

目 录

第 1 章 绪 论

1.1 电子材料在电子工业中的地位和作用	1
1.2 电子材料的分类	2
1.3 电子材料的发展方向	2
1.4 本课程的目的和任务	3
思考题	3

第 2 章 电介质理论基础

2.1 电介质的极化	4
2.1.1 电介质的极化现象	4
2.1.2 电介质的介电常数	4
2.1.3 极化强度与极化率	7
2.1.4 电介质极化的宏观参数与微观参数的关系	7
2.1.5 电介质极化的基本类型	8
2.1.6 实际电介质的极化及其介电常数	13
2.2 交变电场下的介质极化与损耗	17
2.2.1 交变电场下的介质极化	17
2.2.2 介质损耗和复介电常数	18
2.2.3 极化弛豫现象与德拜方程	20
2.2.4 复介电常数 ϵ_r^* 与频率温度的关系	21
2.2.5 计及漏导电流时的介质损耗	26
2.2.6 复合介质的极化与损耗	28
2.3 电介质的电导和击穿	32
2.3.1 电介质电导和击穿的基本概念	32
2.3.2 气体电介质的电导与击穿	33
2.3.3 液体电介质的电导与击穿	42
2.3.4 固体电介质的电导与击穿	48
2.4 电介质材料的非电性能	55
2.4.1 介质材料的热性能	55

2.4.2 介质材料的化学性能	59
2.4.3 介质材料吸收水的性质	59
2.4.4 介质材料的机械性能	60
2.4.5 介质材料的抗生物特性	61
思考题	61

第3章 无机介电材料

3.1 电子陶瓷	63
3.1.1 概述	63
3.1.2 陶瓷的微观结构与性能的关系	64
3.1.3 结构陶瓷	67
3.1.4 高介电容器瓷	70
3.1.5 强介电容器瓷	87
3.1.6 独石电容器瓷	102
3.2 玻璃电介质	105
3.2.1 概述	105
3.2.2 玻璃的结构和成分	106
3.2.3 玻璃的介电性能	109
3.2.4 装置玻璃	113
3.2.5 电容器玻璃与玻璃釉	114
3.3 云母	116
3.3.1 云母的分类和微观结构	116
3.3.2 云母的主要性能	118
3.3.3 合成云母	120
3.3.4 云母纸	121
3.4 气体绝缘介质	122
3.4.1 空气	122
3.4.2 压缩氮气	123
3.4.3 六氟化硫(SF ₆)	125
思考题	126

第4章 压电与铁电材料

4.1 压电物理基础知识	128
4.1.1 晶体的压电性和铁电性	128
4.1.2 压电方程	132
4.1.3 压电材料的几个重要参数	140

4.2 石英晶体	141
4.2.1 石英晶体的结构特点	142
4.2.2 石英晶体的坐标选取方法和压电性能	143
4.2.3 石英晶体的切割	144
4.3 铌酸锂和钽酸锂晶体	146
4.3.1 铌酸锂晶体	147
4.3.2 钽酸锂晶体	148
4.4 压电陶瓷	149
4.4.1 概述	149
4.4.2 BaTiO ₃ 系压电陶瓷	150
4.4.3 PbTiO ₃ 系压电陶瓷	151
4.4.4 锆钛酸铅(PZT)系压电陶瓷	152
4.4.5 三元系压电陶瓷	155
思考题	157

第5章 半导体材料

5.1 半导体的物理基础	158
5.1.1 半导体的能带理论	158
5.1.2 本征半导体与杂质半导体	160
5.1.3 载流子分布的统计规律	163
5.1.4 非平衡载流子	166
5.1.5 载流子的运动	167
5.1.6 P-N 结	173
5.1.7 半导体的几个基本效应	176
5.2 元素半导体材料	180
5.2.1 硅和锗	180
5.2.2 硒	184
5.3 化合物半导体	184
5.3.1 III-V 族化合物半导体	185
5.3.2 II-IV 族化合物半导体	187
5.3.3 其他化合物半导体	187
5.3.4 固溶体半导体	188
5.4 半导体陶瓷	189
5.4.1 陶瓷的半导化原理	189
5.4.2 半导体陶瓷的性能与界面势垒效应	191
5.4.3 常用的半导体陶瓷材料	193
思考题	205

第6章 导电材料

6.1 导电材料的基础知识	207
6.1.1 金属与合金的结构	207
6.1.2 金属的导电理论	213
6.1.3 金属的热电效应	217
6.2 高导材料	219
6.2.1 铜及铜合金	219
6.2.2 铝及铝合金	224
6.2.3 其他纯金属导电材料	226
6.2.4 复合金属导体	227
6.3 高电阻材料	228
6.3.1 高电阻材料的分类与要求	228
6.3.2 电阻合金材料	229
6.3.3 其他高阻导电材料	233
6.4 其他导电材料	236
6.4.1 电接触材料	236
6.4.2 焊接材料	239
6.4.3 熔断器的熔体材料	242
6.4.4 电碳材料	243
6.4.5 导电高聚物和导电胶粘剂	244
思考题	245

第7章 磁性材料

7.1 磁性物理基础	247
7.1.1 物质的磁性	247
7.1.2 磁性能与磁畴结构	256
7.1.3 铁磁材料的磁化特性	265
7.1.4 交变磁场下的磁特性	269
7.2 金属软磁材料	272
7.2.1 概述	272
7.2.2 电磁纯铁	273
7.2.3 硅钢片	273
7.2.4 铁镍合金	277
7.2.5 其他软磁合金	278
7.2.6 磁介质与非晶态金属软磁材料	282
7.3 金属永磁材料	283

7.3.1	概述	283
7.3.2	永磁材料的主要参数与要求	284
7.3.3	铝镍钴永磁合金	285
7.3.4	稀土钴永磁材料	286
7.3.5	塑性变形永磁材料	289
7.3.6	其他永磁合金	289
7.4	铁氧体磁性材料	290
7.4.1	概述	290
7.4.2	软磁铁氧体	292
7.4.3	永磁铁氧体	297
7.4.4	矩磁铁氧体	297
7.4.5	压磁铁氧体	298
7.4.6	旋磁铁氧体	299
7.5	其他磁性材料	301
7.5.1	磁记录材料	301
7.5.2	磁泡材料	301
7.5.3	磁光材料	302
思考题		303

第8章 其他电子材料

8.1	超导材料	305
8.1.1	超导电性的基本概念	305
8.1.2	实用超导材料	308
8.1.3	超导材料的发展与应用简介	309
8.2	液晶材料	310
8.2.1	液晶的特性与类别	310
8.2.2	常用的液晶材料	313
8.2.3	液晶显示原理	314
8.3	光纤材料	317
8.3.1	光纤的传光原理	317
8.3.2	光纤的结构与种类	318
8.3.3	光纤的传输特性	319
8.3.4	常用的光纤材料	320
思考题		332

第 1 章 绪 论

1.1 电子材料在电子工业中的地位和作用

材料同信息工程、能源工程及生物工程并列为当今世界上新技术革命的四大支柱。材料是人类生产活动和生活必需的物质基础,同人类文明密切相关。可以说,人类的历史是按使用的材料种类来划分的,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等。材料的发展在一定程度上反映了一个时代的生产力发展的水平,它的品种、产量和质量情况是衡量一个国家科学技术与经济发展水平的一个重要标志。

电子材料是特指适合于电子学这一范围使用的材料,它是电子工业和电子科学技术发展的物质基础。电子科学技术的发展促进了许多其他技术的进步,如通信、信息处理、节能、能源的输送与控制、交通控制、测量与自动化,以及医学、教育与环境保护等各个方面,同时也将对它们的未来产生巨大的影响。电子材料的发展在整个电子科技领域中总是处于最前沿的,它是电子技术进步的原动力。这不仅表现在电子产品的性能直接依赖于电子材料的特性,还表现在新型电子材料的开发,能促进许多新型电子元件和器件的发展。

以电阻器为例,每当出现一种新的电阻材料,接着就出现一种新型电阻器。早期的电阻器是用炭黑、石墨和树脂混合后压制成的。由于所用材料的限制,这种实芯电阻器耐热性能差,精度不高,满足不了电子设备对大功率和耐高温的要求,因此,当研制出一种耐热性能好、阻值精度高的合金线电阻材料时,就出现了线绕电阻器,线绕电阻器虽在耐热和精度方面比实芯电阻器有了明显提高,但其阻值却不能做得很高,因而又研制出阻值范围大、精度高、稳定性好的碳膜和金属膜电阻材料,从而出现碳膜和金属膜电阻器。此后,为了进一步提高工作温度,研制出金属氧化膜和硅碳膜电阻材料,制出了性能更为优越的电阻器。

再以电容器为例,电容器是用作隔直流、耦合、旁路、滤波、调谐、能量转换以及作为调节电路时间常数的元件。早期的电容器是用纸作为介质,以金属箔作为电极。但由于纸的介质损耗大,稳定性差,不适于高频使用,因此,以后采用稳定性很高、介质损耗极小的天然云母作为介质。由于天然云母的储量有限,价格很贵,不能满足日益增长的需要,又需探索新的高频介质,研制出了含钛陶瓷材料。这类材料可通过改变其组成,得到一系列介电常数的温度系数不同的瓷料,以满足各种瓷介电容器的需要。但陶瓷介质不能做得很薄(一般只到 $15\sim 20\ \mu\text{m}$),对元件进一步小型化不利,于是利用真空技术实现了纸的“金属化”后,成功地解决了这个问题。随着有机高分子介质的发展,用有机聚合物薄膜取代纸,出现了聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯等有机薄膜电容器。近年来,又研制出聚酰亚胺、聚砒等性能优良的有机薄膜材料。有机薄膜的厚度可以做得很薄(如 $1.5\ \mu\text{m}$),具有低损耗、高绝缘电阻等优点,因而使有机薄膜电容器获得了广泛的应用。

此外,由于硅材料的出现,促进了集成电路和器件的发展,砷化镓材料的出现,为微型半导体激光器和体效应器件的发展打下了基础。由此可见,电子材料在电子工业和技术中的地位 and 重要性是不可估量的。只有材料科学及其工业的发展,才能有力地推动电子技术与电子工业的发展。

1.2 电子材料的分类

电子材料包含功能材料、专用材料和电子工业生产中所需的通用材料。功能材料主要指直接利用其自身所具有的电、磁、光、声、热等功能和物理效应制作电子元器件的材料;专用材料则是指专供某些电子产品特殊需要的材料;通用材料则是指普通电子产品中常用的材料,如各种结构材料、封装材料、焊接材料等。

电子材料品种繁多,性能差异很大,可以有多种分类方法。按材料的化学组成、物质状态、物理性能、功能原理及用途的不同,常将其分为如下几类:

- ① 按化学组成分:金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料等。
- ② 按物质状态分:单晶材料、多晶材料、非晶态材料和复合材料等。
- ③ 按物理性能分:绝缘材料、导电材料、超导材料、磁性材料、高温材料、高强度材料等。
- ④ 按功能原理分:铁电材料、压电材料、热电材料、光电材料、激光材料、电光材料、声光材料、磁光材料等。
- ⑤ 按用途分:导电材料(包括超导材料)、半导体材料、压电材料、磁性材料、结构材料、绝缘介质材料、电真空材料、光电材料、胶粘材料及超纯材料等。

本书着重介绍电子元件产品中常用的材料,并根据材料的电磁特性的不同,分为绝缘介质材料、半导体材料、导电材料和磁性材料等几大部分进行讨论。

1.3 电子材料的发展方向

当电子产品向着小体积、轻重量、低损耗、高稳定以及能耐受各种恶劣环境的方向发展的同时,对电子材料提出了更高的要求。如耐高温,耐低温,耐各种辐射,耐高振动、高冲击,具有高性能(高绝缘性、高比容、高导磁、高导热、高强度、高纯度、高导电等),以及在某个特定的恶劣环境下,综合具备几种优良的物理(力、声、热、光、电、磁)和化学性能。当前国内外材料的发展和研制重点可大致分为以下几个方面:

- ① 研制更为适合电子元器件小型化的材料,以适应集成电路发展的需要。
- ② 提高材料的稳定性,减少其功耗。
- ③ 开发复合功能材料,实现材料的多功能化。
- ④ 提高和扩大材料的应用频率和使用温度范围,研制耐高温和耐低温的材料。
- ⑤ 设计新材料,如根据某一特定元器件所需材料的要求,合成新的物质或开发已知物质的新物性等。

1.4 本课程的目的和任务

电子材料是科技领域里技术密集性学科,为能较好地学习和掌握有关电子材料方面的知识,本课程以培养高等职业教育电子元件及材料专业技术人员为目标,在学习《元件物理基础》、《元件化学基础》及《元件工艺基础》等先行课程的基础上,进一步介绍各类电子材料所需的基础理论知识,介绍各类电子材料的基本性能特点以及表征其性能特征的各主要参数的意义。通过对一些典型材料的具体分析和讨论,以帮助读者了解和熟悉材料的基本组成成分、结构特点、主要特性及影响材料性能的主要因素;掌握改善电子材料性能的基本途径和方法;并能根据元件器的不同要求,正确选用和加工生产不同的电子材料。

思 考 题

1. 何谓电子材料?它在电子工业中的地位与作用如何?
2. 简述电子材料的分类情况。
3. 电子材料的发展方向主要在哪些方面?

第 2 章 电介质理论基础

电介质是指以感应方式而不是以传导的方式来传递电信号的物质,电介质的含义比绝缘体要广泛得多,它不仅作为绝缘材料使用,同时,它还可用于制作电容器、压电器件及介质天线等电子元器件。

电介质的种类很多,按其来源可分为天然介质和人造介质;按其聚集状态可分为气态、液态和固态介质;按其化学组成又可分为有机介质和无机介质;从电介质电性能的角度出发,又可分为极性介质和非极性介质,在外电场的作用下,电介质会发生极化、电导、介质损耗和击穿等物理过程。本章将着重讨论电介质在外电场作用下的几个基本特性,并对电介质的非电性能,如物理、化学、机械性能等作一简要介绍。

为了讨论方便,仅以各向同性、线性且均匀的电介质为例,分析它们在电场中的行为。这里所述的均匀是指电介质的性质不随空间坐标发生变化;各向同性是指电介质的参数不随场量的方向发生变化;线性是指电介质的属性不随场量的数值发生变化。

2.1 电介质的极化

2.1.1 电介质的极化现象

从电学现象看,导体(例如金属、电解质)中含有大量能自由运动的电荷。在电场作用下,它们将沿电场力的方向作定向运动,形成传导电流,这些电荷称为自由电荷。但在介质中,原子、分子或离子中的正负电荷却以共价键或离子键的形式被相互强烈地束缚着,通常称为束缚电荷。在电场作用下,这些正负电荷只能在微观尺度上作相对位移,而不能作定向运动。由于原子、分子或离子中正负电荷的相对位移方向相反,在相距一定距离后,就产生了感应偶极矩。这时就电介质整体来看,形成了感应宏观偶极矩。若组成介质的分子是极性的,其本身就存在固有偶极矩。虽在无外电场作用时,热运动使偶极分子混乱取向,介质在各个方向上的分子偶极矩矢量和为零,但在外电场作用下,偶极分子将沿电场方向偏转定向,这时电介质内部分子偶极矩的矢量和就不再是零,整个电介质对外感生出宏观偶极矩。这种在外电场作用下,在电介质内部感生偶极矩的现象称为电介质的极化,它是电介质在电场作用下的基本电学行为之一。

2.1.2 电介质的介电常数

由于极化作用的结果,在电介质的表面形成了符号相反的感应电荷。此感应的束缚电荷在介质内将形成一个与外电场方向相反的电场,使外电场受到削弱。显然,介质的极化能力愈强,其形成的反向电场愈大。

为此,取 D/E 比值来反映介质的极化能力,此比值称为电介质的介电常数,即

$$\epsilon = \frac{D}{E} \quad (2-1)$$

式中: ϵ 为电介质的介电常数; D 为介质中的电位移, D 值的大小与极板上自由电荷的密度有关; E 为介质中的电场强度,它是外加电场与束缚电荷形成的合电场,因此, E 值的大小不仅与极板上自由电荷密度有关,而且还与介质表面的束缚电荷密度有关。

介电常数是描述介质极化现象的一个重要物理参数。为此将对其作进一步讨论。

设一个真空电容器如图 2-1(a) 所示,当加以直流电压 U 时,电极上的电荷量为 Q_0 ,则电容器的电容量为

$$C_0 = \frac{Q_0}{U} \quad (2-2)$$

当用电介质代替真空后,如图 2-1(b) 所示,由于介质极化,介质中的电场受到削弱。但此时外加电压仍未改变,极片间的电场强度应维持不变,因此,极片上的电荷量就必须相应增大,增大后的电荷量为

$$Q = Q_0 + Q' \quad (2-3)$$

式中: Q' 是为了补偿束缚电荷对外电场的削弱作用而增加的电荷,量值上与束缚电荷数相等。

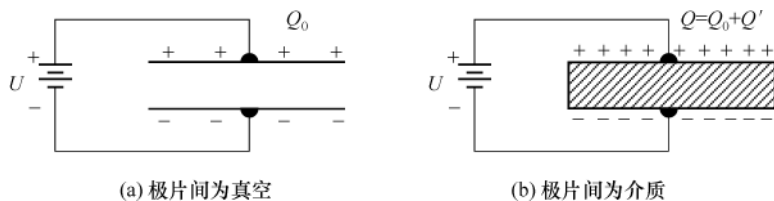


图 2-1 介质极化使电容器极片上的电荷量增大

插入介质后的电容量为

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{Q_0 + Q'}{U} \quad (2-4)$$

由此可见,由于介质的存在,电容容量 C 比真空时的电容容量 C_0 增大了。

从物理学可知,对于一个极片面积为 S ,极片间距为 d 的平板电容器,在真空中的电容量为

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (2-5)$$

式中: ϵ_0 为真空的介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m。当极片间充以电介质时,其电容量为

$$C = \frac{\epsilon S}{d} \quad (2-6)$$

比较式(2-5)和(2-6),可得

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2-7)$$

式(2-7)说明:以某种物质为介质的电容器,与以真空作介质、相同尺寸的电容器电容容量之比值,就等于该介质的介电常数与真空介电常数之比。这个比值称为该介质的相对电容率

或相对介电常数,用 ϵ_r 表示^①:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_0} \quad (2-8)$$

将式(2-2)和(2-4)代入,可得

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q'}{Q_0} = 1 + \frac{Q'}{Q_0} \quad (2-9)$$

由此可见,除真空外,任何介质的相对介电常数 ϵ_r 均大于 1。表 2-1 列出了一些典型和常用电介质的相对介电常数。

表 2-1 一些典型和常用材料的相对介电常数(室温)

材 料	化学组成	状 态	ϵ_r
真空			1.000 00
空气		气态	1.000 59
氯化氢	HCl	气态	1.004 3
乙烷	C ₂ H ₆	液态	1.890
苯	C ₆ H ₆	液态	2.284
氯苯	C ₆ H ₅ Cl	液态	5.708
变压器油		液态	2.1~2.3△
乙醇	C ₂ H ₅ OH	液态	26.4
水	H ₂ O	液态	80.1
石蜡		固态	2.0~2.5△
聚乙烯	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$	固态	2.26
聚四氟乙烯	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$	固态	2.11
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	固态	2.54
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	固态	4.55
天然橡胶		固态	2.6~2.9△
聚酯		固态	3.6~4.3△
环氧树脂		固态	3.6~4.1△
酚醛树脂		固态	5.1~8.6△
石英	SiO ₂	晶体	4.27~4.34*
		玻璃	3.80
氧化铝	Al ₂ O ₃	晶体	11.28~13.37*
		陶瓷	9.5~11.2△
岩盐	NaCl	晶体	6.12
氟化锂	LiF	晶体	9.27
云母		晶体	5.4~6.2△
钛酸钙	CaTiO ₃	陶瓷	130~150△
金红石	TiO ₂	晶体	86~170*
		陶瓷	80~110△
钛酸钡	BaTiO ₃	晶体	160~4 500*
		陶瓷	1 700

△取决于具体化学组成; * 沿不同晶轴方向。

^① 在工程上通常把相对介电常数 ϵ_r 称为介电常数,其符号用 ϵ 表示而不带下标 r 。本书中除本章外,以后各章中提到的介电常数 ϵ ,均指相对介电常数 ϵ_r ,不再另加说明。

2.1.3 极化强度与极化率

电介质极化的结果,其内部沿电场方向出现偶极矩,在垂直于电场方向的介质表面则出现束缚电荷,二者同时出现,在没有极化时也同时消失。显然,介质中感应偶极矩为各极化粒子(原子、分子或离子等)电矩的矢量和,它的大小由单个极化粒子电矩的大小和极化粒子的数量所决定。为了描述电介质内极化的情况,引入极化强度矢量 $\mathbf{P}$,它等于单位体积内感生偶极矩的矢量和,即

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\sum \boldsymbol{\mu}_i}{\Delta V} \quad (2-10)$$

式中: ΔV 为体积元, $\Delta V \rightarrow 0$ 是考虑在被研究的介质内存在不均匀电场,这时应使 ΔV 充分地小,但同时必须保证含有大量的极化粒子; $\sum \boldsymbol{\mu}_i$ 是体积 ΔV 内感应偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_i$ 的矢量和, $\boldsymbol{\mu}_i$ 的定义为: $\boldsymbol{\mu}_i = q_i d_i$, q_i 是偶极矩 $\boldsymbol{\mu}_i$ 的电荷, d_i 是正负电荷间的距离, $\boldsymbol{\mu}_i$ 的方向由负电荷指向正电荷。

若介质中的电场均匀(如平板电容器中),则有

$$\mathbf{P} = \frac{\sum \boldsymbol{\mu}_i}{V} \quad (2-11)$$

若单位体积中有 n_0 个极化粒子,各个极化粒子偶极矩的平均值为 $\boldsymbol{\mu}$,则有

$$\mathbf{P} = n_0 \boldsymbol{\mu} \quad (2-12)$$

对于线性极化, $\boldsymbol{\mu}$ 与电场强度成正比,有

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_e \quad (2-13)$$

式中: $\mathbf{E}_e$ 是作用在各原子、分子或离子等微粒上的局域电场,称为有效电场,它可以看成是自由电荷和除被考察粒子外的所有其他极化粒子在被考察粒子上建立的电场, α 为比例系数,称为原子、分子或离子的极化率(其单位为 $\text{F} \cdot \text{m}^2$),是表征电介质各种微粒极化性质的微观参数。

综合式(2-12)和(2-13),可得出极化强度

$$\mathbf{P} = n_0 \alpha \mathbf{E}_e \quad (2-14)$$

极化强度的单位是 C/m^2

2.1.4 电介质极化的宏观参数与微观参数的关系

仍以图 2-1 所示的平板型电容器为例,设其极片面积为 S 、极片间距为 d ,因此在均匀极化的情况下,整个电介质的感应偶极矩为 $\mu = Q'd$,根据极化强度定义,可得

$$P = \frac{Q'd}{Sd} = \frac{Q'}{S} \quad (2-15)$$

利用式(2-9)、(2-2)、(2-5)可得

$$P = \frac{(\epsilon_r - 1)Q_0}{S} = \frac{(\epsilon_r - 1)C_0 U}{S} = \frac{(\epsilon_r - 1)\epsilon_0}{S} \frac{S}{d} U = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E \quad (2-16)$$

比较式(2-14)和(2-16),可得

$$(\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = n_0 \alpha E_e$$

即

$$\epsilon_r = 1 + \frac{n_0 \alpha E_e}{\epsilon_0 E} \quad (2-17)$$

式(2-17)表示了电介质中与极化有关的宏观参数 (ϵ_r, E) 与微观参数 (α, n_0, E_e) 之间的关系。对于已知结构的电介质,要预测其极化性能,或者要设计极化行为强的新型电介质,式(2-17)具有指导性意义。可以看出,要提高电介质的介电常数,可以从3个方面着手:提高单位体积内极化粒子数 n_0 ;选取极化率 α 大的粒子组成电介质;增强作用于极化粒子上的有效电场 E_e 。

对气体、非极性电介质及结构高度对称或完全无序的介质,其有效电场与外电场的关系为

$$E_e = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (2-18)$$

此有效电场称为洛伦兹(Lorentz)有效电场,将式(2-18)代入式(2-17),并整理可得

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\epsilon_0} \quad (2-19)$$

式(2-19)称为克劳休斯-莫索蒂(Clausius-Mossotti)方程,或称克-莫极化方程。它是在采用洛伦兹有效电场的情况下,联系电介质极化宏观参数与微观参数的一个关系式。显然,该极化方程只适用于气体、非极性介质及结构高度对称或完全无序的介质,而不适用于极性液体和许多固体介质。

2.1.5 电介质极化的基本类型

电介质的极化现象,归根结底是电介质中的微观荷电粒子在电场作用下,电荷分布发生变化而导致的一种宏观统计平均效应。按照微观机制,可归纳为以下几种基本形式,即电子位移极化、离子位移极化、偶极子取向极化、空间电荷极化及自发极化等。不同结构的电介质,可能存在着完全不同的极化形式。有些电介质可能只具有一种极化形式,也有的可能具有其中的两种或两种以上的极化形式,甚至还有可能上述几种极化同时存在于一种电介质中。

1. 电子位移极化

电介质中原子、分子和离子等任何粒子,在电场作用下都能感生一个沿电场方向的感应偶极矩。这是由于在电场的作用下,粒子中的电子云相对于原子核发生位移而引起的,因此称为电子位移极化,该极化存在于一切介质之中。

图2-2为电子位移极化模型,该模型把原子核看成是一个电量为 $+q$ 的点电荷,把核外总电量为 $-q$ 的所有电子看成是电荷均匀分布的球状电子云,其球心在原子核,半径为 r 。无外加电场时($E=0$),正负电荷的重心是完全重合的,其偶极矩 $\mu_e=0$ 。当加上外电场后,电子云将沿电场反方向发生相对于原子核作有限的位移(一般认为电场力不足以改变原子核的位置和电子云的形状)。与此同时,电子云($-q$)与核($+q$)之间的库仑力将使电子有恢复原始状态的趋势。当电场力与库仑力达到平衡时,电子云相对于核的位移量 x 值恒定,

此时将产生感应偶极矩。

$$\mu_e = \alpha_e E_e \quad (2-20)$$

式中： E_e 是作用在极化粒子上的有效电场； α_e 是极化粒子的电子位移极化率，它是表征电介质电子位移极化的微观参数。可以推算得出，当库仑力和电场力平衡时

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3 \quad (2-21)$$

即粒子的电子位移极化率与粒子半径的立方成正比。一般原子的 r 为 10^{-10} m 数量级。因此，原子的电子位移极化率 α_e 的数量级为 10^{-40} F·m²，原子中的电子轨道 r 愈大，则电子与原子核之间的联系力愈弱，因而容易极化。价电子对极化率的贡献最大，这是因为这些电子在轨道的最外层和次外层，离核最远而受核束缚最小的缘故。

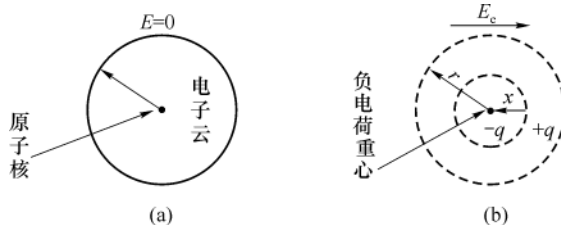


图 2-2 电子位移极化模型

总结上述结果，可以预测各种原子的电子位移极化率的变化规律：

① 在化学元素周期表同族元素的原子中，其电子位移极化率自上而下地增大。这是因为在同一族元素中，自上而下原子内电子总数增多，原子半径增大，电子受核的束缚减弱，致使在外电场作用下，原子因电子相对于核的偏移而产生的感应偶极矩增大。

② 在同一周期元素中，自左至右，各原子的电子位移极化率可能增大，也可能减小。这是因为随着原子序数的增加，参加极化的价电子数增多使 α_e 上升；但另一方面，原子半径却可能减小，使 α_e 下降。所以 α_e 的增减情况，需视哪一个因素起主要作用而定。

③ 离子的电子位移极化率变化规律与原子大体相同，它随离子半径和价电子数增加而增加。因此负离子的电子位移极化率通常要比正离子的大。

④ 电子位移极化率与温度无关，这是因为温度的高低不足以改变原子或离子半径，或者说不足以改变原子或离子中核外电子的分布。

实际上，由测量所得的 α_e 值并不严格地等于 $4\pi\epsilon_0 r^3$ ，即由图 2-2 的极化模型推算出的 α_e 值与实测值存在一定的偏差。一般来说，各种原子和离子的 α_e 与 $4\pi\epsilon_0 r^3$ 的比值大小也是不一样的。表 2-2 列出了一些元素的原子和离子的电子位移极化率 α_e 及其与 $4\pi\epsilon_0 r^3$ 的比值。由表可见，凡是 $\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$ 值大的原子或离子对极化的贡献也较大。这可解释为，由于电子位移极化强度值 $P_e = n_0 \alpha_e E_e$ ，于是， α_e 值大， P_e 也大。并且如果原子或离子半径 r 较小，则单位体积的原子或离子数 n_0 较大，因此 P_e 也较大；反之亦然。因此， α_e 与 $4\pi\epsilon_0 r^3$ 的比值影响极化的强弱。在工程技术上，如需要获得介电常数大的电介质材料，常常在其组成中加入 $\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$ 值大的离子。

表 2-2 离子和原子的电子位移极化率和半径

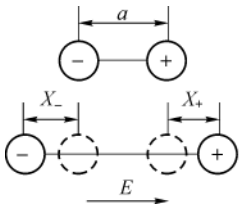
离子或原子			He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
α_e			0.223	0.032	0.009	0.003	0.001 8
r			1.22	0.60	0.31	0.20	0.15
$\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$			0.11	0.133	0.272	0.337	0.48
离子或原子	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
α_e	4.31	1.156	0.433	0.199	0.104	0.058	0.018 3
r	1.40	1.36	1.60	0.95	0.65	0.50	0.41
$\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$	1.41	0.413	0.95	0.21	0.341	0.417	0.239
离子或原子	S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺
α_e	11.3	4.07	1.80	0.922	0.522	0.318	0.206
r	1.84	1.81	1.92	1.33	0.99	0.81	0.68
$\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$	1.63	0.617	0.229	0.35	0.48	0.54	0.589
离子或原子	Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺
α_e	11.7	5.30	2.73	1.56	0.956	0.611	0.411
r	1.98	1.95	1.98	1.48	1.13	0.93	0.80
$\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$	1.36	0.64	0.32	0.43	0.60	0.68	0.722
离子或原子	Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺
α_e	15.6	7.89	4.43	2.69	1.72	1.16	0.811
r	2.21	2.16	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01
$\alpha_e/4\pi\epsilon_0 r^3$	1.23	0.70	0.40	0.50	0.63	0.69	0.708

α_e 单位: $10^{-40} \text{ F} \cdot \text{m}^2$, r 单位: 10^{-10} m

电子位移极化建立的时间很短,约在 $10^{-14} \sim 10^{-16} \text{ s}$ 范围。这表明,若所加电场为交变电场,其频率即使高达光频,电子位移极化也来得及响应。因此电子位移极化又有光频极化之称。

2. 离子位移极化

在离子晶体和玻璃等无机介质中,正负离子处于平衡状态,其偶极矩的矢量和为零,但在



在电场作用下,这些离子除产生电子位移极化外,离子本身还将发生可逆的弹性位移。正离子沿电场方向移动,负离子沿反电场方向移动,形成感应偶极矩,这就是离子位移极化,如图 2-3 所示。

图 2-3 离子位移极化模型

在电场力使正负离子偏移其平衡位置的同时,异性离子间的库仑引力及相邻离子电子壳层的斥力使离子有恢复原来状态的趋势,当电场力与恢复力达到平衡时,正负离子的相对位移量即定为 $x = x_+ + x_-$,其中 x_+ 和 x_- 分别为正负离子的位移量。这时,其感应偶极矩为

$$\mu_i = qx = \alpha_i E_e \tag{2-22}$$

式中: q 为正负离子的电荷量; x 为正离子与负离子的相对位移量,其值远小于晶格常数

$a(x \ll a)$; α_i 为离子位移极化率。当离子位移为完全弹性位移时, 可以得出

$$\alpha_i \propto a^3 \quad (2-23)$$

即离子位移极化率与晶格常数的立方成正比, 若晶体为密堆积, 则 $a \approx r^+ + r^-$, 即

$$\alpha_i \propto (r^+ + r^-)^3 \quad (2-24)$$

一般离子半径约为 10^{-10} m 数量级, 所以 α_i 的数量级大约是 10^{-40} F · m², 与电子位移极化率 α_e 大体相同。

随着温度的升高, 离子间距在热膨胀时增大了, 离子间相对作用力减弱, 因此离子位移极化率随温度升高而增大, 但增加甚微。

离子位移极化对外电场的响应时间也较短, 约为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s, 比电子位移极化慢 2~3 个数量级, 与离子在平衡位置的固有振动频率相当。

3. 偶极子转向极化

非晶态极性有机电介质的分子或分子链节具有一定的固有偶极矩 μ_0 , 可以把它们看成是偶极子, 这种电介质在没有外电场作用时, 由于分子的热运动使偶极子分子或链节作混乱排布, 分子的偶极矩在空间各个方向取向的几率相同, 介质对外不显极性, 宏观电矩 $\sum \mu_0$ 为零, 如图 2-4(a)。

在电场作用下, 偶极分子或链节要受到电场转矩的作用, 驱使它们沿电场方向取向。但热运动却使分子作混乱排布, 起解除取向的作用。此外, 分子间的相互作用也阻碍极性分子在电场方向的取向。在一定温度和电场作用下, 达到一个新的统计平衡状态。在新的平衡状态下, 偶极子在空间各个方向取向的几率就不再相同, 沿电场方向取向的大于其他方向, 因此就在电场方向形成宏观偶极矩, 这就是偶极子转向极化, 见图 2-4(b)。

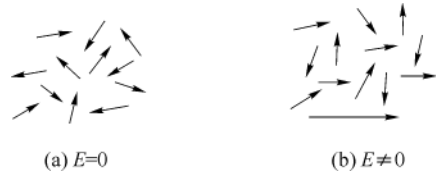


图 2-4 偶极子转向极化模型

可以证明, 偶极子转向极化率 α_μ 为

$$\alpha_\mu = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (2-25)$$

式中: μ_0 为极性分子或链节的固有偶极矩; k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度(K)。

式(2-25)表明, 偶极子转向极化率 α_μ 除与电介质本身固有偶极矩 μ_0 有关外, 还随温度的升高而下降, 这是因为随着温度的升高, 热运动的抗取向作用加剧, 转向极化降低。

偶极子转向极化率比电子位移极化率大得多, 约为 10^{-38} F · m²。由于偶极子转向受到分子热运动的无序化作用和分子间的相互作用, 以致于这种极化对外电场的响应时间较长。并且对应于各种不同的固有偶极子结构, 响应时间也不相同, 其范围较大, 约为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ s, 甚至更长。

4. 热离子位移极化

离子位移极化是由离子晶体中处于正常结点上的正负离子, 在其平衡位置上作相对弹性位移而形成的, 这种处于正常结点上的正负离子能量最低, 最为稳定, 离子间相互作用力很强, 一般称为强束缚离子。相对这种强束缚离子, 离子型结构电介质中尚存在一些弱束缚

离子,如外来掺杂离子或处于晶格缺陷位置上的离子。这些弱束缚离子的位能稍高,不那么稳定,容易受热而激活,在外电场作用下,除了有部分构成电导外,另一部分可能还不足以越过所有阻隔它们运动的势垒,只能在一个不大的区域内越过一些较低的势垒,从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置,如图 2-5 所示。这些弱束缚离子被相当高的势垒限制住,只能在一个很小的范围内迁移。

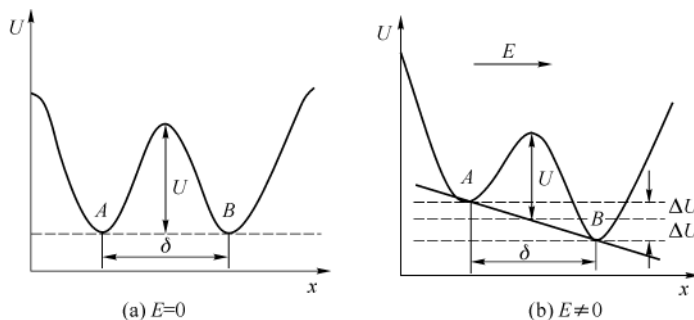


图 2-5 弱束缚离子在固体中的位能图

现假设弱束缚离子间的势垒高度为 U , 而平衡位置 A 和 B 之间的距离为 δ 。当离子热运动能大于 U 时, 离子便能在位置 A 和 B 之间来回跃迁, 当外加电场 $E=0$ 时, 由于离子热运动的无序性, 离子从 A 跃迁到 B 的几率与从 B 跃迁到 A 的几率相同, 不会造成电荷分布不均, 因此单位体积的电矩为零。当外加电场时 ($E \neq 0$), 离子的位能随 x 轴的距离作线性变化, 如图 2-5(b)。若设弱束缚离子为正离子, 则该离子从位置 A 跃迁到位置 B 需要克服的势垒高度为 $(U - \Delta U)$, 而从位置 B 跃迁到位置 A 需要克服的势垒高度为 $(U + \Delta U)$, ΔU 实际上是电场在 $\delta/2$ 距离上引起的位能变化, 即电场所作的功。显然, 离子沿电场方向跃迁容易些, 也就是说, 离子从 A 向 B 迁移的几率大于从 B 向 A 迁移的几率。这种沿电场方向产生过剩跃迁的离子就使介质中形成了电偶极矩。每一个过剩跃迁的离子都相当于在电场方向上形成一个偶极子 $q\delta$ 。热离子位移极化强度就取决于沿电场方向迁移的过剩离子数, 即

$$P_t = \Delta n \mu = \Delta n q \delta \quad (2-26)$$

利用热力学知识, 可以得到某一温度下的过剩离子数

$$\Delta n = \frac{n_0 q \delta}{12kT} E \quad (2-27)$$

式(2-27)中: n_0 为单位体积中弱束缚离子数; q 为离子的电荷量; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度, 将式(2-27)代入式(2-26), 并考虑到 $P_t = n_0 \alpha_t E$, 可得热离子位移极化率

$$\alpha_t = \frac{P_t}{n_0 E} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \quad (2-28)$$

式(2-28)说明热离子位移极化率与温度成反比。这可理解为: 当温度上升时, 弱束缚离子迁移速度加快, 抗电场定向迁移的几率增加, 使过剩跃迁的离子数 Δn 减少, 导致 α_t 下降。