

凝聚态物理学丛书

方俊嘉 赖之文 主编

电介质物理学

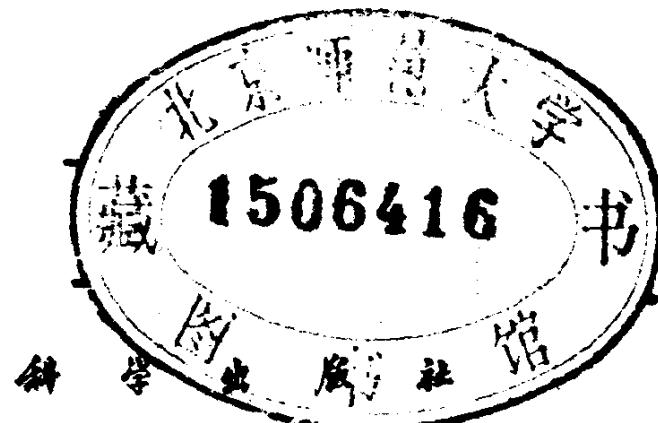
科学出版社

凝聚态物理学丛书

电介质物理学

方俊鑫 殷之文 主编

JY1/66/50



内 容 简 介

本书是方俊鑫、殷之文主编、由集体创作的专著。随着电子技术、激光及其他各种新技术的出现和发展，人们对电介质材料的品种、功能等提出了越来越高的要求。近一、二十年中，大量的新型电介质材料相继问世，电介质物理学也进入了新的迅速发展阶段。在国内外，反映这些成就和进展的文章虽然很多，但作为专著，却极为罕见。本书的出版正是为了满足读者的这一需求。本书内容丰富，涉及面广，实用性强。全书共分八章：主要介绍电介质的极化响应；电介质中的电荷转移；电介质的唯象理论；晶格振动和声子统计；铁电理论；电介质能谱；电介质的实验研究。每章末尾还附有参考文献。

本书可供从事电介质物理的科研、教学和材料的研制、应用、测试等工作的科技专业人员以及大专院校有关专业的师生参考。

凝聚态物理学丛书

电 介 质 物 理 学

方俊鑫 殷之文 主编

责任编辑 李义发

科学出版社出版
北京东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1989年7月第一版 开本：850×1168 1/32

1989年7月第一次印刷 印张：13 1/2

印数：平 1—920 插页：精 2

精 1—490 字数：351,000

ISBN 7-03-000930-4/O·228 (平)

ISBN 7-03-000931-2/O·229 (精)

定价：平 精 15.10 元
布面精装 17.30 元

科技新书目：193-平 086 精 087

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓，由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等广义学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件（如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件）下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力地挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物

理学的发展，并为这一领域的科技人员提供必要的参考书，我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》，希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展，为我国的四化建设做出贡献。

主编：葛庭燧
副主编：冯 端

前　　言

在人类对电认识和应用的开始阶段，电介质材料就问世了。然而，当时的电介质仅作为分隔电流的绝缘材料来应用。为了改进电绝缘材料的性能，以适应日益发展的电气工程和无线电工程的需要，围绕不同的电介质在不同频率、不同场强的电场作用下所出现的现象进行科学的研究，逐步形成了初期阶段的电介质物理学这门学科。从这个意义上来说，电介质物理学是一门相当古老的学科。只因当时研究的主要对象是绝缘材料，所以早期出版的电介质物理学书籍（一直到 30 年代）总是以绝缘体的介电常数、损耗、电导和击穿等所谓四大参数为其主要内容。

30 年代以后，随着电子技术、激光、红外、声学以及其它新技术的出现和发展，电介质已远不是仅作绝缘材料来应用了，特别是极性电介质的出现和被广泛应用，使得人们对电介质的理解及其范畴和过去大不相同。以绝缘体的四大参数为主要内容的电介质物理学也逐步演变为以研究物质内部电极化过程的学科。从这个意义上来说，电介质物理学又是一门崭新的学科，正待人们去研究和进行更深入的开发。

然而，在近一、二十年内，尽管新型电介质材料不断涌现和被大量应用，对它们的基础研究也在不断进行，并发表了不少文章，但国际国内至今仍见不到有一本新的适应时代的电介质物理学。中国物理学会电介质物理专业委员会从 1978 年开始就酝酿组织编写、出版“电介质物理学”一书。后经与科学出版社商定，作为凝聚态物理学丛书中的一本专籍出版，由方俊鑫、殷之文主编。编著方式采用分章专人撰写，分章署名，最后由中山大学李景德统一内容、名词、图表和符号。预期这本书的出版将对电介质的发展和应用、开展科研和培养人才作出贡献。

全书共分八章，其撰写分工如下：第一章由交通大学方俊鑫撰写，对电介质的基本特征、电极化和固体电介质材料作了概括性的叙述，同时对电介质物理学的发展作了展望。第二章由哈尔滨电工学院雷清泉和中山大学李景德撰写，介绍不同的电介质在各种频率的电场作用下所出现的介电响应，这种响应是弥散态和凝聚态电介质中的电偶极矩和束缚电荷提供的，本书以讨论凝聚态电介质为主。第三章由李景德和雷清泉撰写，介绍固态电介质空间电荷的形成和所存在的形式，这些空间电荷对电介质的性质有重大影响。我们把介电击穿问题也放在这一章，因为击穿无非是强场下空间电荷的大量激发、强烈转移而导致结构破坏的特殊现象。第四章由清华大学周志刚、中山大学李景德和上海交通大学徐敬舆撰写，从统一的热力学唯象理论出发，系统地论述热平衡态固体电介质的各种性质，也就是从统一的热力学特征函数出发来唯象地解释固态相变、铁电、热电、压电、电致伸缩等效应。

在第二至第四章中虽然也提到了一些微观机构问题，但只限于个别的和分散的方面。在这三章中主要是论述宏观性质和唯象理论。下面，第五章至第七章则主要是对介电响应的认识和研究，从宏观深入到微观，从准静态的或者说从常规的理论和实验手段发展到动力学手段，这是自从 1960 年研究电介质的铁电相变时出现软模概念所引起的重要转折。第五章由李景德撰写，侧重描述从宏观到微观、从常规的准静过程到动力学过程的过渡。这种过渡原来是以晶格动力学为基础的，本书在叙述中把基础放宽了些，从束缚原子系统入手，而不仅限于三维空间的周期结构，这样得出的关于声子的概念就要更广泛些。第六章由中国科学院物理研究所李从周和清华大学周志刚撰写，综述铁电体相变的宏观、微观和动力学理论。这些相变以电介质的电极化性质的转变为标志，是当代正在集中研究的问题之一。第七章由李从周撰写，简单介绍电介质的各种能谱，因为能谱方法已成为近年来研究电介质微观结构和相变的重要手段。最后，第八章由中山大学许煜寰撰写，介绍了一些研究电介质的实验方法，包括宏观性质和动力学性质

的测量。为了便于读者查阅原始资料，在每章后面都附有参考文献。由于本书各章是分别由专人撰写的，一些章节间难免有交迭或重复之处。对此，主编认为保留这些交迭或重复对读者阅读此书可能更方便些，所以不加删减。

出版本书是一个尝试，从酝酿到出版历经近十年的时间。在这期间，对本书的内容、写法、撰写人等作过几次调整，并曾召开过较大规模的编委会达五次之多。现在虽然出版了，但缺点、错误恐仍不少，希望读者阅读后向我们提出宝贵意见，俾今后再版时修改。

方俊鑫 殷之文

目 录

第一章 绪论	方俊鑫	1
§ 1.1 介质的电极化.....		1
§ 1.2 固态电介质.....		6
§ 1.3 电介质物理学的展望.....		11
参考文献.....		14
第二章 介质的电极化响应	雷清泉 李景德	16
§ 2.1 基本概念.....		16
2.1.1 电偶极矩		16
2.1.2 介质中的宏观电磁运动		18
2.1.3 复介电常数		22
§ 2.2 电极化的微观机构.....		25
2.2.1 电子云位移极化		25
2.2.2 离子位移极化		29
2.2.3 偶极子取向极化		32
2.2.4 其他极化机构		34
§ 2.3 有效场修正.....		36
2.3.1 弥散态物质		36
2.3.2 洛伦兹修正场		39
2.3.3 翁沙格尔修正场		42
§ 2.4 介电弛豫.....		45
2.4.1 弛豫过程的物理意义		45
2.4.2 德拜弛豫方程		47
2.4.3 双位阱弛豫模型		50
§ 2.5 谐振吸收和色散.....		53
2.5.1 复折射率		53
2.5.2 线性振子的强迫振动		55
2.5.3 离子晶体中的极化波		57

2.5.4 介电色散关系	61
§ 2.6 各向异性电介质.....	63
2.6.1 张量的概念	63
2.6.2 方向对称性和点群	67
2.6.3 晶体中方向的描述和坐标系	70
§ 2.7 电极化的非线性效应.....	73
2.7.1 非线性介电张量	73
2.7.2 折射率椭球	75
2.7.3 电光效应	78
§ 2.8 其他的电极化响应.....	81
2.8.1 金属中的色散	81
2.8.2 伦琴射线的色散	82
参考文献.....	83
第三章 电介质中的电荷转移.....	李景德 雷清泉 84
§ 3.1 电传导和电荷转移.....	84
§ 3.2 非晶固体的电子结构.....	85
3.2.1 化学键	85
3.2.2 聚合物高分子	89
3.2.3 非晶固体	92
§ 3.3 晶体的电子结构.....	94
3.3.1 布洛赫定理	94
3.3.2 能带的概念	98
3.3.3 电子的热平衡分布	101
3.3.4 激子和极化子	104
§ 3.4 杂质和缺陷.....	105
3.4.1 杂质取代	105
3.4.2 热缺陷	108
3.4.3 色心	110
§ 3.5 绝缘固体中的电流.....	112
3.5.1 体内电导	112
3.5.2 表面电导	114
3.5.3 吸收电流	115

3.5.4 空间电荷限制电流	118
§ 3.6 静电现象.....	120
3.6.1 接触起电	120
3.6.2 亥姆霍兹电势	123
§ 3.7 驻极体.....	124
3.7.1 空间电荷和键矩的冻结	124
3.7.2 同极电荷和异极电荷	127
§ 3.8 绝缘介质的电击穿.....	129
3.8.1 气体放电	129
3.8.2 液体的电击穿	132
3.8.3 绝缘固体的热击穿	134
3.8.4 晶态介质的本征击穿	135
3.8.5 介电击穿的其他机构	139
参考文献.....	140

第四章 电介质的唯象理论.....	
.....周志刚 李景德 徐敬與	142
§ 4.1 热力学唯象理论方法.....	142
4.1.1 电介质和热力学	142
4.1.2 热力学变量和态函数	144
§ 4.2 固态电介质的特征函数.....	146
4.2.1 固体的应变	146
4.2.2 固体中的应力	149
4.2.3 机械功和静电功	150
4.2.4 电介质宏观性质的统一描述方法	152
§ 4.3 电介质的极性相变.....	154
4.3.1 铁电体	154
4.3.2 二级铁电相变	159
4.3.3 一级铁电相变	165
4.3.4 诱导铁电相变	169
4.3.5 反铁电体	170
§ 4.4 热平衡态线性效应.....	171
4.4.1 热力学变量的线性展开	171

4.4.2 线性响应常数	176
4.4.3 常数和模量	178
4.4.4 物性张量	179
§ 4.5 热电性.....	183
4.5.1 热电体	183
4.5.2 热电系数	188
§ 4.6 压电性.....	191
4.6.1 压电体	191
4.6.2 压电振子	193
4.6.3 压电振子的等效电路	199
4.6.4 导纳圆图	204
§ 4.7 电致伸缩.....	208
4.7.1 介质受电场作用的力	208
4.7.2 电致伸缩系数	210
§ 4.8 热力学方法在解决介电问题中所遇到的困难.....	212
4.8.1 保守系和耗散系	212
4.8.2 亚稳态	214
4.8.3 瞬结构和宏观均匀性	217
参考文献.....	218
第五章 晶格振动和声子统计.....	李景德 220
 § 5.1 束缚原子系统的小振动.....	220
5.1.1 绝热近似	220
5.1.2 原子实的简谐振动	223
5.1.3 振动模	226
5.1.4 小振动的量子力学描述	228
5.1.5 二次量子化和声子	229
 § 5.2 晶体中的声子	232
5.2.1 波矢量的断续性和周期性	232
5.2.2 布里渊区和倒易空间	237
5.2.3 一维原子链的振动	239
5.2.4 晶体中声子频谱的计算	241
 § 5.3 横光支软模和极性转变.....	244

5.3.1 铁电软模	244
5.3.2 长程库仑作用和非简谐作用	246
5.3.3 相变和序参数	250
§ 5.4 热平均值.....	252
5.4.1 系综平均值	252
5.4.2 密度算符	254
5.4.3 声子的统计方法	256
5.4.4 热力学函数的统计公式	258
参考文献.....	259
第六章 铁电理论.....	李从周 周志刚 260
 § 6.1 铁电体的对称性和电畴.....	260
6.1.1 铁电体的分类	260
6.1.2 对称原理	264
6.1.3 电畴图样	266
 § 6.2 结构相变和软模.....	269
6.2.1 晶格稳定条件与软模概念	269
6.2.2 简谐模型	270
6.2.3 非谐相互作用	272
6.2.4 主序参量和次级序参量	274
 § 6.3 朗道唯象理论和涨落.....	277
6.3.1 单元序参量	277
6.3.2 序参量与应变的耦合	279
6.3.3 短程力体系中的涨落	280
6.3.4 单轴铁电体	282
6.3.5 声学模和铁电涨落的相互作用	283
6.3.6 多元序参量	287
6.3.7 非本征铁电体	289
6.3.8 涨落和短程相互作用	290
6.3.9 涨落和长程相互作用	290
 § 6.4 氢键铁电体的六角顶点模型.....	291
6.4.1 冰规则	291
6.4.2 二维 KDP 铁电模型	292

§ 6.5 结构相变与有序-无序	293
6.5.1 Slater-Takagi 模型	293
6.5.2 同位素效应	298
§ 6.6 膝自旋模型哈密顿	298
§ 6.7 位移型与有序-无序型统一模型	300
参考文献	303
第七章 电介质能谱	李从周 305
§ 7.1 超声谱	305
§ 7.2 红外谱	309
§ 7.3 光散射	313
7.3.1 引言	313
7.3.2 喇曼散射和布里渊散射	314
7.3.3 光散射方法在电介质研究中的应用	316
§ 7.4 电介质谱	318
参考文献	325
第八章 电介质的实验研究	许煜寰 327
§ 8.1 复介电常数和介电谱的研究	327
8.1.1 复介电常数的测量	328
8.1.2 介电谱	330
8.1.3 介电常数对温度的函数关系(温度谱)	335
8.1.4 热激励去极化电流的测量(TSDC 谱)	338
§ 8.2 电介质的铁电性与热电性的实验研究	341
8.2.1 电滞回线的观测	341
8.2.2 铁电体居里温度的测定	343
8.2.3 热电系数的测量	346
§ 8.3 压电效应和电致伸缩效应的实验研究	349
8.3.1 据“IRE 标准”对介电、压电、弹性常数测量的程序	349
8.3.2 静态法和准静态法测量压电系数	356
8.3.3 电致伸缩系数的测定	357
§ 8.4 电介质的声学研究	360
8.4.1 声速与弹性系数的关系	361
8.4.2 超声波波速的测量	364

8.4.3 对透明介质的声速测量	365
§ 8.5 电介质光学性质的研究	368
8.5.1 电介质的光学折射率	368
8.5.2 电介质的吸收光谱	370
8.5.3 晶体电光效应的实验研究	372
8.5.4 非线性光学系数的测定	376
§ 8.6 电介质的光散射研究	382
8.6.1 喇曼散射和布里渊散射的原理	384
8.6.2 喇曼散射的实验研究	392
8.6.3 布里渊散射的实验研究	395
§ 8.7 中子非弹性散射和声子谱的研究	398
8.7.1 中子散射的特点	398
8.7.2 中子散射的实验装置	399
8.7.3 色散关系与声子谱的测定	401
8.7.4 铁电体的中子散射实验研究	405
§ 8.8 电介质的核磁共振研究	409
8.8.1 核磁共振的原理	409
8.8.2 核磁共振的实验方法	410
8.8.3 用核磁共振研究铁电体相变	413
参考文献	416

第一章 緒論

方俊森

§ 1.1 介质的电极化

电介质的特征是以正、负电荷重心不重合的电极化方式传递、存贮或记录电的作用和影响，但其中起主要作用的是束缚电荷。电介质物理主要是研究介质内部束缚电荷在电场（包括光频电场）的作用下的电极化过程，阐明其电极化规律与介质结构的关系，揭示介质宏观介电性质的微观机制，进而发展电介质的效用。电介质可以是气态、液态或固态，分布极广。本书主要论述固态电介质。虽然电介质不必一定是绝缘体，但绝缘体都是典型的电介质。绝缘体的电击穿过程及其原理关系到束缚电荷在强场作用下的极化限度，这亦属于电介质物理的研究范围。实际上，金属也具有介电性质。当电场频率低于紫外光频率时，金属的介电性来源于电子气在运动过程中感生出的虚空穴（正电荷），从而导致动态的电屏蔽效应；此时基本上不涉及束缚电荷，故不列入电介质物理研究的范畴。

因为电极化过程与物质结构密切相关，电介质物理学的发展总是与物质结构的研究相呼应。本世纪二十年代，当关于原子结构和分子结构的研究开始发展的时候，电极化基本过程的研究也随着发展起来了。电极化的三个基本过程是：（1）原子核外电子云的畸变极化；（2）分子中正、负离子的相对位移极化；（3）分子固有电矩的转向极化。在外界电场作用下，介质的相对介电常数 ϵ_r 是综合地反映这三种微观过程的宏观物理量；它是频率 ω 的函数 $\epsilon(\omega)$ 。只当频率为零或频率很低（例如 1kHz）时，三种微观过程都参与作用；这时的介电常数 $\epsilon(0)$ 对于一定的电介质而

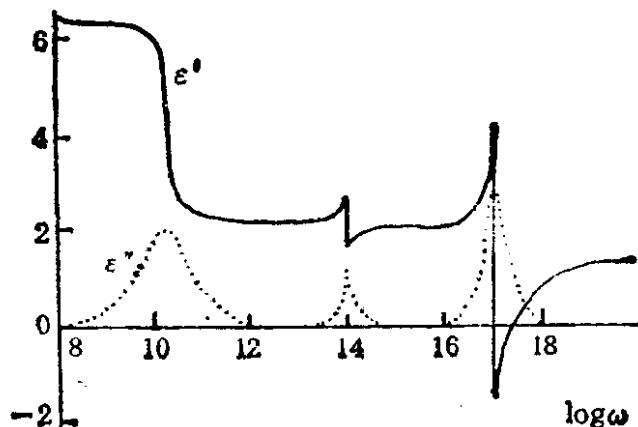


图 1.1 介质的色散和损耗。

言是个常数。随着频率的增加，分子固有电矩的转向极化逐渐落后于外场的变化。这时，介电常数取复数形式

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega), \quad (1.1)$$

其中虚部 $\epsilon''(\omega)$ 代表介质损耗。实部 $\epsilon'(\omega)$ 随频率的增加而下降，同时虚部出现如图 1.1 所示的峰值；这种变化规律称为弛豫型的。频率再增加，实部 $\epsilon'(\omega)$ 降至新恒定值，而虚部 $\epsilon''(\omega)$ 则变为零；这反映了分子固有电矩的转向极化已经完成不再作出响应。当频率进入到红外区，分子中正、负离子电矩的振动频率与外场发生共振时，实部 $\epsilon'(\omega)$ 先突然增加，随即陡然下降；同时 $\epsilon''(\omega)$ 又出现峰值。过此以后，正、负离子的位移极化亦不起作用了。在可见光区，只有电子云的畸变对极化有贡献；这时实部取更小的值，称为光频介电常数，记作 ϵ_{∞} ；虚部对应于光吸收。实际上，光频介电常数随频率的增加而略有增加，称为正常色散。在某些光频频附近，实部 $\epsilon'(\omega)$ 先突然增加随即陡然下降，下降部分称为反常色散；与此同时，虚部出现很大的峰值，这对应于电子跃迁的共振吸收。根据光的电磁波理论，介质对光的折射率 n 的平方等于相对介电常数。在极高的光频电场下，只有电子过程才起作用，故

$$n^2 = \epsilon_{\infty}. \quad (1.2)$$

共振型吸收曲线的线宽也反映了一定的弛豫过程。弛豫过程决定于微观粒子之间的相互作用。当相互作用很强时，色散曲线和吸收曲线过渡到极端的弛豫型。