

自由和随机介电弛豫

李景德 李家宝 符史流 沈文彬

中山大学物理系, 广州, 510275

1991 年 2 月 11 日收到

本文介绍一种傅里叶变换介电谱仪方法, 它可简化解谱过程, 并节省数据内存量。使用这台仪器证明了同一电介质样品在不同条件下自由或随机弛豫可出现于 10^6 至 10^{-6} s 的时间范围, 这和唯象理论的预言一致。弛豫时间与连接样品两个电极的测量电路的电阻 R 有关。大的 R 值给出开路弛豫时间, 小的 R 值导致短路极限, 开路弛豫时间比短路值可以大 10^6 倍。给出了从开路到短路情况复介电常数频域谱的变化。

PACC: 7740

一、引 言

根据大量热释电弛豫数据建立起来的唯象弛豫理论预言, 同一电介质样品在不同外加条件下其弛豫规律可以不同。当存在外力或外场作用时, 电介质的极化弛豫遵循随机弛豫规律, 但在无外加作用时遵循自由弛豫规律。两者可用不同的极化阶跃响应函数 $F_R(t)$ 和 $F_F(t)$ 依次区别表示为^[1]

$$F_R(t) = e^{-t/\tau}, F_F(t) = e^{-\sqrt{t/\tau'}} \quad (1)$$

下标 R 表示随机, 下标 F 表示自由。这个预言在压电弛豫实验中得到证实^[2], 用同一样品的确可以分别观察到两种不同弛豫规律, 因此必须区分随机弛豫时间 τ 和自由弛豫时间 τ' 两个不同的概念。但是过去只在长时间 ($t \geq 10^2$ s) 弛豫效应中证实了唯象理论的预言, 有必要进行更短时间的介电极化弛豫规律的研究, 以确证唯象理论的适用范围。为此专门设计的系列实验得到了肯定的结果。弛豫规律不但与测量条件有关, 并且时域测量电路还会影响 τ 和 τ' 值。这些理论和实验结果对频域和时域技术的应用将会有一定意义。

二、实验方法

作者研制成功了一台傅里叶变换介电谱仪, 见图 1。谱仪用附加了必要软件的计算机 IBM XT 为中心。它在时间 $t = 0$ 时令逻辑开关在样品 S 和相串联的电阻 R 上外加一个阶跃电压 U 。模数转换电路 A/D 在电阻 R 上取出电流 I 的讯号, 再经累加器 SUM 对 I 积分便得到样品电极释放的电荷 Q , 后者给出了样品电极化强度的变化。计算机经数据处理后可按要求令绘图仪 GRAPHICS 描绘出各种曲线。电流 I 的取样最小间隔时

间为 $30 \mu s$, 仪器可以连续工作数天, 故实验给出的频率覆盖范围为 10^{-6} 至 10^4Hz , 共 10 个数量级。

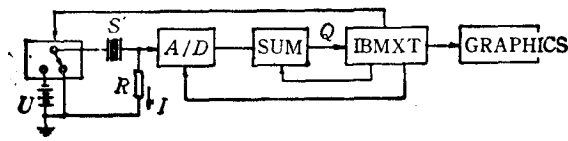


图 1 傅里叶变换介电谱仪

自从 1952 年 Hamon 提出傅里叶变换介电谱仪的原理, 并在 1962 年经 Williams 加以发展以来, 1970 年 Hyde 报道了这种谱仪的研制结果。近年来由于研究高分子聚合物结构的需要, 正兴起研究时域技术的高潮^[3]。在图 1 的测量放电过程中, 输入到计算机的数据可写为

$$Q(t) = Q_{\infty}[1 - F(t)], \quad (2)$$

其中 $Q_{\infty} = Q(\infty)$, $F(t)$ 即为实验得到的阶跃响应函数。当 $F(t) = F_R(t)$ 时, 弛豫为德拜型的; 解谱得到复介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 分别为

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_h}{\epsilon_s - \epsilon_h} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_h} = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (3)$$

上式为频域表示方法, ω 为角频率, ϵ_s 为静态介电常数, ϵ_h 为高频介电常数。若 $F(t) = F_F(t)$, 则傅里叶变换也可直接积分而给出 $\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon''$ 的表示式

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_s - \epsilon_h} = \left(\frac{\pi}{4i\omega\tau'}\right)^{\frac{1}{2}} e^{1/(4i\omega\tau')} \text{erfc}[(4i\omega\tau')^{-1/2}]. \quad (4)$$

上式最右边的复变误差余函数可在数学手册上查到^[4]。计算表明在误差不超过 $\pm 0.3\%$ 范围内可以用以下近似公式代替(4)式:

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_h}{\epsilon_s - \epsilon_h} = [e^{(-\alpha_1 x^{-2} + \alpha_2 x^{-1} - \alpha_3 + \alpha_4 x)} + 1]^{-1} \quad (5)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_h} = O(x) + e^{-(\beta_1 x^{-2} - \beta_2 x^{-1} + \beta_3 - \beta_4 x + \beta_5 x^2)^{1/2}} \quad (6)$$

其中

$$x = 6 + \log_{10}(\omega\tau'/2\pi), \quad (7)$$

而

$$O(x) = 0.028(x - 3)(x - 4.4)e^{-3.5(x - 3.85)^2} \quad (8)$$

为一个很小的修正项, 一般可以略去。各公式中出现的常数为

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 252.3228, \quad \alpha_2 = 90.8259, \quad \alpha_3 = 16.688, \\ \alpha_4 &= 1.61696, \quad \beta_1 = 1374.822, \quad \beta_2 = 853.9958, \\ \beta_3 &= 233.4663, \quad \beta_4 = 33.86082, \quad \beta_5 = 2.1332. \end{aligned} \quad (9)$$

一般说来测量得到的 $F(t)$ 可能分解为 $F_R(t)$ 或 $F_F(t)$ 型的几个项之和。过去在研究介电弛豫时未注意到自由和随机过程的区别, 只从德拜型来定义弛豫时间, 因此要用许多个 F_R 型的项来拟合自由弛豫规律, 甚至出现弛豫时间分布函数的困难^[5]。

三、实验结果

实验中用的电介质样品为普通电工元件用的绝缘纸, 制成的电容器用 800Hz 交流电

桥测出的电容量为 $(20 \pm 1\%) \mu\text{F}$, 记这个电容值为 C 。图 1 中的取样电阻 R 值则在 3 至 $10^6 \Omega$ 之间变化。一些放电过程的时域实测结果如图 2 所示。图 2 中曲线由下面的拟合公式给出:

$$\frac{Q_\infty - Q(t)}{Q_\infty} = A_0 e^{-t/\tau_0} + B e^{-\sqrt{t/\tau_1}},$$

$$A_0 + B = 1. \quad (10)$$

可以看出(10)式的拟合曲线和实验点符合得很好。拟合公式等号右边第一项是 RC 放电规律决定的。若认为 $\tau_0 = RC_b$, 则由不同 R 值和相应的 τ_0 给出的 C_b 值为 $(20.4 \pm 1.2\%) \mu\text{F}$, 与上面的 C 值一致。

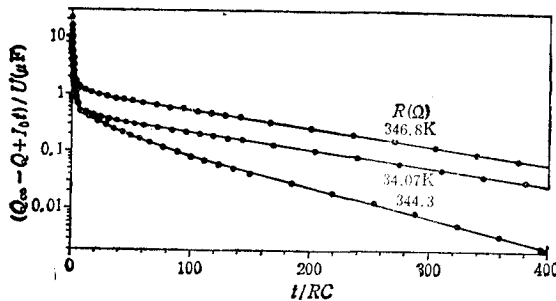


图 3 充电过程的随机弛豫

其中 $I_0 t$ 为样品的微弱漏电阻引起的, 而 $A_0 + A_1 + A_2 = 1$ 。当 $0 < t < 10RC$ 时, A_0 项的 RC 充电起主要作用, 此后表现为 A_1 和 A_2 两个随机弛豫项, 而难以用为数不多的若干个自由弛豫项拟合。在 $10RC < t < 50RC$ 之间 A_1 的项起作用, 在 $t > 50RC$ 时 A_2 的项起主要作用。充电过程样品在恒定外加电压 U 的作用之下, 故按唯象理论应表现为随机弛豫规律。注意图 2 和图 3 的横坐标是不同的, 但当 t 不太小时同一 R 值的实验点都组成一条很好的直线。计及所用到的各种 R 值, 实验在 10^{-4} 至 10^6s 范围内证实了同一样品在不同条件下可以分别出现自由和随机两种不同的介电弛豫规律。

在充电过程的(11)式中, 测量数据 $Q(t)$ 包含了样品漏电阻 R_0 引起的传导电流 $I_0 = U/R_0$ 的贡献, 因此, 这里的 $[Q(t) - I_0 t]$ 才是相应于(10)式中的极化电荷 $Q(t)$ 。当 $t \rightarrow \infty$ 时, 极化过程完成, 但传导电流仍存在, 这时(11)式变为 $Q(t) = I_0 t$ 。由拟合参数 I_0 得到的 R_0 数量级为 $10^9 \Omega$ 。

四、时域技术测量电路的修正

由于图 1 中用讯号 $Q(t)$ 来求拟合公式, 就是说用阶跃响应函数 $F(t)$, 而不像一般的方法那样用脉冲响应函数

$$f(t) = - \frac{\partial F(t)}{\partial t} \quad (12)$$

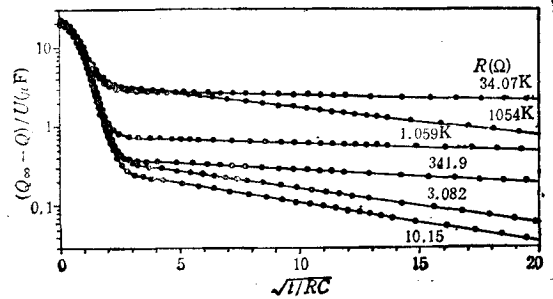


图 2 放电过程的自由弛豫

当 $t > 10RC$ 时, 放电基本完毕, 这时样品电极上的电压接近于零, 电介质出现自由弛豫规律。

用同一个样品观察充电过程得到的部分结果示于图 3。实验点和以下拟合公式符合得很好:

$$Q_\infty - Q(t) + I_0 t = Q_\infty A_0 e^{-t/\tau_0} + Q_\infty A_1 e^{-t/\tau_1} + Q_\infty A_2 e^{-t/\tau_2},$$

$$(11)$$

来拟合解谱, 因此可以很容易地将测量电路在数据中产生的影响加以修正。在(10)和

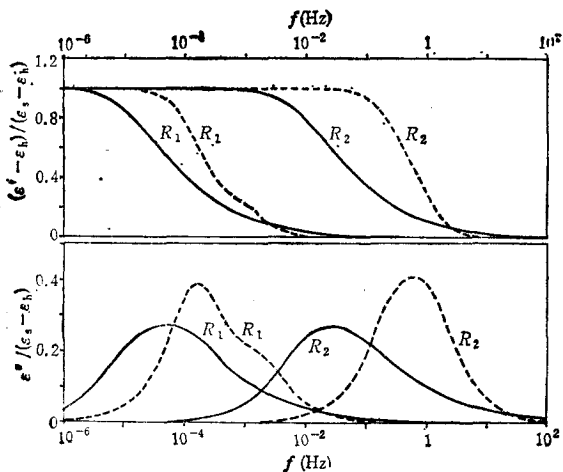


图4 绝缘纸的自由和随机弛豫频域复介电谱
——为放电; ----为充电; $R_1 = 347\text{k}\Omega$; $R_2 = 343\Omega$

(11)式中, A_0 项归结为在解谱中提供一个 ϵ_h 。因此, 只要将这一项除去, 并引入响应函数的归一化系数, 即可利用(3)或(4)式解谱。这样, 放电的自由弛豫过程可写为

$$F(t) = \frac{B}{B} e^{-\sqrt{t/\tau'}} = e^{-\sqrt{t/\tau'}} \quad (13)$$

而(11)式充电的随机弛豫过程可写为

$$F(t) = \frac{A_1}{A_1 + A_2} e^{-t/\tau_1} + \frac{A_2}{A_1 + A_2} e^{-t/\tau_2} \quad (14)$$

利用(3)至(9)式, 可以直接计算出两种弛豫过程的频域谱, 而不必进行傅里叶变换的繁琐的数字计算。

利用(13)和(14)式, 可以得到绝缘纸在不同条件下测出的同一个样品的 ϵ' 和 ϵ'' 随频率 f 变化的复介电谱 (见图4)。可以看出充电过程随机弛豫谱中由(14)式的 τ_1 和 τ_2 引起的双峰特征, 一般地 τ_1 比 τ_0 大一个数量级, 而 τ_2 又比 τ_1 大一个数量级。但是在放电过程的自由弛豫谱中却不明显地显露出这种双峰特征。实验表明, 在时域技术中得到的介电谱与测量条件有关。上述测量方法和数据处理结果的意义可分别说明如下。

在图1中阶跃电压是加在样品 S 和电阻 R 的串联电路上而不是直接加在样品上。无论采取怎样的测量电流 I 的方法, R 值总不能等于零, 在 R 中至少还包含有逻辑开关和测量回路的总电阻。使用包含 τ_0 项的响应函数只能解出 RC 串联电路的响应频谱, 只在 $t \gg \tau_0$ 时这个频谱才是样品的介电谱。这就使时域方法能够得到的介电谱的高频部分受到限制。将 τ_0 项分出去就可减少这种限制。另一种方法是依次用较小的 R 值测量, 将结果外推到 $R = 0$ 就得到样品的介电谱。

在时域方法中将 τ_0 的项分出, 利用不同 R 值相应的 τ_0 与 RC 值比较, 实际上是标定设备的测量精度。前面已提到当 R 值变化六个数量级时 τ_0 和 RC 值的偏离不超过 2%, 这可以认为就是图1方法的最大误差。

更重要的是图2至图4的测量结果表明, 无论随机或自由弛豫, 弛豫时间 τ_1 , τ_2 或 τ 均同 R 值有关。至少在时间 $t \gg \tau_0$ 时这种关系也是十分显著的。下面以放电的自由弛豫规律为例详加说明, 充电的随机弛豫也有类似情况。

五、开路与短路弛豫规律

图5给出实验得到的自由弛豫时间 τ' 随串联电阻 R 值变化的关系。当 $R > 30\text{k}\Omega$ 时, τ' 趋向于稳定的极大值 (约为 $3.10 \times 10^3\text{s}$)。称这个极限值为开路自由弛豫时间。

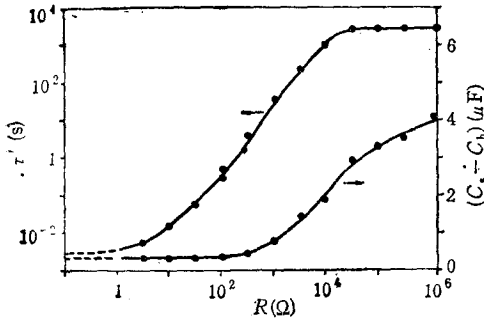
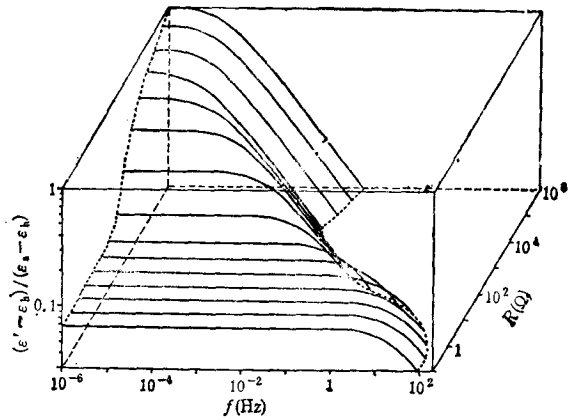
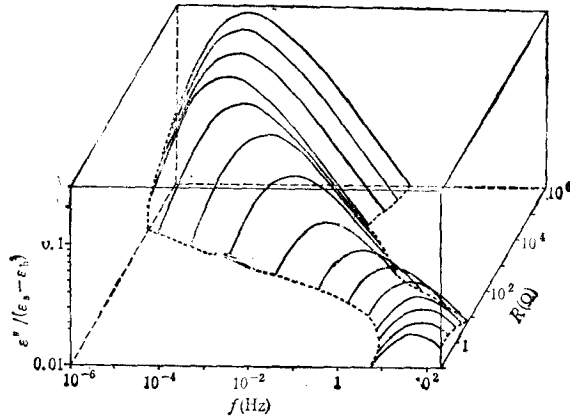


图 5 时域方法的结果与测量电路参数的关系

图 6 ϵ' 频域谱从开路到短路情况的变化

实验点的分布趋势表明,当 R 逐步减小时, τ' 也趋向于稳定的极小值,外推到 $R = 0$ 时的极限值约为 2.5×10^{-3} s. 称这个极限值为短路自由弛豫时间. 开路和短路弛豫时间之间,随着 R 值的不同可以连续变化六个数量级.

τ' 由图 2 中 $t \gg RC$ 时各直线的斜率确定,因此可认为它已与样品的电极上的阶跃电压下降快慢无关. 在外电场除去后 τ' 与 R 有关的现象可以解释为: 样品中的束缚空间电荷或局域电偶极子经历了外场作用处于某种亚稳态,在自由弛豫回到热平衡态的过程中,需要热运动起伏的能量激活,以达到退极化. 这种退极化引起了样品两电极间通过 R 释放弛豫讯号电流, R 越大则电流通过时消耗的能量也越大,所需总激活能必增加,故 τ' 亦增大. 另一方面,当 R 增大时,测量讯号 IR 亦增大,同样灵敏度的测量电路能测到的总电荷量 Q_∞ 也会越多. 图 5 还给出了 $C_s (=Q_\infty/U)$ 随 R 增大而上升的实验结果. 当 $R < 100\Omega$ 时, C_s 趋向于极小的稳定值,这个极限值约为 $C_s - C_b = 0.30 \mu\text{F}$.

图 7 ϵ'' 频域谱从开路到短路情况的变化

注意到 $(C_s - C_b)$ 和 $(\epsilon_s - \epsilon_b)$ 成比例,上面结果说明 ϵ_s 随 R 减小而下降. 图 4 给出的介电谱没有考虑到这种效应. 计及 $(\epsilon_s - \epsilon_b)$ 的修正后得到的正确的自由弛豫复介电常数频域谱示于图 6 和图 7. 图中清楚地显示出从开路到短路介电谱的过渡情况,其中 $R < 3\Omega$ 的曲线是由 τ' 和 C_s 的外推值给出的. 随着超低频介电谱的研究,静态介电常数 ϵ_s 和静态电容量 C_s 的概念在测量技术上出现一定困难. 这里采用的所谓静态值约相当于 10^{-6}Hz 情况下的结果.

六、结论与讨论

热释电、压电和电极化等电介质现象中,自由弛豫和随机弛豫两种典型效应不仅出现于以分钟计或以小时计的长时间过程,而且也出现于毫秒级甚至更短的弛豫过程。弛豫规律不仅与电介质所处的环境(自由或有外加作用)条件有关,而且还与测量电路参数(开路或短路)有关。根据弛豫效应唯象理论设计的图 1 类型的时域介电谱仪可以省却了傅里叶变换麻烦的数字计算,只须将响应函数取为

$$F(t) = \sum_i A_i e^{-t/\tau_i} + \sum_j B_j e^{-\sqrt{t/\tau_j}}; \quad i, j = 1, 2, 3, \dots, \quad (15)$$

$$A_1 + A_2 + \dots + B_1 + B_2 + \dots = 1.$$

由实验定出 A_i, τ_i, B_j, τ_j , 即可方便地用(3)至(9)式直接得到频域谱。事实上(15)式中的非零项不多,拟合给出有关参数所需实验对 $Q(t)$ 取样的次数有 10^2 个即够,这就从原则上解决了傅里叶介电谱仪巨大的数据内存叠困难。这种方法还可以方便地对测量结果作出各种修正。

近年来已经熟知电介质的弹性、介电、压电和热释电等物性参数与环境条件、测量方法都有关,从而必须区分为例如自由参数、恒应力参数、开路参数、短路参数等等。电介质的弛豫时间也是它的物性参数之一,同样具有这些区别本来就是很自然的。可惜从早期开始介电弛豫就被当作是绝缘体的一个问题看待而没有和电介质的其他效应相联系,只局限于德拜弛豫的框架来发展。而近年来由于应用的吸引,一些作者偏向于傅里叶介电谱仪的技术和解谱程序的改进^[5]。没有注意到即使电介质被当作绝缘体来研究,其物性参数也应按严格的热力学方法来定义。

电介质中经常会出现驻极体效应和例如压电性等其他各种效应,可以使弛豫过程因发生不同效应之间的交叉弛豫现象^[6]而变得复杂化。弛豫时间有开路值和短路值之分实际上就是过程中样品与外界交换能量的结果。实验中采用的样品并无经过专门的选择,它实际上就是一个普通的 CZJD 型国产纸介质电容器。曾经用 PVDF 薄膜作为电介质样品,也得到了上述类似结果。

本工作得到国家教育委员会博士点基金的资助。

- [1] 李景德,物理学报,33(1984),1563.
- [2] 李景德,何堤,硅酸盐学报,14(1986),140.
- [3] C. J. F. Böttcher and Bordewijk, Theory of Electric Polarization, Vol. II, Dielectrics in time-dependent fields, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford New York, (1978).
- [4] M. Abramowitz and I. A. Stegun, Handbook of Mathematical Function, N. B. S. Washington (1964), p.325.
- [5] F. I. Mopsik, Rev. Sci. Instrum., 55(1984), 79.
- [6] G. Arlt, Ferroelectrics, 40(1982), 149.

THE FREE AND RANDOM DIELECTRIC RELAXATIONS

LI JING-DE LI JIA-BAO FU SHI-LIU SHEN WEN-BIN

Department of Physics, Zhongshan University Guangzhou, 510275

(Received 11 February 1991)

ABSTRACT

A method of Fourier transform dielectric spectrometer is described, it leads to simplifying the process of solving spectrum and to save the memory capacity for data. Using this method, it is shown that for the same dielectric sample the free and random relaxation will appear under different condition in the time range of 10^6 to 10^{-4} seconds, that was predicted by the phenomenological theory. The relaxation times are related to the resistance R of the measurement circuit joining the two electrodes of the sample. Large value of R leads to a relaxation time of open circuit, and small ones lead to the limit of short circuit; the relaxation time of open circuit may be as large as 10^6 times of the short circuit one. The variation in frequency domain spectrums of complex dielectric constant is given from open to short circuit cases.

PACC: 7740