

王力衡 编著

介质的热刺激理论及其应用

科学出版社

前 言

电子材料与电气材料,是现代科学的支柱之一,也是正在被广泛开发与应用的—种材料。其中,介电材料、半导体材料和绝缘材料是材料科学中非常活跃的几个部分。这些材料的介电性能和导电性能与材料中的荷电粒子的性质、数量以及它们所处的状态和分布有着密切的关系。

研究这些问题的方法是各种各样的,近年来,作为研究上述问题的手段之一。光热刺激理论和方法的研究与应用引起了人们的广泛重视。这一理论与方法虽然早在三十年代就有人提出,但是,真正得到发展还是七十年代以后的事情。目前这一理论与方法已逐渐成熟并完善起来。

光热刺激理论是在介质物理与半导体物理的基础上发展起来的,但是,这一理论及处理问题的方法又有别于介质物理。可以说,介质物理基本上是从等温角度处理问题的,而这一理论与方法则是从非等温的角度研究问题。也就是说,用这种方法测量材料的参数是在非等温条件下进行的。因此,用这种方法就可以观测到在低温下被“冻结”于非平衡状态的荷电粒子由于升温而恢复到热平衡状态的全过程。

因为材料内的荷电粒子的松弛时间、活化能以及陷阱能级(或陷阱深度)等不同,因此,与过去的等温测量法相比,光热刺激法能更加容易而准确地将各种不同的荷电粒子分离开来。从而就能比较容易地,也比较准确地分别求得各种荷电粒子的性质、数量、松弛时间、活化能(或陷阱能级)、极化强度、迁移率以及扩散系数等。而这些参数正是研究介电材料

性质的重要部分。

本书将重点介绍如何用热刺激理论来求取介电材料与绝缘材料中荷电粒子的上述各种微观与宏观参数，有些还给出了所得到的结果。为了能够比较系统与详细地说明问题，本书中，我们把在介电材料与绝缘材料中存在的几种不同性质的基本荷电粒子分别加以讨论与计算。在所介绍的内容中除了双层介质的热刺激电流未给出明确的结论外，其它内容都给出了明确的结果。书中，除尽量收集了目前世界上，特别是日本在该领域内的研究进展情况外，也介绍了作者近几年的研究成果。

近年来，我国在光热刺激法的研究方面进展十分迅速。在应用这一理论与方法解决实际的技术问题方面也正在作出努力，有的成果已得到了应用推广。如果本书所介绍的内容能对本领域的科技人员有所帮助，起到抛砖引玉的作用，作者将感到欣慰。

本书的全部内容有幸承蒙西安交通大学电气绝缘技术教研室主任吴南屏教授审阅，她对书中的内容、结构以及不妥之处都一一进行了指正。对此，作者深表谢意。

日本电气学会绝缘材料热刺激委员会委员长，东京工业大学教授日野太郎先生对本书的编写给予了热情帮助，哈尔滨电工学院的杨嘉祥同志对本书的编写内容也提出过宝贵意见，在此也一并表示感谢。

由于作者水平所限，书中不妥之处在所难免，请读者指正。

王力衡

1986年9月

目 录

第一章 介电材料的极化与松弛	1
1.1 介电材料的宏观性质	1
1.1.1 直流电场下介电材料的宏观现象	1
1.1.2 交流电场下介电材料的宏观现象	2
1.2 介质的极化机理	5
1.2.1 电子极化与离子弹性位移极化	5
1.2.2 偶极子的转向极化	9
1.2.3 电子跳跃于两势阱之间而产生的极化	16
1.2.4 界面极化与空间电荷极化	17
1.3 极化的建立与衰减	24
1.3.1 电子极化与离子弹性位移极化的衰减	25
1.3.2 转向极化的衰减	27
1.3.3 热离子极化的衰减	30
1.3.4 界面极化的衰减	31
1.4 介质的松弛和松弛时间	33
1.4.1 介质的松弛时间特性	33
1.4.2 介质的热刺激松弛	34
附录 原子振动的光学模式与声学模式	36
第二章 热刺激理论	40
2.1 前言	40
2.2 热刺激电流	41
2.2.1 热刺激电流的宏观表现	41
2.2.2 热刺激电流的微观表现	44
2.2.3 热刺激表面电位	47

2.3	热刺激松弛和松弛时间	48
2.3.1	前言	48
2.3.2	热刺激松弛和热刺激电流	50
2.3.3	松弛时间	53
2.4	空间电荷的热刺激电流	66
2.4.1	热离子的热刺激电流	66
2.4.2	陷阱电子(或空穴)引起的热刺激电流	71
第三章	偶极子松弛特性与热刺激电流	86
3.1	从热刺激电流求介质的介电特性	86
3.2	具有多松弛时间的热刺激松弛	92
3.2.1	等温松弛的多松弛时间下的柯尔-柯尔图	93
3.2.2	从热刺激电流求不同分子的松弛时间和活化能	97
3.2.3	分布松弛时间下的热刺激电流公式	108
3.3	判定热刺激电流峰中的偶极子的方法	109
3.3.1	对热刺激电流峰中的偶极子的判定	109
3.3.2	偶极极化的 T_m 与 E_b 的关系	114
第四章	热离子松弛特性与热刺激电流	110
4.1	热离子极化的几种模型	110
4.1.1	正、负离子等量存在的极化模型	110
4.1.2	正、负离子过剩时的极化模型	119
4.2	离子空间电荷极化的判定	122
4.3	从热刺激电流求离子扩散系数和迁移率	127
4.4	热离子的中性化与解离化	135
4.4.1	离子的中性化过程	135
4.4.2	从热刺激电流谱中所看到的离子中性化	139
4.4.3	热刺激电流与金属电极	142
4.4.4	从热刺激表面电位和热刺激电流所看到的离子 极性	143
第五章	陷阱电荷与热刺激电流	144
5.1	前言	144

5.1.1	陷阱电荷的热刺激电流形成过程	144
5.1.2	某些实际的陷阱电荷热刺激电流	146
5.2	加校正电压 V_0 后的热刺激电流	149
5.2.1	由加校正电压 V_0 来求陷阱电荷量及其位置	149
5.2.2	加校正电压 V_0 后的热刺激电流公式	151
5.3	从热刺激电流判别陷阱电荷	160
5.3.1	陷阱电子引起热刺激电流的规律	160
5.3.2	用热刺激电流区分陷阱电荷的极性	164
5.4	用热刺激电流求陷阱参数	169
5.5	热刺激发光与热刺激电流同时测量	172
第六章	双层介质的热刺激电流和开路热刺激电流以及 热释电现象	178
6.1	双层介质的松弛和热刺激电流	178
6.1.1	双层介质的松弛	178
6.1.2	双层介质的热刺激电流和松弛时间	182
6.1.3	从测得的热刺激电流得到的某些结论	185
6.2	开路热刺激电流	191
6.3	热释电电流	197
6.3.1	热释电的机理模型	197
6.3.2	热释电率	203
6.3.3	热释电电流对热刺激电流的影响	205
第七章	热刺激表面电位	209
7.1	热刺激表面电位及其表达式	209
7.1.1	热刺激表面电位的形成过程	209
7.1.2	热刺激表面电位的表达式	212
7.2	由注入电荷引起的热刺激表面电位	216
7.2.1	陷阱电子热激受限时的热刺激表面电位	216
7.2.2	电子迁移受限时的热刺激表面电位	224
7.3	从热刺激表面电位求得的某些参数	228
7.3.1	从热刺激表面电位求陷阱能级	228

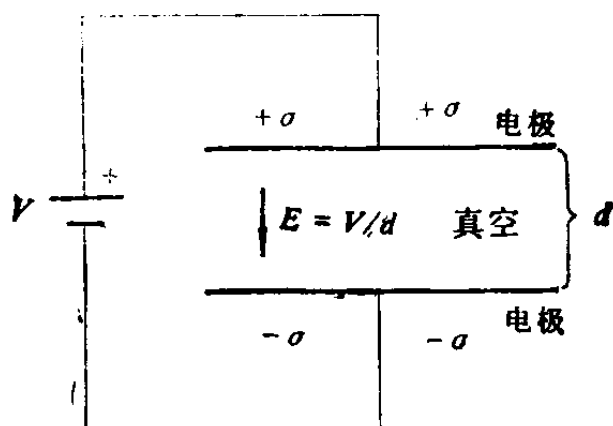
7.3.2 从热刺激表面电位求注入电荷量	229
7.4 驻极体及其应用例	233
7.5 温度梯度下的热刺激表面电位与陷阱电荷的极性	237
7.5.1 测试装置与测试方法	237
7.5.2 由热刺激表面电位判别陷阱电荷的极性	238
7.6 温度梯度下的热刺激表面电位与离子极性	242
第八章 热刺激电流与热刺激表面电位的应用例	247

第一章 介电材料的极化与松弛

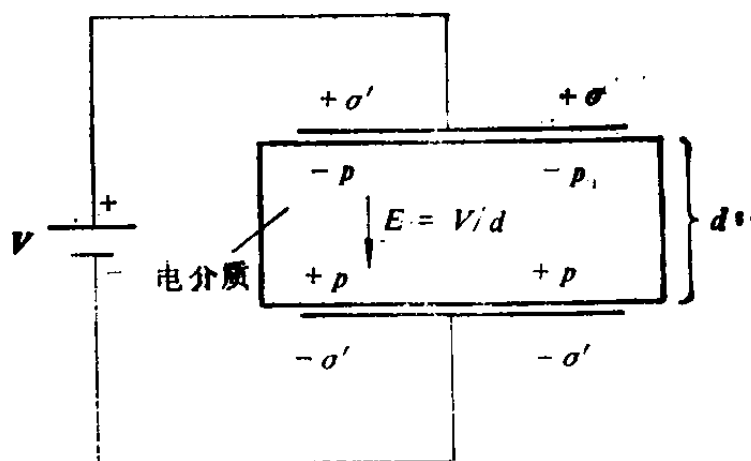
1.1 介电材料的宏观性质

1.1.1 直流电场下介电材料的宏观现象

如图 1.1 所示，如果在中间无介质(即真空)的两平行板电极上加一电压 V ，那么，在电极极板上就有密度为 σ 的电



(a) 真空电容器充电



(b) 有介质的电容充电

图 1.1 有无介电材料时电容器的电荷

荷积存.因而就会在两电极间产生 $E = V/d$ 的电场.可是当两电极间充以电介质时,如图 1.1 (b)所示,就会在介质外表面诱起极化强度为 $\pm p$ 的极化电荷,在电极极板上就会有密度为 $\pm \sigma'$ 的电荷积存.显然可以通过电荷量 $\pm (\sigma' - p)$ 来保持介质内的电场 E 不变.也就是说,图 1.1(a)与(b)的电荷有着如下关系:

$$\sigma = \sigma' - p \quad (1.1)$$

当把这两电极系统看成是一个电容器时,电极上的电荷 σ 和 σ' 则分别与静电容量 C_0 和 C 成正比.其比值关系如下:

$$\varepsilon_r = \frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{C}{C_0} \quad (1.2)$$

ε_r 称为相对介电常数,它是一个由介电材料本身所决定的常数. C_0 是两电极间真空时的静电容量,有时也称作几何电容量.另外,当引入真空介电常数 ε_0 后,电场 E 可表示为

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (1.3)$$

从式(1.1), (1.2), (1.3)又可得到

$$p = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E \quad (1.4)$$

上式是一个很重要的公式.它是把从微观角度求得的材料的 p 和宏观可测量的外加电场 E 连结起来的关系式.

另外,从电感应强度 D (也可称作电位移或电通量密度)的定义可知, $D = \sigma'$, 再从式(1.2)和(1.3)可得 D 为:

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E = \varepsilon E, \quad (1.5)$$

其中 $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, 此处的 ε 是介质的介电常数. 再从式(1.4)和(1.5), 又可得到如下关系式:

$$D = \varepsilon_0 E + p \quad (1.6)$$

此外,把正负电荷量相等,相距某一距离而存在的两电荷系统称为电偶极子,并把电荷量与距离之积称为电偶极矩或

简称偶极矩。当电极面积为 A 时，由图 1.1 的极化电荷 $\pm p$ 所引起的偶极矩 M ，为

$$M = A p d = V p$$

所以

$$p = \frac{M}{V} \quad (1.7)$$

式中， $V = Ad$ 是介质材料的体积。因此， p 就是单位体积中的偶极矩，并称它为极化强度。引起极化强度的现象就被叫作极化现象。

1.1.2 交流电场下介电材料的宏观现象

因为极化是正负电荷向相反方向位移而引起的，所以极化形成的过程就需要一定时间才能完成。电介质在交流电场作用下，其电荷的位移方向随交流电场每隔半个周期改变一次，故当交流电场频率增高，电荷的变位跟不上电场变化时，极化强度 p 就要减少。从式 (1.4) 可以看到，相对介电常数（或介电常数） ϵ_r 也要减小。把频率达到某一频率时介电常数发生减小的现象叫作介电分散或简称分散。

当介电材料上加有一交流电场 E 时，极化强度 p 就会以与电场相同的频率发生变化。但是，因为形成极化需要一定时间，故当交流频率高于某一频率后， p 就要比 E 滞后一个相位。另外从式 (1.4) 和 (1.6) 可知， p 和 D 有如下关系：

$$p = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r} D \quad (1.8)$$

因此， D 也要比 E 滞后一个相位。当滞后相位用 δ 表示，交流电场的角频率用 ω 表示时，则有

$$\begin{aligned} E &= E_0 e^{j\omega t}, \\ D &= D_0 e^{j(\omega t - \delta)} \end{aligned} \quad (1.9)$$

如果这里仍采用和直流电场下的式 (1.5) 同样的方式进行处理, 并把交流下的 D 和 E 之比用 ϵ^* 表示, 则由式 (1.9) 可得

$$\epsilon^* = \frac{D}{E} = \frac{D_0}{E_0} e^{j\delta} = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta - j \sin \delta) \quad (1.10)$$

由此可以看出, ϵ^* 是一个复介电系数, 假定用 ϵ' , ϵ'' 分别表示 ϵ^* 的实数部分和虚数部分, 则有

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.11)$$

上式的 ϵ^* 为复介电常数。另外还可以从式 (1.10)、(1.11) 得到如下关系式:

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1.12)$$

大家知道, 在交流电场下由于 D 随时间的变化会产生位移电流, 其关系式如下:

$$\begin{aligned} I &= \frac{dD}{dt} = \frac{d}{dt} \{D_0 e^{j(\omega t + \delta)}\} \\ &= j\omega D = j\omega \epsilon^* E = j\omega \epsilon' E + \omega \epsilon'' E \end{aligned} \quad (1.13)$$

上式各量的向量关系示于图 1.2。当两电极系统间无电介质而处于真空状态时, 电流比电

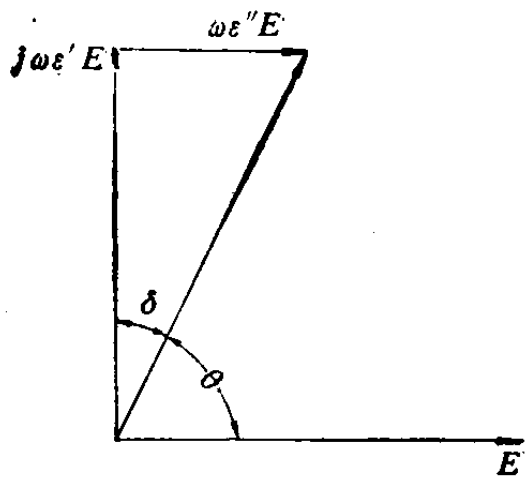


图 1.2 交流电场和电流的向量图

场(即电压)超前 $\frac{\pi}{2}$, 即 $\delta = 0$, 这时介质不产生损耗。可是当充以介电常数为 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 的介电材料时, 介质的单位体积的损耗 W 就等于和 E 同相位的电流部分与 E 的乘积, 即:

$$W = \omega E^2 \epsilon'' = \omega E^2 \epsilon' \tan \delta \quad (1.14)$$

式中, ϵ' 是一个表示电容量大小的量。在一般条件下, 它是不大可能发生变化的。因此, 从式 (1.14) 可以看出, $\tan \delta$ 就成了表示介电材料的损耗指标, 这里把 $\tan \delta$ 称为介质损耗角

正切。或称为介质耗散因数,且称 δ 为介质损耗角。在一般条件下因为 $\varepsilon' \gg \varepsilon''$, 故 δ 很小。

1.2 介质的极化机理

所谓介质极化就是介质内的电荷在电场的作用下发生偏移并产生了电偶极矩的现象。当把介电材料用于电容器时,材料将表现出电容量和损耗这样一些基本特性。材料内的电荷(如电子与离子)偏移多半是在相当于原子和分子大小的空间作微观的移动,但是也有象电子和空穴或者可动离子之类的粒子,其宏观迁移比电子、离子弹性位移大得多。下面分别对由这些荷电粒子引起的极化加以简单介绍,详细内容请参看《电介质物理》(刘子玉等编,机械工业出版社)一书。

1.2.1 电子极化与离子弹性位移极化

一、电子极化

原子是不具有永久性偶极矩的,可是在外电场作用下,由于原子核和电子云的正负电荷向相反方向变位,所以就发生了极化,称此极化为电子极化。同时,把在材料内因外电场而产生的偶极矩称为感应偶极矩。这种电子极化是在电场作用于电荷上的力和电荷相互间吸引的洛伦兹束缚力相平衡时产生的。这两种力都是电学性质的力,它们都与温度无关。

原子中的电子云是在半径为 R 的球内均匀分布着的。在外电场作用下这种分布虽然不发生变化,但是,电子云和原子核的相对位置却发生改变。图 1.3 是表示电子极化的模型。也就是说,在电场作用下原子核和电子云的相对位置发生了位移 r 。电场 E , 作用在原子核上的力为 $Z_e E$, 当原子核上的电荷 Z_e 与半径为 r 的球上的电子电荷(中心在 O 点)之间

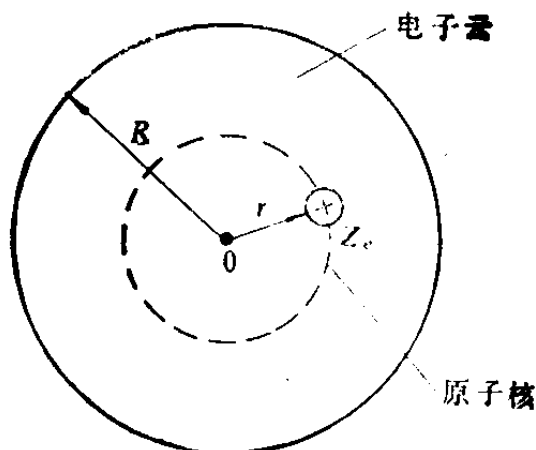


图 1.3 电子极化模型

的洛伦兹力相平衡时,则有

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z_e)(Z_e r^3/R^3)}{r^2} = Z_e E_i \quad (1.15)$$

由上式可得

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0 R^3}{Z_e} E_i \quad (1.16)$$

这时产生的偶极矩 μ 为:

$$\mu = Z_e r = 4\pi\epsilon_0 R^3 E_i = \alpha_e E_i$$

其中

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3$$

(1.17)

也就是说 μ 是与 E_i 成正比的, 其比例常数 α_e 称为电子极化率。

当把电子云看成是简谐运动并按量子力学来计算电子极化时,可求得氢原子的电子极化率 α_e 为:

$$\alpha_e = (9/2) \epsilon_0 a_0^3 \quad (1.18)$$

式中, a_0 为氢原子的波尔半径。当 $a_0 = R$ 时, 从式 (1.17) 的简单模型所得到的 α_e 与由式 (1.17) 所计算出来的数值大致是相同的。表 1.1 给出了某些原子的 α_e 实测值, 表中还列举了一些离子的电子极化率值。因为离子是一种电子过剩或不足的原子, 而且原子最外层的电子与原子核的联系最弱, 故外

表 1.1 某些原子、离子的电子极化率

原子	α_e	离子	α_e
He	0.22	Li ⁺	0.03
Ne	0.43	Na ⁺	0.32
Ar	1.80	K ⁺	1.20
Kr	2.73	F ⁻	0.89
Xe	4.43	Cl ⁻	3.68

层电子对极化率的贡献最大。因此,一般来说,得到电子的负离子的 α_e 比失去电子的正离子的 α_e 要大。

假如把表 1.1 中的值代入式(1.17)的 $Z_e r = \alpha_e E_i$ 中,那么就能评价出电荷的变位值 r 。例如氦 (He) 原子,当 $E_i = 10^5 \text{V/m}$ 时,由于它的 $Z = 2$,故得 $r = 0.7 \times 10^{-17} \text{m}$ 。这个值比原子核的直径(约为 10^{-15}m) 还要小。所以由一个原子所产生的偶极矩是非常小的。不过,在电场作用下,各个原子所产生的偶极矩都沿着电场方向,所以作为材料的整体来说,偶极矩还是会达到某一定值的。假定电子极化强度为 p_e ,单位体积中有 N 个原子而且它们都具有相同大小和方向的偶极矩 μ ,那么 p_e 为:

$$p_e = N\mu = N\alpha_e E_i \tag{1.19}$$

上式就是单位体积内电子极化强度的表示式。

二、离子弹性位移极化

假如电场作用在材料中以价键相联系的离子上,这时正、负离子将发生方向相反的弹性位移,从而产生极化。这就是离子的弹性位移极化,也有人称为原子极化。这种极化和上一小节中介绍的电子极化相似,其作用力和束缚力也都是电学性质的力。因为这种极化是正、负离子向相反方向作弹性位移,所以,这种极化状态与具有不同质量的两个相邻原子

的一维振动相似，故它适用于原子振动的光学模式。根据原子振动方程及其解（参看本章附录），也可得到正、负离子弹性位移的方程式：

$$\left. \begin{aligned} -\omega^2 M A &= f B (e^{jka} + e^{-jka}) - 2f A \\ -\omega^2 m B &= -f A (e^{jka} + e^{-jka}) + 2f B \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

式中， ω 为频率， M 、 m 分别为正负离子的质量， f 为弹性力， k 为波数， a 为两相邻离子间的距离， A 、 B 为系数。

因为晶格振动频率是在红外范围内，所以，离子弹性位移极化在这一频率范围内将发生分散。离子在电场这一频率以下振动时，其波数 $k = 2\pi/\lambda$ 要比原子点振动的波数小得多。如果把它当作零，则上式的指数部分就是 1。因此，在对离子加了电场 $E_i = E_{i0}e^{j\omega t}$ 时，离子弹性位移的运动方程式(1.20)就要再加入由 qE_i 而引起的那部分力。于是式(1.20)就可写成

$$\left. \begin{aligned} -\omega^2 M A &= 2f(B - A) - qE_i \\ -\omega^2 m A &= 2f(B - A) + qE_i \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

从上式可解得 A 、 B 为

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{-(q/M)E_i}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ B &= \frac{(q/m)^2 E_i}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ \omega_0 &= 2f \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1.22)$$

其中

现在假定加一直流电场 E_{i0} ，即 $\omega = 0$ 。如上述介绍过的那样，这时 $k = 2\pi/\lambda$ 应为零，即 $k = 0$ 。当令正、负离子相对位移为 x 时，则根据相邻两原子的振动模型， x 应为：

$$x = B - A \quad (1.23)$$

当把式(1.22)的 A 、 B 值代入上式时，则得 x 为：

$$x = \frac{qE_{i0}}{\omega_0^2} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) = \frac{q}{2f} E_{i0} \quad (1.23a)$$

由一对正、负离子所产生的偶极矩应为 qx ，假如正、负离子对的浓度为 N ，则离子的极化强度 p_i 应为：

$$p_i = Nqx = N(q^2/2f)E_{i0} = N\alpha_i E_{i0} \quad (1.24)$$

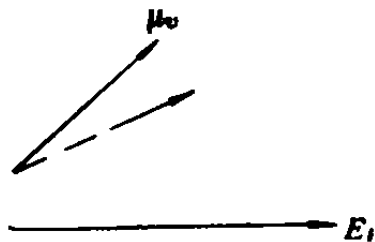
其中

$$\alpha_i = q^2/2f$$

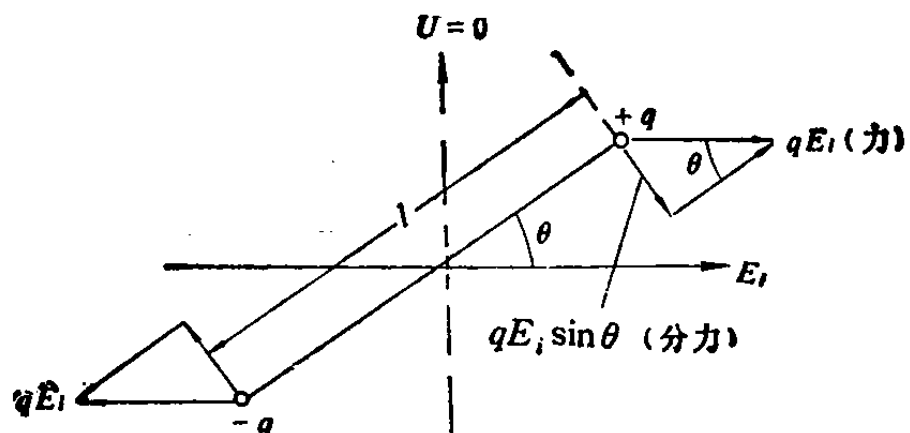
也就是说，离子弹性位移极化强度与外加电场 E_{i0} 成正比。称其比例系数 α_i 为离子极化率。

1.2.2 偶极子的转向极化

在电场作用下的永久偶极子将克服它的热运动无序化而沿电场取向，这一过程就使材料极化了。把这种极化称为偶



(a) 偶极子由于电场作用而取向



(b) 永久偶极子在电场中的受力状态

图 1.4 偶极子的转向极化

极子转向极化。偶极子的极化状态如图 1.4(a) 所示。偶极子在电场中的受力状态如图 1.4 (b) 所示。这种极化的极化强度取决于偶极子的热运动无序化和沿电场转向的有序化之间的平衡。也就是说，这种极化的作用力是由带电学性质的力和具有热力学性质的束缚力决定的。因此，这种极化的极化强度大小就与温度有关了。

转向极化可以用两种模型处理。第一种模型适用于气体或一部分液体，即当无外电场作用于偶极子时，它的势能是一个不随其旋转位置而改变的固定值。这类极化称作转向极化的自由旋转模型。另一种是适用于固体或一部分液体的极化，偶极子旋转时受它周围的原子、分子所束缚，随着偶极子的旋转，势能将会发生变化。此种极化称为束缚旋转模型极化。在计算极化强度时，一般是采用最单纯的德拜模型进行处理。

一、自由旋转模型

如果偶极矩为 μ_v 的永久偶极子，与电场 E_i 之间成 θ 角（其位置状态如图 1.4(b) 所示），假如以 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 为基准，则偶极子的势能 U 可表示为：

$$\begin{aligned} U &= \int_{\theta=\frac{\pi}{2}}^{\theta} qlE_i \sin \theta d\theta \\ &= \int_{\theta=\frac{\pi}{2}}^{\theta} \mu_v E_i \sin \theta d\theta = -\mu_v E_i \cos \theta \end{aligned} \quad (1.25)$$

假如偶极子的能量按麦克斯韦-玻耳兹曼分布，则在向着 θ 至 $\theta + d\theta$ 方向的偶极子数 dN 应为：

$$dN = Ae^{-U/kT} d\Omega \quad (1.26)$$

式中， A 为一常数， $d\Omega$ 如图 1.5 所示，是一个微小的立体角，它是一个以 E_i 为轴、并由顶角 θ 和 $\theta + d\theta$ 所构成的两圆锥