

电介质材料及其介电性能

〔法〕 R.科埃略 B.阿拉德尼兹 著

科学出版社

电介质材料及其介电性能

[法] R. 科埃略 B. 阿拉德尼兹 著

张冶文 陈 玲 译

科 学 出 版 社

2000

内 容 简 介

本书论述实际工程中常常遇到的电介质理论基本问题,同时介绍该领域国际上的最新研究成果及其应用.全书共6章,主要介绍稳恒电流;电荷注入;绝缘体中电荷分布与电场分布的测量;介质破坏等.每章末尾还有附录.本书内容深入浅出,注重解决实际问题.

本书可作为大专院校有关专业的本科生、研究生的教材,也可供工程电介质和电介质物理领域中的科技人员参考.

图书在版编目(CIP)数据

电介质材料及其介电性能/[法]科埃略(Coelho, R.),[法]阿拉德尼兹(Aladenize, B.)著;张冶文、陈玲译.-北京:科学出版社,2000

ISBN 7-03-007836-5

I. 电… II. ①科… ②阿… ③张… ④陈… III. ①电介质-材料②绝缘材料-介电性质 IV. TM21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 37425 号

Les diélectriques
propriétés diélectriques, matériaux isolants

Roland Coelho

Bernard Aladenize

(1993)

(Editions Hermès)

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

新蕾印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000年3月第一版 开本: 850×1168 1/32

2000年3月第一次印刷 印张: 6 3/4

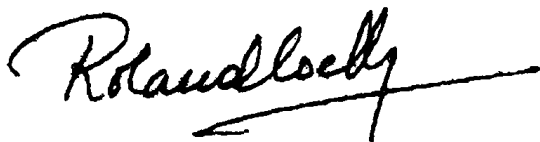
印数: 1—2 300 字数: 171 000

定价: 17.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

致中国读者的话

我们很荣幸地得知我们的著作《电介质材料及其介电性能》(Hermès 出版社, Paris, 1993 年), 已由张治文教授等人翻译成中文, 并由科学出版社出版它的中文版, 在中国发行. 我们十分感谢和祝贺张治文教授等人所做的工作. 也许, 我们的下一代人或者再下一代人将要学习中文, 他们会感谢有人将有关著作翻译成法文!

A handwritten signature in black ink, reading "Roland Kock". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke extending to the right.

(R. 科埃略)

前 言

电介质物理学上的新的尝试,自从 R. Fournie 的著作及 Jonscher, Bungetr 和 Popescu, Chelkovski, Scaife 和 Dissadoey 及 Fothergill 等人^①的专题论著问世之后就算已经完成了吗?

科埃略在 1979 年出版的小册子尽管不理想,但还是受到了人们欢迎,甚至该书在光学领域中也受到重视. 电介质物理学作为一系列基础学科之一,虽然不像其它学科那么容易引起人们的兴趣,但却具有本身的特殊性和中介性. 本书的读者对象是材料学科的学生,他们中的许多人未来将成为物理学家、化学家、电子学家、工程师或初级研究员.

本书的某些章节,尤其是涉及瞬态现象,极化与松弛的章节,处理得不那么正统,可能会导致一些批评. 但是,深入浅出显然是一种简捷的叙述办法,例如从时域到频域,傅里叶变换就很自然地出现了,就像儒尔丹的散文那样^②.

另外,一些重要的部分,如铁电、热电、压电现象则没有作上述处理,但为此作了一些加深理解所必要的注释. 感兴趣的读者还可以查阅其它的有关文献^③.

本书包含相当大量的数学方程,也许这对于某些读者来说过于艰深,但这些方程所需要的数学知识绝大部分都已包括在理学类业士^④的水平之内. 在某些地方,为了避免在那些不列出若干

①原注:见第五章末的参考书目.

②译注:儒尔丹为 17 世纪法国作家,以其流畅自然的笔调而著称.

③F. Micheron, Technique de l'Ingénieur, E1, 870, 1985.

④译注:法国教育制度,高中毕业后获业士学位,分为文理两类.

行方程式就难以理解的地方过于频繁地使用推托之辞“可以证明……”,或者“很容易得到……”等,我们常列出若干中间式,以有助于推理与计算.

这种做法导致作者有时只能牺牲文笔的优雅而迎合其简单性.不过,如果本书能够引导读者对某些感兴趣的问题作进一步的深入探索,就算达到了本书的目的.

如同已出版的科埃略的小册子^①那样,本书也考虑到读者对象的特点,从而注意到维持电介质物理中弱电场部分(极化与介电常数)与强电场部分(电导与击穿)二者之间的平衡.

然而,这两个部分在以往的出版物中是独立的.经仔细斟酌,在本书中将这两个方面作了一些融合,以有利于在这两个互补的领域之间产生一些渗透.何况这种尝试已由著名的先驱弗洛里希(Frölich)采用过.尤其要指出的是,近期的大部分著作已使读者有了更宽的选择范围.

(在此略去作者对本书出版的有关人员的致谢)

作 者

①译注:中文译本:《电介质物理学(工科用)》,科学出版社1984年.

物理量符号表

物理量	符 号	SI 单位	定 义	量 纲
电位	V	伏特(V)		V
电荷	Q	库仑(C)		Q
电荷密度	ρ	库仑/立方米(C/m^3)	单位体积内的电荷	$Q \cdot L^{-3}$
电场强度	E	伏特/米(V/m)	$E = -\nabla V$	$V \cdot L^{-1}$
偶极矩	p	库仑·米($C \cdot m$) 或 3×10^{29} 德拜(Debye)	$p = Qr$	$Q \cdot L$
极化强度	P	库仑/平方米, 或 3×10^{29} 德拜/立方米 (Debye/ m^3)	单位体积内的偶极矩	$Q \cdot L^{-2}$
电位移	D	同上	$D = \epsilon_0 E + P$	$Q \cdot L^{-2}$
电流密度	J	安培/平方米(A/m^2)	$J = dD/dt$	$Q \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$
阻抗	Z	欧姆(Ω)	$V = Z \cdot I$	$Q^{-1} \cdot V \cdot T$
介电常数	ϵ	法拉/米(F/m)	$D = \epsilon E$	$Q \cdot V^{-1} \cdot L^{-1}$
电位矢量	A	伏特·秒/米($V \cdot s/m$)	$E = -dA/dt$	$V \cdot L^{-1} \cdot T$
磁场强度	H	安培/米(A/m)	$J = \nabla \times H$	$Q \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$
磁感应强度	B	特斯拉(T)	$B = \nabla \times A$	$V \cdot L^{-2} \cdot T$
磁导率	μ	亨利/米(H/m)	$B = \mu H$	$Q^{-1} \cdot V \cdot L^{-1} \cdot T^2$

目 录

致中国读者的话	(i)
前言	(ii)
第一章 稳恒电流:神话与现实	(1)
§ 1.1 引言	(1)
§ 1.2 绝缘体与半导体的类比	(2)
1.2.1 本征电导与非本征电导	(2)
1.2.2 光电导与宇宙射线	(4)
1.2.3 普尔-弗兰克尔效应	(5)
1.2.4 电致电离	(7)
1.2.5 跳跃电导	(8)
§ 1.3 离子电导	(10)
§ 1.4 结论	(10)
附录一 汤姆孙修正模型	(11)
参考文献	(16)
补充参考文献	(17)
第二章 电荷注入现象	(18)
§ 2.1 引言	(18)
§ 2.2 无扩散的空间电荷普适方程	(19)
§ 2.3 平行板结构与莫特关系	(20)
2.3.1 含扩散的经典办法	(20)
2.3.2 莫特关系	(22)
2.3.3 陷阱与载流子迁移率问题;有效迁移率	(25)
2.3.4 考虑脱陷能级的伏安特性	(27)
2.3.5 非均匀脱陷参数的影响	(29)

§ 2.4 圆柱体结构·····	(31)
§ 2.5 球形结构·····	(34)
§ 2.6 针尖对平板结构·····	(36)
附录二 ·····	(41)
附 2.1 热电子发射效应或肖特基效应 ·····	(41)
附 2.2 隧道效应 ·····	(43)
参考文献 ·····	(46)
补充参考文献 ·····	(46)
第三章 绝缘体中电荷分布与电场分布的测量 ·····	(48)
§ 3.1 引言·····	(48)
§ 3.2 克尔效应法·····	(50)
3.2.1 克尔盒 ·····	(52)
3.2.2 电场的直接观察 ·····	(54)
§ 3.3 电声法·····	(57)
§ 3.4 相对位移法·····	(59)
3.4.1 热脉冲法·····	(59)
3.4.2 压力脉冲法 ·····	(59)
3.4.3 热波法 ·····	(62)
3.4.4 激光光强调制法 ·····	(62)
§ 3.5 有效性检验·····	(63)
3.5.1 解析验证 ·····	(64)
3.5.2 实验验证 ·····	(64)
参考文献 ·····	(67)
第四章 瞬态现象 ·····	(69)
§ 4.1 引言·····	(69)
§ 4.2 德拜模型及其局限·····	(71)
§ 4.3 其它模型·····	(75)
4.3.1 空间电荷极化 ·····	(75)
4.3.2 空间电荷在绝缘体中的渗透 ·····	(78)

4.3.3	热控脱陷	(83)
4.3.4	力学弛豫与劳威尔假设	(83)
4.3.5	环境离子的复合	(85)
§ 4.4	结论	(86)
附录四		(88)
附 4.1	柯尔-柯尔理论	(88)
附 4.2	计算已知初始分布的电荷运动瞬态过程	(92)
附 4.2.1	吸收电流	(92)
附 4.2.2	电位衰减	(98)
参考文献		(101)
第五章	极化、介电常数与弛豫	(104)
§ 5.1	引言	(104)
§ 5.2	稀薄状态下的材料	(106)
5.2.1	非常稀薄情况下的非极性分子	(106)
5.2.2	极性分子	(106)
§ 5.3	凝聚态材料	(107)
5.3.1	克劳修斯-莫索蒂-洛伦兹模型	(107)
5.3.2	昂萨格模型	(109)
§ 5.4	在恒定电场中可极化的极性分子	(112)
5.4.1	可极化偶极子的极化	(112)
5.4.2	克尔系数的计算	(116)
§ 5.5	偶极子在交变电场中的极化	(118)
5.5.1	德拜模型及其扩展:柯尔-柯尔公式,柯尔-Davidson 公式,Havriliak-根上公式,Jonsher 公式	(118)
5.5.2	德拜模型的等效电路	(122)
5.5.3	非整数阶系统的形成	(127)
§ 5.6	非均匀介质	(129)
5.6.1	引言	(129)

5.6.2	多层电容器;麦克斯韦-瓦格纳模型	(130)
5.6.3	层叠模型的扩展;等效介质	(132)
5.6.4	晶体缺陷的扩展	(133)
§ 5.7	作为宏偶极子的空间电荷弛豫	(137)
5.7.1	宏偶极子的概念	(137)
5.7.2	阻塞电极情况下的介电常数的计算	(139)
5.7.3	非阻塞电极	(141)
5.7.4	结论	(142)
附录五		(143)
附 5.1	感应偶极子的计算	(143)
附 5.1.1	单原子极化	(143)
附 5.1.2	基本模型	(144)
附 5.1.3	水分子构形研究的应用	(149)
附 5.2	用几何反演法构成 $\epsilon''(\epsilon')$ 图	(152)
附 5.3	记忆函数与 Kramers-Krönig 关系	(153)
附 5.3.1	对外电场 $E(t)$ 的响应	(153)
附 5.3.2	正弦电场的特殊情况	(155)
附 5.3.3	特殊情况	(156)
附 5.4	能量定律的物理学	(157)
参考文献		(159)
补充参考文献		(161)
第六章	介电破坏	(162)
§ 6.1	引言	(162)
§ 6.2	电击穿	(164)
6.2.1	定义与回顾	(164)
6.2.2	雪崩击穿判据	(166)
§ 6.3	热击穿	(173)
6.3.1	引言	(173)
6.3.2	等温试样	(173)

6.3.3 非等温试样	(179)
§ 6.4 丝流击穿	(186)
6.4.1 热平衡	(186)
6.4.2 导电通道的归一化特性	(188)
6.4.3 导电通道的温度变化过程	(190)
6.4.4 讨论	(191)
附录六.....	(193)
穿流、分形与介质破坏	(193)
参考文献.....	(196)
补充参考文献.....	(198)
主要的周期性出版物.....	(199)
引用文索引.....	(200)
译后记.....	(204)

第一章 稳恒电流:神话与现实

在外加恒定电场的情况下,严格地没有任何电导的理想绝缘体是可能存在的吗?这个问题可以扼要地描述如下:一种除了原子核、内部电子层和共价键电子层的电荷之外,不含任何电荷的材料;或者在外电场的作用下其中的电荷保持不移动的材料就可以称为理想绝缘体.从统计力学的角度出发,对于大多数聚合物来说,前者可能是适合的,但由于宇宙射线的电离化过程,第一个条件是不可能实现的.对于第二个条件,即零迁移率,当外电场不足以产生载流子时,则主要在非晶介质中得到满足.本章以电导观点来研究相当接近于理想绝缘体的、在简单工业条件下应用的实际绝缘体(例如在持续地输送能量的电缆中的绝缘体);对于很好的工业用绝缘材料,研究在恒定电压下测量其电导率方法;并从实际测量方法的角度研究我们所定义的理想绝缘体.

§ 1.1 引言

当绝缘材料的试样置于强电场中时(例如 10^7V/m , 即在 $100\mu\text{m}$ 厚的试样上施加 1kV 的电压),在即将使在试样击穿的数量级上,总能观察到吸收得越来越缓慢的瞬态电流,这是在第四章中将要讨论的内容.

这里所考虑的基本问题为瞬态电流衰减周期之后仍然存在的恒定电流.这个问题似乎显得过于平庸,但实际上它并不是想像的那么简单.在干燥环境中,将聚乙烯那样良好的绝缘材料置于上面所说的场强下时,以对数时间为自变量,常常在数周之后通过它的电流仍不能达到一个固定的饱和值.有时,在能够检测的最小范围

内(10^{-13} A),仍不能达到稳定的饱和电流值.在这个电流数量级上,电流的波动经常比测量电路所能达到的时间常数更短,或者换句话说,它具有更宽的频谱.因此,如果实际测量方法允许的话,则可通过调节滤波器的带宽以适应电流涨落^[1].

在测量绝缘体电导率^[2]的国家标准与国际标准中,都注明需在极化一段时间后(常取1~10min)再测取电流值.这些标准都经常作些调整,使之更适用.从使用观点来看,感兴趣的也许是比较两种材料在同样的数分钟之后的电流.材料的本征电导总是很小的,尽管它或许是欧姆性的.比较极化过程中的瞬态极化电流(或称“吸收电流”)与退极化过程中的瞬态极化电流(或称“反吸收电流”)可能更吸引人.如果材料类似于线性系统(这在实际中是罕见的),则可以预言这两种瞬态电流仅有符号的差别.同样,吸收电流与反吸收电流之间的差别则可以归结于材料的电导机理.

§ 1.2 绝缘体与半导体的类比

利用固体物理的框架可讨论绝缘体的电导这一概念,尤其可试用成熟的对于均匀晶体材料的能带理论^[3],分析常用的绝缘体(主要是聚合物)的分子结构在电导中所起的作用.

1.2.1 本征电导与非本征电导

作为一种近似,绝缘体可以认为是具有至少5eV的禁带宽度的半导体,这一能量相当于光子能够直接或间接地将电子从禁带激励到导带的最大能量.类似NaCl, LiF的结晶绝缘体或类似玻璃、PMMA的玻璃体,都是无色透明的.由于它们所能吸收的光子能量超过了可见光谱的能量范围,可见光的最短波长为 $0.3\mu\text{m}$,相当于能量 $E = 4.13\text{eV}$.某些绝缘体(如聚乙烯、聚四氟乙烯)却是显得不透明的,这并不是存在真正能激励出电子的光吸收,而是由于折射系数不均匀所引起的散射.

表 1.1 列出了以固体物理学的热力学方法比较了典型的半导体(比如硅或锗)与绝缘体(在室温和 500K)的电导率数量级.在此表的上部,所考虑的材料均不含杂质;在此表的下部,列入了杂质的作用,并用玻尔氢原子模型计算其电离能,(介电系数的概念将在第五章中讨论).表中所列出的数据没有考虑陷阱和材料的分子结构的作用.在这些聚合物中,尤其在其分子链中含有共轭双键的聚合物中,能引起分子内电导的增加;但在同样情况下,其总电导与分子间电导则由于分子链之间难以有载流子转移而大大降低.

从表 1.1 中不难发现,在所用的材料之间,电导率存在着巨大的差异,且还未涉及超导体.为了估计此表的依据,自然地会想到电流计可能显示的最小电导率这一问题.目前,所能测量的最小电流数量级为 10^{-13}A . 因此,若材料是欧姆性的,所使用的试样面积为 $100\text{cm}^2(10^{-2}\text{m}^2)$ 数量级,厚度为 $100\mu\text{m}(10^{-4}\text{m})$ 数量级,极化电场为 10^7V/m ,可测量的最小电导率约在 $10^{-18}(\Omega\text{m})^{-1}$ (或 10^{-18}Sm^{-1}) 数量级.

由上表可注意到,即使加热到 500K,绝缘体的非本征电导率也仍然是不可能测量的.

出于以下三个原因,这个预计是过分严重的了:

(1)在绝缘体中的自由载流子浓度显然要高于表中的预计值.实际上,即使无外加电场的情况下,宇宙射线也能导致载流子的浓度增加,而且增加一个相当大的系数,这就是光电离过程.

(2)在施加外电场的情况下,内势垒的下降能激发出载流子.

(3)在此表中的载流子迁移率偏低,跳跃电导过程会导致迁移率大大增加.

表 1.1 半导体与绝缘体的比较

物理性质	公式	半导体(硅, 锗...)	绝缘体(氯化钠, 聚合物...)
光吸收阈值		1.5(不透明)	<0.25(透明)
禁带宽度	$E_G(\text{eV}) = \frac{hc}{e\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu\text{m})}$	0.8	>5
本征载流子密度 (m^{-3})	$np = N_0^2 \exp(-E_G/kT)$ $N_0 = (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ $n = p = N_0 \exp(-E_G/2kT)$	2.8×10^{18}	$T=300\text{K}$ 10^{-18} $T=500\text{K}$ 1
有效质量比	m^*/m_0	0.1	1
载流子本征迁移率	$\mu(\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	$10^{-4} \sim 1$	10^{-8}
本征电导率	$\sigma = ne\mu(\Omega\text{m})^{-1}$	$5 \times 10^{-5} \sim 0.5$	300K 10^{-45} 500K 10^{-27}
光学介电常数(高频)	$\epsilon/\epsilon_0 = n_0^2$	16	2.5
杂质电离能(玻尔氢原子模型)	$E_i = R(m^*/m_0)(\epsilon_0/\epsilon)^2$ $R = 13\text{eV}(1\text{Rydberg})$	5×10^{-3}	2
杂质浓度	$N(\text{m}^{-3})$	$10^{18} \sim 10^{24}$	10^{26}
杂质电离浓度	$N_i = N \exp(-E_i/kT)$ (m^{-3})	$10^{18} \sim 10^{24}$ (大部分杂质已在室温下电离)	
杂质电离的非本征电导率	$\sigma_e = N_e \mu(\Omega\text{m})^{-1}$	$10^{-5} \sim 10^5$	300K 10^{-35} 500K 10^{-22}

1.2.2 光电导与宇宙射线

在海平面上的宇宙射线基本上由能量为 1Mev 数量级的 γ 光

子流所构成,其强度约为 $\Phi = 10^{-5} \text{ rad/s}$ ($1 \text{ rad} = 10^{-2} \text{ Grey}$). 估计每个电离过程消耗约 35 到 40eV 的入射光子能量^[4], 这样, 每个这类 γ 光子在耗尽其自身的能量之前能释放出 10^4 个电子.

若更精确地来考虑,则可以利用如下关系式计算辐射所产生的载流子浓度:

$$N = 6.24 \times 10^7 \rho \Phi / W, \quad (1.1)$$

其中, $\rho (\text{kg/m}^3)$ 为材料密度, $\Phi (\text{rad/s})$ 为粒子流流量, $W (\text{eV})$ 为粒子能量.

例如, 对于密度为 2000 kg/m^3 的材料, 载流子生成率为 $10^{-10} / \text{m}^3 \text{ s}$ 数量级, 即相当于在大气中宇宙射线的载流子生成率约为 1000 离子 $/\text{m}^3 \text{ s}$.

在良好绝缘体(如空气或凝聚态的饱和碳氢化合物)中, 光电离过程对于产生自由载流子确实是举足轻重的. 这种容易被材料物理学忽视的边缘现象却可用来测量离子射线强度. 已有若干论著专门讨论此问题, 读者可以在参考文献[5]中找到更精确的论述.

1.2.3 普尔-弗兰克尔效应

图 1.1 示出电离中心的势阱. 将电离中心的库仑势的作用与外电场的作用组合起来, 普尔-弗兰克尔效应使中心的电离能 I 降低了 ΔI .

为简单起见, 仅考虑包含此电离中心的平面上的电位, 电场加在此平面上, 电离能的下降 ΔI 用电子伏(eV)表示, 则可以写成

$$\Delta I = (eE / \pi \epsilon)^{1/2}, \quad (1.2)$$

这个表达式与在第四章附录中将要提到的肖特基发射几乎是相同的, 差别仅在于这个 ΔI 是肖特基势垒的两倍. 例如, 在 10^7 V/m 的电场下, $\epsilon = 2\epsilon_0$, 则 ΔI 为 0.16 eV ; 对于同样的材料, 如欲降低电离能 1 eV , 则电场需达 $3.9 \times 10^8 \text{ V/m}$, 这个电场已达到使介质击穿的数量级.