近的数量级: $10^{-40}\text{F}\cdot\text{m}^2$.

3. 偶极子取向极化 P_0

具有非对称结构的分子或多或少具有电偶极子. 通常由于热运动, 无论在时间和空间上偶极子都是任意取向的. 当它处在电场中时, 偶极子将沿电场方向统计地一致取向, 产生电极化. P_0 是非常慢的一种, 需要 $10^{-6} \sim 10^{-2}\text{s}$ 才能达到稳定状态.

为了使问题简化, 我们不考虑偶极分子之间和偶极子间的相互作用, 因此它们只受热运动的支配, 即自由偶极子. 自由偶极子的聚集体相当于极性气体的情况. 在热平衡状态下, 同一时间一定空间范围内的不同偶极矩取向是杂乱无章的, 显示出各向同性, 大量分子平均瞬时偶极矩等于零, 可表示为

$$\langle \mu \rangle = 0 \quad (1.13)$$

式中, 以尖括号表示一个热平衡统计系综的平均值 (有关统计热力学方法会在第 2 章进行阐述). 这种情况对应于图 1.5 中的状态 I.

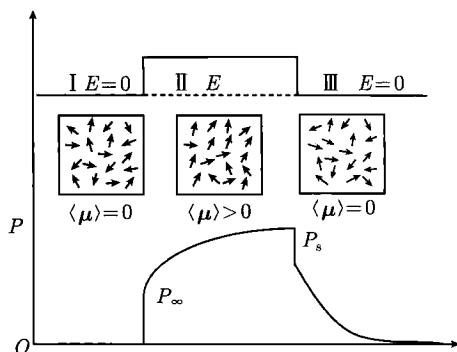


图 1.5 偶极子的取向极化

当存在外电场时, 分子受到转矩的作用, 逐渐使它们的取向与外电场平行. 但是热能抵抗这种趋势, 直到建立新的平衡. 若设一个偶极子某瞬时与电场成 θ 角, 则偶极矩沿电场方向的分量为

$$\mu_E = \mu_0 \cos \theta \quad (1.14)$$

此时, 该偶极子的势能为

$$U = -\mu_0 E \cos \theta \quad (1.15)$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼统计, 偶极矩沿电场方向的分量的统计平均值为

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \langle \cos \theta \rangle \quad (1.16)$$

其中,

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \exp \left(\frac{\mu_0 E}{kT} \cos \theta \right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp \left(\frac{\mu_0 E}{kT} \cos \theta \right) \sin \theta d\theta}$$

令 $x = \mu_0 E / kT$, 上式可化为

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth x - \frac{1}{x} = L(x) \quad (1.17)$$

式中, $L(x)$ 称为朗之万函数. 图 1.6 给出了它的图解表示. 形式上可见随着 x 的增大 (对应于 E/T 的增大), $\langle \cos \theta \rangle$ 从 0 增至 1. 这是因为当 E/T 增大时, 电场的取向作用压倒温度的扰乱作用, 使得偶极子都趋向与外电场平行. 就实际介质而言, $\mu_0 E$ 和 kT 的比值远远小于 1, 所以我们只需要在 0 点附近展开朗之万函数:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots \quad (1.18)$$

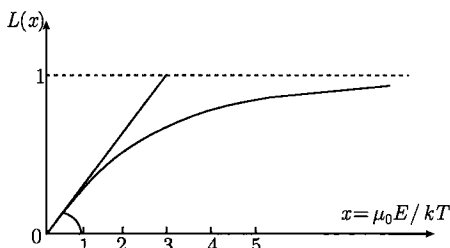


图 1.6 朗之万函数的图示

一般情况下只取头一项即可, 于是得到

$$\langle \mu \rangle = \left(\frac{\mu_0^2}{3kT} \right) E \quad (1.19)$$

由此得到极化率, 即

$$\alpha_0 = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (1.20)$$

式中, k 为玻尔兹曼常量; T 为绝对温度. 对一个典型的偶极子 $\mu = e \times 10^{-10} (\text{C} \cdot \text{m})$, $\alpha_0 \approx 2 \times 10^{-38} (\text{F} \cdot \text{m}^2)$.

4. 空间电荷极化 P_s

前述的三种极化机制是由束缚电荷载体的位移或转向引起的, 而空间电荷极化是由自由电荷的移动引起的. 介质中自由载流子的移动, 可以被缺陷和不同截至的分界面所捕获, 形成空间电荷的局部聚集, 使得介质中电荷分布不均匀, 从而产生偶极矩, 称其为空间电荷极化. 由于它们难于运动, 只有在频率很低时才对外场有响应.

在气体、液体和理想晶体中, 经常出现的极化机制为电子云位移极化、离子位移极化和偶极子取向极化. 在非晶固体、聚合物高分子和不完整的晶体中, 出现空间电荷极化. 在处理空间电荷极化时, 在一定程度上等效地化为偶极子取向型, 并采用十分复杂的统计方法. 在陶瓷等多晶体中, 晶粒边界层缺陷很多, 容易束缚大量的空间电荷, 这类问题的微观极化机制更为复杂, 目前处于总结工艺经验的阶段.

通常,极化是由这几种方式叠加而成的. 值得一提的是某些带有电矩的基团产生的极化,如某些缺陷所形成的偶极矩连同周围受其感应的部分而成的微区(极性微区),以及铁电体中的畴壁. 它们因为质量大而运动缓慢.

1.2 介电常数与有效场

1.2.1 介电常数的两个定义

由 1.1 节我们知道,介质在电磁场中发生极化,并且计算了各种微观的极化率. 下面我们通过介电常数来考察介质极化的宏观行为.

定义 1 介电常数等于两固定距离点电荷在介质与在真空相互作用力的比值. 根据库仑定律,在无限均匀介质中的两个点电荷 q_1 、 q_2 之间的相互作用力为

$$F = k \frac{q_1 q_2}{\epsilon_r r^2} \quad (1.21)$$

式中, k 为实验测定的比例常数,为了简化常用的库仑定律的推导公式,将 k 写成

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.22)$$

式中, ϵ_0 为无量纲的常数,由实验测定. 于是有

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (1.23)$$

显然,根据定义 $\frac{F_{\text{真空}}}{F_{\text{介质}}} = 1$, 即真空的介电常数为 1. 实际上常常做进一步简化,令 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$. 这时候,称 ϵ 为介质的绝对介电常数. 相应地上面定义的介电常数 ϵ_r 改称为相对介电常数,真空的绝对介电常数为 $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi k} \approx 8.85 \times 10^{-12} (\text{F/m})$.

定义 2 介电常数等于平行板电容器充以介质时的电容量 C 与真空时的电容量 C_0 的比值

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1.24)$$

设平行板电容器极板面积为 A , 极间距离为 d , 施加电压 V , 真空时极板上电荷密度为 σ_0 . 此时,电容器容量为

$$C_0 = \frac{\sigma_0 A}{V} \quad (1.25)$$

并且根据静电场高斯定律,平行极板间任一点的场强为

$$E = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \quad (1.26)$$