

电流型时域介电谱仪^{*}

陈 敏 郑 彬 李景德

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要 研制出电流型时域介电谱仪, 克服电压型时域介电谱仪的缺点, 提高了测量灵敏度. 用苯样品作对比测量, 得出电压型谱仪无法观察到的苯的慢效应; 在石蜡样品中, 发现慢线性参数 $T_2 < 1/2$ 的新结果. 提供一种检定极微量杂质的有效、方便的手段.

关键词 介电谱, 时域, 苯, 石蜡

分类号 O 482.4, TM 93

1990年, 作者曾成功地研制了电压型时域介电谱仪^[1]. 在铁电相变, 晶界层陶瓷, 聚合物, 有机液体等方面广泛开展了时域介电谱研究^[2]. 大量实验证明了频域和时域是不等效的两种独立研究方法, 从而导致形成了物理学中存在慢效应这一全新的概念, 并建立了慢极化效应的微观动力学理论^[3]. 50年代以来, 非平衡态统计热力学理论证明了宏观物质对外加作用的线性响应能用频域方法描述, 从而可将物性参数写为频率的复函数^[4]. 然而慢效应不遵从现有统计热力学原理, 故不能用频域方法描述, 而只能用时域方法描述. 能用频域方法描述的效应称为快效应^[3], 物理学已知规律的效应均为快效应, 而慢效应则是物理学面临的新领域. 因此, 时域谱学成为开拓这一新领域的有力方法.

然而, 电压型时域介电谱仪经多年使用后发现它仍有不足之处. 第一, 它测量的是含介质电容器通过电阻 R 充放电电流在 R 上的压降讯号. 理论上要求 R 尽可能地小, 但 R 太小会使电压减小而难以测量; 目前用此方法最小只能观测到 10 pA 的充放电电流. 提高其电流灵敏度可望得到更多的关于慢效应的信息. 第二, 当外作用施于样品时, 快和慢效应同时出现. 多数情况下快效应比慢效应强得多, 从而将后者掩盖. 这就是 300年来物理学一直未能发现慢效应的重要原因.

由于慢效应可以提供凝聚态物质中有关高级结构的重要信息, 如何解除快效应对慢效应的掩盖, 以便对慢效应进行更可靠的测量, 已成为物理学发展中的迫切问题. 积累更多可靠的慢效应实验数据, 有助于建立适用于具有二级和三级结构的宏观物质的统计和热力学理论. 现有统计热力学理论只适用于一级结构.

电流型时域介电谱仪可同时对上述两方面作很大改进, 它的电流灵敏度可达 0.1 pA . 快效应可在数毫秒时间内消除, 其后只出现慢极化效应.

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1997-10-20 陈 敏, 男, 31岁, 工程师, 在职博士研究生

1 测量原理

图 1 为电流型时域介电谱仪的电原理图. 被测电介质样品置于两电极间成为电容器 C ; 极间为真空时电容量为 C_0 . 极间充满介质后静态电容量为 $C_s = C_H + C_L$; C_H 为快极化提供的通常已熟知的快电容, 慢电容 C_L 则是未曾仔细研究过的. 用交流讯号可测出 C_H , 但无法测出 C_L , 且 C_L 不遵从 RLC 电路方程. 按定义, 样品的静态介电常数被分解为快和慢两个分量

$$X_s = X_H + X_L = C_s / C_0 \quad (1)$$

测量前, 图 1 中开关 K_1 和 K_3 先接通而 K_2 断开, 使电容充电达到平衡, 这时电极上的电荷量为 $Q_0 = U_P C_s$, U_P 为充电电压. 然后在时间 $t = 0$ 令 K_1 断开而 K_2 接通, 快电荷 $Q_H = U C_H$ 通过电阻 R_1 以 $\exp(-t/R_1 C_H)$ 规律在 Δt 内基本放尽. 只要 $\Delta t \gg R_1 C_H$, 而在 $t \gg \Delta t$ 时断开 K_3 , 令余下的慢电荷 $Q_L = U C_L$ 通过 $R = R_1 + R_2$ 流至 P_1 点, P_1 是虚地点.

图 1 的 2 个运算放大器组成反相放大, 使 P_2 点电压与 P_1 点的反号, 电阻 R_4 和 R_5 给出 P_3 点的电压为 P_2 点的分压, 也与 P_1 点的电压反号. 故有反向电流由 P_3 经 R_3 流至 P_1 , 它补偿了经 R 流至 P_1 的被测电流 I . 记 P_2 点电压为 U 则

$$I = [UR_s / (R_4 + R_5)] / R_3 \quad (2)$$

测量 U 即可得到 I . 取比值 $R_5 / (R_4 + R_5)$ 分别

为 1, 0.01 和 0.0001 以实现测量的分档. 根据实验和理论, 样品的放电电荷可写为^[2,3]

$$Q(t) = Q_0 \left\{ 1 - \sum F_n \exp[-(t/f_n)^{1/n}] \right\} \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (3)$$

其中, $\sum F_n = 1$, 响应时间 $f_1 < f_2 < \dots < f_N$. $n = 1$ 的快电荷已于起始时间 Δt 内经 K_3 泄放. 故在 (3) 式中除去此项后再求微商就得到电流

$$I(t) = \sum F_n Q_0 (1/f_n) (t/f_n)^{1/n-1} \exp[-(t/f_n)^{1/n}] \quad (4)$$

其中, $n = 2, 3, \dots, N$ 给出各慢极化项, $1/\infty < 1/f_n < 1$. 利用 (2) 式测出 $I(t)$ 后解谱即可得到 $F_n Q_0$, f_n 和 $1/n$ 等时域慢参数^[2]. 而慢介电常数

$$X_L = C_L / C_0 = \left(\sum F_n Q_0 \right) / U_P C_0 \quad n = 2, \dots, N \quad (5)$$

这时不能得到快极化项, 而电压型谱仪则可兼得之.

电流型时域介电谱仪仍保留了电压型谱仪的各种性能, 并提高了测量灵敏度. 只要在图 1 中保持 K_3 恒为开路, 则可测出包括 $n = 1$ 的快项在内的各项效应; 若于 $t = 0$ 起令 K_2 开路 K_1 通路, 也可测量充电过程中各快慢极化项随时间的变化. 所有测量均由计算机控制全自动化地进行, 测量完毕后自动打印 $I(t)$ 数据或由绘图仪描出曲线, 也可编制程序由计算机解谱直接给出各时域参数.

2 电路参数和性能

图 1 的电路十分简单, 若用手动操作测量, 使其灵敏度达到 0.1 pA 并无太大困难. 这种手动测量微电流计曾在热刺激电流 (TSC) 研究中取得了重要成果^[5]. 但在用计算机控制

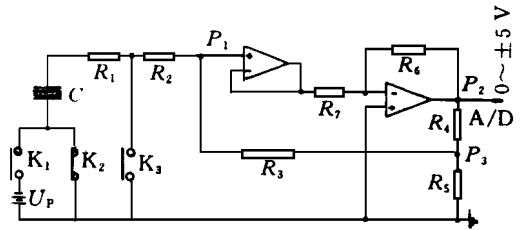


图 1 电流型时域介电谱仪测量原理

Fig. 1 Principle of time domain dielectric spectrograph with current type C

的全自动测量中却遇到很大困难, 问题是在 $0 < t < 1 \text{ s}$ 时间内 P_2 点电压总处于饱和状态而完全不能工作. 在设计中取起始泄放时间 $\Delta t = 1 \text{ ms}$, 若待 $t > 1 \text{ s}$ 才能给出可靠数据, 则许多重要信息就失去了. 经过仔细研究, 发现只要采取适当的安装工艺, 上述缺点就不会出现. 图 1 中 K_1 至 K_3 为 JAG-4-2H 型干簧继电器, 要求其动作时间小于 1 ms . 运算放大器型号为 CA3160. P_2 点的输出电压 U 经 12 位 A/D 后的数字讯号送至计算机, 改变 R_4 和 R_5 值以实现测量自动换档的方法与电压型谱仪相同^[1], U 值最大为 $\pm 5 \text{ V}$, $R_3 = 1.000 \text{ M}\Omega$. 故用 $\times 1$ 档时最大测量电流为 $\pm 5.000 \mu\text{A}$, 用 $\times 0.000 1$ 档时 12 位 A/D 每个数字相当于 $\pm 5 \times 10^{-10} / 2^{11} = 2.44 \times 10^{-13} \text{ A}$, 即仪器的灵敏度.

由于采用了补偿式电流测量方法, 无论电路放大是否线性, 只要放大倍数足够大, (2) 式总是成立. 为使电路工作稳定, 图 1 中用 R_6 和 R_7 提供了适当负回授. 实验表明, 电压放大倍数应大于 1000. 经过用已知输入电流进行标定, 仪器的精度达到 0.1% 级, 仪器通电后 2 h 内平均零点漂移为 1.5 pA/h . 预热 2 h 后观察了 24 h, 不规则的零点漂移不超过 $\pm 0.5 \text{ pA}$, 而平均零点变化则不超过 $\pm 0.1 \text{ pA}$. 电路的开路噪声幅度在 $\pm 1.2 \text{ pA}$ 以内; 因为它是迅速地不规则变化的, 故可在处理数据时将其消除以确保测量精度为 $\pm 0.2 \text{ pA}$. 计算机控制的最小采样时间间隔为 $60 \mu\text{s}$, 随着测量 t 的增大, 这个间隔自动地按优先数规律增大以节省计算机的数据内存量^[1]. 在 $t = 1 \text{ ms}$ 开始测量时, 每毫秒的测点数目为 $1/0.06 = 17$ 个, 故在以 $\lg t$ 为横坐标的 $I(t)$ 图中测点很密, 形成一条几乎连续的曲线.

3 快极化讯号的消除

图 2 为苯 (AR) 的测量结果, $C_0 = 170 \text{ pF}$, $R = 1 \text{ M}\Omega$, $U_p = 57.9 \text{ V}$. 实际测点个数约十倍于图中描出的测量点, 为作图清楚只描出了部分有代表性的点. -180°C 的测量结果中, 由 $150 \sim 300 \text{ pA}$ 之间没有测点. 这时仪器适逢自动换档, 换档后电路建立新的平衡约耗时 10 ms . 故在电路未达平衡时此区间的测点无效而应弃之. 当 $t > 100 \text{ ms}$, 自动换档的干扰不再出现.

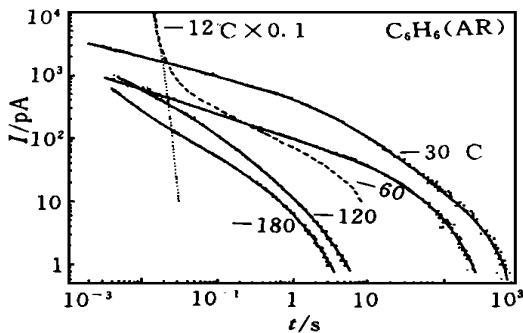


图 2 苯的时域介电谱

Fig. 2 Time domain spectrum of benzene

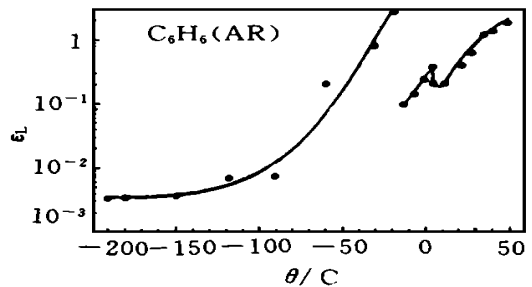


图 3 苯的慢介电常数

Fig. 3 Slow dielectric constant of benzene

图 2 还给出曾在 -120°C 用电压型时域介电谱仪在相同条件下测得的苯的结果. 其中的点线是快分量按 $\exp(-t/RC_H)$ 规律衰减的结果, 测量得到的短划线减去点线才是慢极化效应的贡献. 对于苯, $t < 0.1 \text{ s}$ 的慢效应受到快效应的重迭, $t < 0.02 \text{ s}$ 时快效应完全掩

盖了慢效应使后者无法观测. 而电流型谱仪在起始的 $\Delta t = 1 \text{ ms}$ 时间内利用图 1 的较小的 R_1 通过短路的 K_3 将快极化电荷几乎完全泄放了, 故 $t < 2 \text{ ms}$ 的慢极化效应仍可表现出来. 图 3 给出用电压型谱仪测出的极纯的苯的慢介电常数 X 在 $\theta \geq -12^\circ\text{C}$ 的值. 4°C 为苯的凝固点, 此时 X 出现奇异. 更低温区 X 迅速减小, 电压型谱仪难以测出可靠的 X . 用电流型谱仪在 $-30 \sim -190^\circ\text{C}$ 测得的结果也示于图 3 中. 比较图 2 和图 3 的 -180°C 时的测量结果, 可以看出电流型谱仪测量苯的慢 X 至少可精确至 0.0001. 苯的快 X_H 为 2.28 (用频域方法测出), 且在测量温区变化很小; 即使在凝固时其变化也不过 3% 左右. 由此可见, 电流型介电谱仪在测量 X 时的高精确度.

图 3 中 2 条曲线都是用苯 (AR, 不同一瓶样品) 测出, 在固相下虽 2 曲线 X 随 θ 变化趋势相同, 但 2 曲线无法连接起来. 实验表明, 绝缘液体中掺入 10^{-6} 的杂质虽快 C_H 无法觉察, 但慢 X 却有明显差别. 早年为得到纯苯可靠的慢 C_L , 采取了十分复杂的清洁措施. 用电流型后来的测量目的在试用新仪器, 没有对样品槽作类似清洁处理. 由样品槽带进液体中的极微量杂质, 即足以使其 X 增大 1 个数量级. 而当用同 1 个样品测量时, 2 种谱仪的结果是一致的.

4 样品热力学历史的影响

曾用电压型谱仪在 134°C 对石蜡作时域介电谱测量, 测完后自然冷却至室温, 石蜡凝固后连同电极和样品槽一起保存下来. 图 4 曲线 1 是它用电流型谱仪的测量结果, $R = 100 \text{ k}\Omega$, $U_p = 5.61 \text{ V}$. 观察时间为 10^5 s , 电流 $I(t)$ 仍未显著衰减下来, 这和电压型谱仪的结果一致. 这是因为石蜡在高温经极化后有一部分空间电荷被冷冻下而形成驻极体的结果. 将样品两电极短路加热至 80°C 恒温 1 h 作热清洗后冷却至室温, 再以同样条件测量得到图 4 曲线 2, $I(t)$ 很快就衰减下来. 接着令样品的 2 个电极接线互换, 在同样条件下测量, 得图 4 曲线 3, 它与曲线 2 并不重合. 这表明热清洗不够彻底, 样品仍保存了一定极性. 用 (4) 式解谱得 2 条曲线均有 $N = 2$, 即只有 $n = 2$ 的一个慢项. 曲线 2 和 3 分别有 $T_2 = 0.36$ 和 0.38 , $t_2 = 22.5$ 和 1.46 ks , $I(t) = 0.75$ 和 4.10 pA . 图 4 的实线为 (4) 式给出的第 $n = 2$ 项的结果. 2 条曲线在 6 个数量级的时间尺度内均和实验点符合得很好. 图中短线标出了 2 条曲线的 t_2 值位置.

理论曾证明在放电测量中慢线型参数只可能有 $1/2 \leq T_n \leq 1$ 的值^[3]. 图 4 中出现 $T_n < 1/2$, 这是作者多年来在介电、压电和热释电等所有各种慢效应实验中未发现的新结果. 这可能和石蜡中出现驻极体效应有关. 理论^[3]中亦未考虑驻极体效应的作用. 高绝缘体经历不同热力学史后都可以改变其中的空间电荷分布. 而慢极化效应来源于空间电荷^[3], 故电介质的性质和它的热力学史有关.

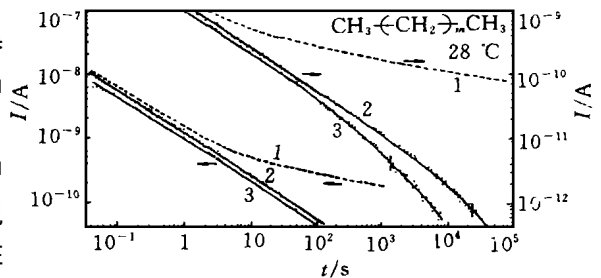


图 4 石蜡驻极体的时域谱

Fig. 4 Time domain spectrum of electret in paraffin

5 结论和讨论

作为统计和热力学的公理, 都假设了在时间 $t = 0$ 体系的初条件若已知, 则 ≥ 0 的动态过程完全确定而与 $t < 0$ 的历史无关. 这种过程在数学上称为马尔可夫过程. 数学和物理学都还未找到处理非马尔可夫过程的方法^[4]. 而电介质的行为却表现出了和它的热力学史有关的非马尔可夫过程性质. 宏观物质常有高于一级(理想)的结构, 而二级和三级结构有无穷多种平衡态和亚稳态, 从而提供了记忆历史的机制. 理想纯的苯和石蜡中应无慢极化效应, 但只要掺入极微量的氧和硫等杂质, 杂质原子中的孤对电子即可和其中的 C—H 侧基构成 C—H \cdots O 等氢键. 氢键使液态和固态物质中的近邻分子组团而形成各种形式的二和三级结构. 时域谱学方法的改进对研究二级和三级结构联系的非马尔可夫过程有重要意义. 苯、石蜡和汽油都是碳氢化合物, 在工业上电流型时域谱仪的研制成功, 将提供一种检定其中极微量杂质的空前灵敏和方便的方法.

参 考 文 献

- 1 沈文彬, 李家宝, 陈敏, 等. 超低频时域谱仪及其应用. 中山大学学报 (自然科学版), 1991, 30 (4): 130
- 2 李景德, 曹万强, 李向前, 等. 时域介电谱方法及其应用. 物理学报, 1996, 45 (7): 1225
- 3 李景德, 陈敏, 郑凤, 等. 慢响应的扩散理论. 中国科学 (A), 1996, 26 (11): 1044
- 4 Kubo R, Toda M, Hashitsume N. Nonequilibrium statistical mechanics. Berlin, New York: Springer-Verlage, 1985. 19~ 27
- 5 曹万强, 王勇, 李景德. 聚丙烯的动态和平衡态热刺激电流. 物理化学学报, 1996, 12 (12): 1090

A Time Domain Dielectric Spectrometer with Current Type

Chen Men* Zheng Bin Li Jingde

Abstract A time domain dielectric spectrometer of current type is designed to overcome the shortcomings of the time domain dielectric spectrometer of voltage type and the instrument sensitivity is enhanced. The slow effect of benzene which has not been observed by voltage-type spectrometer is obtained with the current-type spectrometer. It is found for paraffin that the slow lineshape parameter is smaller than $1/2$. The new current-type spectrometer is shown to provide an effective and convenient method for detecting the tiny impurity of hydrocarbon.

Keywords dielectric spectrometer, time domain, benzene, paraffin

* Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China