

PHYSICAL PRINCIPLES AND
APPLICATIONS OF DIELECTRIC
MATERIALS

电介质材料物理和应用

李景德 雷德铭 主编



中山大学出版社

PHYSICAL PRINCIPLES AND
APPLICATIONS OF DIELECTRIC
MATERIALS

电介质材料物理和应用

李景德 雷德铭 主编

中山大学出版社

电介质材料物理和应用

李景德 雷德铭 主编

责任编辑：罗以琳 封面设计：方楚娟

责任技编：郑伟贞 责任校对：黎东明

*

中山大学出版社出版发行

广东省新华书店经销

广州红旗印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 15.25印张 1插页 38万字

1992年10月第1版 1992年10月第1次印刷

印数：1-1000册

*

登记证号（粤）第11号

ISBN7-306-00500-6/O·36

定价：（平装）4.90元 （精装）12.00元

序 言

近 30 年来，电介质材料物理及其应用有了突出的进展，发现了很多新材料和新效应，例如有机铁电体，压电和热释电聚偏氟乙烯（简称 PVDF），有机和无机复合材料等，大大地拓宽了应用的领域，激光的问世使得许多具有优良的非线性光学效应和电光效应的铁电或压电晶体在激光混频，倍频，调制，全息贮存，光通讯，光信息处理等方面得到重要的应用。70 年代中期出现的液晶材料，在大屏幕平板显示，薄型和超清晰度显示方面具有广阔应用前景。近年来研制成功的一系列有机驻极体，由于稳定度高，噪音低，弛豫时间长（有的可达 800 年以上）而占领了电声转换的许多领域；近几年新发现的氧化硅型无机驻极体，使换能器的薄膜化，集成化和微型化成为可能。对强电场击穿机制的进一步了解以及有机绝缘材料工艺的改进，使 $7 \times 10^5 \text{V}$ 的变电和输电成为可能。许多生命物质如脱氧核糖核酸（简称 DNA），核糖核酸（简称 RNA），蛋白质，氨基酸等都是极性电介质，所以电介质物理和生命科学，治病防病等也结下了不解之缘；同时，仿生物功能材料方面也找到了新的出路。最近多源多靶技术的出现使铁电薄膜研究有了划时代的进展，今年 6 月在美国召开的第七届国际应用铁电会议上，出现了大容量和纳秒级速度的铁电薄膜存储器模型。

电介质种类繁多。有固体，气体和液态；包括单晶，陶瓷，非晶，高分子聚合物和生物物质。电介质中的效应和用途涉及电工中各类绝缘材料，电子技术中各类传感和功能材料，非线性光学

材料，生物材料。因此电介质物理涉及的学科门类很多，是现代材料科学的基础。由于历史的原因，电介质最初只在绝缘和绝热应用方面引起注意，所以直至近二三十年来人们才逐渐认识什么是电介质。虽然现在很多人每天都在从事有关方面的工作，但还不一定清楚地认识到自己面对着的是电介质，这也许是因为近年来电介质物理和材料发展得太快的原因。对于电介质材料的基础是什么？它包括哪些领域？在这些方面已做了些什么，还将会做些什么？本书对这些问题作出了回答，尽管回答还是初步的。

中国物理学会电介质物理专业委员会近年来组织本学科国内工作者写了两本专著。第一本是《电介质物理学》。由七位作者合著，由方俊鑫和殷之文主编，已由科学出版社于1989年出版。第二本就是本书。由九位作者合著，由李景德和雷德铭主编。前者侧重于电介质物理的基本原理，后者则从物理观点出发较全面地论述电介质材料及其应用。两本书是互相配合和互补的，从理论到应用，系统地介绍了本学科的最新国际进展以及我国在有关方面的成就。

电介质物理专业委员会顾问，著名电介质物理学家方俊鑫先生毕生从事本学科的研究和教学工作。他生前非常重视和关心电介质物理和有关材料的发展，提议举办全国性讲习班并从讲习班的讲义逐步形成有我国特色的专著和高等院校专业教材，以利于培养人才。1989年8月，在广州中山大学举办了全国第一次电介质物理讲习班，为期一个月。由中山大学李景德、周义昌、莫党、雷德铭，同济大学孙熙民、赵明洲，上海交通大学张和康，电子科技大学（成都）杨大本，西安交通大学刘辅宜，哈尔滨电工学院雷清泉等六院校共十位学者分工负责，讲授“凝聚介质电极化理论”和“电介质材料物理和应用”两门课。本书是由有关的任课教师根据第二门课的讲义加以补充修改，再由主编编删或改写成为一本自成体系的专著。本书共分八章，其中材料物理基

础，无机材料，有机和生物电介质材料的篇幅约各占 1/3。

第一章严格地从线性响应理论说明物质的介电行为及其所以能提供技术应用的原因。特别详细地讨论了新近兴起的十分有效的时域技术在材料研究中的应用以及关于弛豫现象研究的最新进展。介绍了描述宏观物性方向对称性的数学方法，从热力学角度严格地给出电介质材料的物性参数和物性张量的定义，并指出了一些流行的容易被混淆的概念。

第二章清楚地描述了电介质材料物理中常碰到的一些微观概念的正确物理图像，例如 σ 键、 π 键、声子和极化子等。说明材料的宏观性质和物质微观结构的关系。对于一些典型的压电晶体和铁电晶体的结构和机理，作了必要的介绍。

第三章是电介质作为绝缘材料的物理基础。侧重讨论电介质中传导现象的微观机理，以及强电场中电介质材料发生的各种现象，特别详细地讨论了介电击穿问题。在强电场中出现的一些非线性现象，例如非线性电阻和克尔效应等，可以提供技术上的应用。

第四章是电介质材料总论，为后四章的电介质材料和应用作整体的概括性讨论；说明电介质材料的种类分布的广阔范围，它包括以分散原子状态出现的气体直至结构复杂的生物体；因而其应用也十分广泛，使得在日常用具、工业设备，尖端技术乃至医疗和生命科学等方面都特别重要。对本书未及详论的方面，例如作为结构材料应用的电介质，声表面波材料，微波电介质，液晶等，本章也作了简单的综述。

第五章专论驻极体。包括驻极体材料，各种注极和成极工艺，驻极体机理和各种参数的测量方法，以及驻极体的各种应用。本章各部分的论述均十分详细而且联系研究工作和生产工艺实际，对驻极体器件的老化现象和机理也作了讨论。

第六章介绍有机和生物电介质，从高分子聚合物逐步过渡到

植物体和动物体，包括蛋白质和核酸，叶绿素和人体经络等。说明了介电现象与生命科学的关系，以及有机电介质材料在医疗，生物物理等方面的应用。在讨论核酸的结构和功能时，还对高密度信息存贮材料的电介质物理学仿生问题作了探讨。

第七章介绍电子陶瓷的研制和生产工艺，以及有关的功能材料的配方，性质和应用。分别详细地讨论了电容器陶瓷，压电陶瓷，热释电陶瓷，透明的电光陶瓷，利用各种晶界效应〔例如正温度系数（简称 PTC）〕的陶瓷，以及各种敏感（压敏、湿敏、气敏等）陶瓷。

第八章讨论光频电介质单晶材料。以光折变现象为重点介绍其在激光技术中的各种应用，例如全息存贮，四波混频和位相共轭等。

为了适应理科和工科各专业，例如固体物理、固体电子学、非金属功能材料、电气绝缘、化学物理、生物物理等方面读者的要求，书中尽量避免较高深的数学方法和太繁琐的工艺设备细节，力图描绘出清楚的物理图像，使读者尽可能较全面地了解电介质材料物理和应用的各个方面。每章的后面列出的参考资料可供有兴趣的读者深入钻研之用。由于各作者所负责编著的部分都是本人及其领导的集体长期以来从事研究和教学的课题，因此本书的内容不仅比较全面，而且反映了有关的最新进展，在一定程度上代表了我国在这些方面的现状。所以中国物理学会推荐出版本书，作为我国高校有关专业本科高年级学生和硕士研究生的教材，并供科研和生产部门有关的广大读者参考。

中国物理学会电介质物理专业委员会主任：李从周

1990. 7

INTRODUCTION

In the last few years, many Chinese authors were organized by The Committee on Dielectric Physics of The Chinese Physical Society to write two books. One is "Dielectric Physics", edited by professor Fang Junxin and Yin Zhiwen. It was published by The Science Press of China in 1989. The other is this book. These two books are match and supplementary to each other for introducing the progress in the related fields from fundamental physical principles to materials and their applications.

In 1989, a summer school on dielectric physics for graduate students, scientists and engineers working in this field was held in Guangzhou. One of the curriculums in this school is "physical Principles and Applications of Dielectric Materials" given by the following lecturers: Li Jingde, Mo Dang, Lei Deming (Dept. of Physics, Zhongshan Univ.); Sun Ximin, Zhao Mingzhou (Dept. of Physics, Tongji Univ.); Yang Daben (Dept. of Electronic Materials, Univ. of Electronic Science and Technology, Chengdu); Zhang Hekang (Dept. of Appl. Chem. Shanghai Jiaotong Univ.); Lei Qingquan (Haerbin Institute of Electrical Technology); Liu Fuyi (Xi'an Jiaotong Univ.). The advance copy used in the course is rewritten by the nine lecturers. It

was edited by professor Li Jingde and Lei Deming.

The rapid development of modern techniques is based on the discovery of new materials, particularly of function and sensor materials. Most of these materials are dielectrics, which are classified and discussed according to the viewpoint of physics in this book, so as to give a clear and broad description for the readers who are interested in various fields such as Solid state physics, Chemical physics, Biophysics, Electronic and Nonlinear Optical Materials, Electrical Insulation, and related Engineering. The concepts presented in the volume are rather strict, and the contents are very wide and new. The most part of which can only be found in literatures even now.

This book consists of eight chapters. The first two chapters are the fundamentals of dielectric materials. Beginning from linear response theory, it explains why the dielectric materials can supply so many applications in various advanced technique fields recently. The material parameters are strictly defined according to thermodynamics. The recent phenomenological theory of relaxation effects, and a useful method of time domain for studying the properties of matter are introduced. The relation between macroscopic properties and microscopic structure of matters is described particularly for piezoelectricity and ferroelectricity. In chapter three, the dielectric substance is described as a insulator. The theory of breakdown and nonlinear polarization effects is discussed, which leads to some important applications of dielectric materials. Chapter four gives a review

of various dielectric materials. Some topics such as liquid crystals, structure of ceramics are discussed slightly. The discussion of other topics in the last four chapters is rather in detail.

Recently, electrets is an active and important group of dielectric materials. The microscopic mechanism, macroscopic properties, manufacture techniques, measurement methods of parameters, and the application of related devices of various electret materials are presented in chapter five. Further discussion about polymeric and biodielectrics is given in chapter six. The functions of proteins, nucleic acids, chlorophylls and related materials show that they are all dielectrics. The bio-materials are a greater group of dielectric materials.

The inorganic dielectric materials are discussed in the last two chapters. In chapter seven, the process techniques of electric ceramics are described clearly. Many groups of electric ceramics are discussed, including ceramics for capacitors, piezoelectric ceramics, photoelectric and electrooptic ceramics, pyroelectric and thermistor ceramics and internal boundary layer ceramics, etc. The behavior of nonlinear optical dielectric single crystals is described in chapter eight, together with the applications of photorefractive materials.

In all chapters, the references to the literature are just intended to be representative of some reviews and classical papers, along with an enough selection from recent works to enable the readers to get an impression of the nature of the current activity.

Li Congzhou

Chairman of The Commissions on Dielectric Physics
of The Chinese Physical Society

July 1990

目 录

第一章 介电极化基础知识李景德 (1)	
§1.1 电介质物理和材料科学..... (1)	
§1.2 电场中的介质..... (6)	
1.2.1 电磁运动的宏观规律 (6)	
1.2.2 交变电场中的介质 (11)	
1.2.3 电荷分布的描述方法 (14)	
§1.3 弥散态电介质..... (17)	
1.3.1 微观电极化机构 (17)	
1.3.2 有效场修正 (22)	
§1.4 时域和频域方法..... (24)	
1.4.1 介电弛豫 (24)	
1.4.2 响应函数 (26)	
1.4.3 时域方法原理 (32)	
1.4.4 广义复介电常数 (35)	
1.4.5 付里叶介电谱学 (38)	
§1.5 电介质的弛豫规律..... (40)	
1.5.1 弛豫时间 (40)	
1.5.2 弛豫效应的唯象理论 (46)	
1.5.3 热释电弛豫 (49)	
1.5.4 自由弛豫和随机弛豫 (54)	
§1.6 物质宏观性质的方向对称性..... (57)	

1.6.1	晶体结构的描述方法	(67)
1.6.2	物性参数的张量描述方法	(69)
1.6.3	折射率椭球	(65)
	参考文献	(69)

第二章 电介质材料的结构和性质……………李景德 (71)

§2.1	物质宏观状态的描述方法	(71)
2.1.1	引言	(71)
2.1.2	弥散态物质	(73)
2.1.3	固态电介质	(75)
§2.2	电介质的线性响应物性参数	(79)
2.2.1	固态电介质的状态函数	(79)
2.2.2	物性参数的严格定义方法	(81)
2.2.3	线性物理效应	(86)
2.2.4	物性张量	(89)
§2.3	宏观物质的微观结构	(93)
2.3.1	电子云和化学键	(93)
2.3.2	σ 键和 π 键	(100)
2.3.3	离子概念碰到的困难	(102)
2.3.4	键电荷和键矩	(104)
§2.4	晶体中的准粒子的概念	(107)
2.4.1	声子和软模	(107)
2.4.2	晶体中的电子	(112)
2.4.3	极化子和激子	(116)
§2.5	压电晶体	(122)
2.5.1	压电性和晶体结构	(122)
2.5.2	压电石英	(129)
§2.6	铁电体	(129)

2.6.1 极性固体	(129)
2.6.2 常用材料中的几种典型铁电体结构	(134)
§2.7 固态相变	(141)
参考文献	(145)

第三章 强电场中的介质 雷清泉, 刘辅宜 (148)

§3.1 导言	(148)
§3.2 弱电场中的电导	(150)
3.2.1 基本概念	(150)
3.2.2 体内载流子的产生	(153)
3.2.3 参加导电的离子	(155)
3.2.4 离子迁移率	(159)
3.2.5 电子性载流子输运	(160)
§3.3 强场下的电导	(163)
3.3.1 电极效应	(163)
3.3.2 体效应	(168)
3.3.3 空间电荷限制电流	(173)
§3.4 电介质的击穿	(176)
3.4.1 本征电击穿理论	(177)
3.4.2 其他的电子击穿理论	(179)
3.4.3 电机械击穿	(181)
3.4.4 热击穿	(182)
3.4.5 空间电荷击穿理论	(183)
§3.5 电介质的强电场特性和应用	(184)
3.5.1 非线性电阻材料	(184)
3.5.2 齐纳二极管和江崎二极管	(185)
3.5.3 等离子体技术	(186)
3.5.4 细胞电融合及基因电注入	(187)

§3.6 各向同性介质的非线性极化与克尔效应	(189)
3.6.1 强电场下的非线性极化	(189)
3.6.2 克尔电光效应	(193)
参考文献	(201)

第四章 电介质材料总论 杨大本, 雷德铭 (203)

§4.1 电介质材料的物理学分类	(203)
4.1.1 按热力学的分类	(204)
4.1.2 线性和非线性效应	(205)
§4.2 电介质材料的物质结构层次	(206)
§4.3 电介质材料的应用	(209)
4.3.1 电介质结构材料	(209)
4.3.2 压电材料的应用	(210)
4.3.3 介电材料的应用	(211)
4.3.4 电介质功能材料的研究	(212)
4.3.5 液晶	(214)
参考文献	(215)

第五章 驻极体 孙熙民, 赵明洲 (217)

§5.1 绪论	(217)
5.1.1 驻极体中的两类电荷	(217)
5.1.2 驻极体发展简史	(218)
§5.2 驻极体材料	(221)
5.2.1 驻极体材料的分类	(221)
5.2.2 聚合物驻极体材料	(222)
5.2.3 聚合物薄膜驻极体材料	(226)
5.2.4 驻极体材料的改性	(232)
§5.3 实电荷驻极体的注极技术	(235)

5.3.1	热注极	(236)
5.3.2	液体接触注极	(237)
5.3.3	电晕注极	(238)
5.3.4	低能电子束注极	(240)
5.3.5	其他注极方法	(241)
§5.4	驻极体电场和电荷的测量	(243)
5.4.1	驻极体的电荷, 电场和电力	(243)
5.4.2	驻极体的电位	(246)
5.4.3	驻极体中的电流	(247)
5.4.4	驻极体电荷密度的测量	(248)
5.4.5	平均电荷深度和电荷分布的测量	(249)
§5.5	实电荷的贮存和输运	(251)
5.5.1	陷阱能级和陷阱密度	(251)
5.5.2	热激电流技术	(255)
5.5.3	开路热激电流	(257)
5.5.4	俘获电荷的空间分布	(258)
5.5.5	实电荷的衰减	(262)
5.5.6	实电荷衰减的实验和理论比较	(265)
§5.6	极化电荷的成极和退极化	(267)
5.6.1	极性分子材料的成极	(267)
5.6.2	光和辐射成极	(271)
5.6.3	磁成极和形变成极	(273)
5.6.4	短路热激电流	(276)
5.6.5	极化和退极化的有关因素	(277)
5.6.6	极化的等温衰减	(280)
§5.7	驻极体的基本效应	(282)
§5.8	驻极体的应用	(287)
5.8.1	电声换能器	(287)

5.8.2	机电换能器	(289)
5.8.3	驻极体的其他应用	(290)
	参考文献	(294)

第六章 聚合物和生物电介质张和康(297)

§6.1	高分子材料的特点	(297)
6.1.1	高分子链的结构特点	(298)
6.1.2	高分子聚集体的结构特点	(300)
6.1.3	聚合物分子运动的多重性及其介电性能 ..	(302)
6.1.4	固体聚合物的介电弛豫和介电谱	(305)
§6.2	聚合物的压电性	(309)
6.2.1	聚偏氟乙烯	(310)
6.2.2	聚合物薄膜压电性根源	(311)
§6.3	聚合物的光电性活化	(318)
6.3.1	共轭链聚合物	(321)
6.3.2	电荷转移络合物	(324)
6.3.3	自由基-离子络合物	(326)
6.3.4	有机金属聚合物	(329)
§6.4	聚合物的光激发和光电导性	(331)
6.4.1	聚合物的激发态性质	(331)
6.4.2	聚合物的光电导性	(333)
§6.5	生物电介质——蛋白质和核酸	(336)
6.5.1	蛋白质的结构和功能	(338)
6.5.2	生物材料的压电性能	(344)
6.5.3	核酸的结构和功能	(345)
6.5.4	高密度信息贮存材料的电介质物理学 仿生	(349)
6.5.5	细胞在低频作用下的反应	(351)