第四章 理論基礎

4.1 晶體導電原理

良好的電介質(dielectric)是屬於不導電的絕緣體，原因是因為晶體內部所有的原子都精確的在正確的晶格位置上，所以幾乎沒有導電率。良好的電介質在外加電場的作用下，是一個理想的電容器。但是在真實的世界中，溫度高於絕對零度，造成原子的振動，引響晶格原子偏離本來的位置，形成排列中的缺陷使晶體帶有導電性質。因晶體上的離子運動或電偶極的轉向，將使得電介質呈現導電的性質和介電的性質。以下就電介質的導電和介電性質的成因作討論。

原子在晶格中並非固定不動的，隨著溫度的增加其在晶格上的振動將更為激烈。當離子偏離晶格上的陣列而造成缺陷，在外加電場的作用下，將成為導電性質的成因。就其造成缺陷的來源，一般理論上將其分為內在缺陷和外在缺陷：

(1)內在缺陷(intrinsic defects)：在未加入任何額外的離子時，其原有的離子因為振動、錯位等而造成的缺陷，又稱為本徵缺陷。

1.在 1926 年 J. Frenkel 即指出，在晶體內部當正離子或負離子脫離其晶格點時，形成間隙原子，造成間隙原子和空缺點(vacancy)成對出現，這種形成缺陷就稱為 Frenkel 缺陷。

2.在 1931 年 W. Schottky 提出在晶體表面可產生單一的空缺點(vacancy)，而沒有間隙原子產生，而不是間隙原子和空缺成對存在，脫離的原子跑到晶體表面正常的點位置，當此空缺向內部擴散時，晶體內部只有空缺而無填隙原子，這種缺陷稱為 Schottky 缺陷。

(2)外在缺陷(extrinsic defects)：外來的離子存在晶體內部，而造成的缺陷，又稱為雜質缺陷。

1.置換(substitutional)缺陷：外來的離子取代原有的離子晶格位置，成為代替式的離子。因外層電子數的不同，將可造成額外的電子或是電洞，成為導電性質的成因，又稱為取代式雜質缺陷。

2.填隙缺陷：當外來的離子直徑較其間隙小時，將可擠進其點陣的間隙之中，成為填隙式的離子。因外來離子在間隙中的移動，將成為可導電的離子，這種缺陷取決於原子的體積效應，又稱為間隙式雜質缺陷。

在點缺陷形成後，藉著缺陷原子或離子移動(hopping model)可使導電性質提升，在晶體內部缺陷的移動歷程亦可分為空缺移動機制(vacancy mechanism)和填隙離子移動機制(interstitial mechanism)：

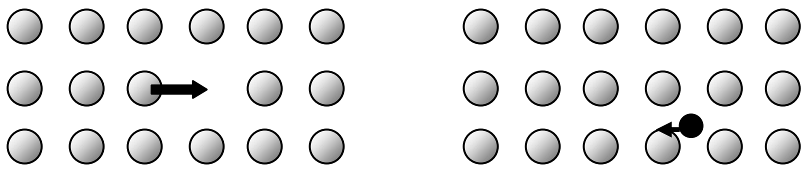


圖 4.1-1　(A)空位歷程　　　　(B)空位與格隙歷程

這些離子在晶格空位或是間隙中移動模型都稱為 hopping model，當離子從晶格中位置跳躍到鄰近的晶格點上時，由於晶格中其它離子和電子雲的作用之下，跳躍過程會遵循最低能量的路徑，也就是必須克服最低的位能障礙 Ea (potential barrier)，才能離開原來的位置到達新的位置，故此能量亦稱為導電活化能或是跳躍活化能(activation energy)。

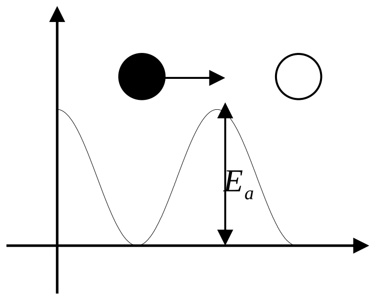


圖 4.1-2 為原子跳躍所需要的活化能。實心為原子，空心為空位

離子晶體在沒有外加電場下，晶格中的跳躍是隨機的，所以淨效應等於零，有外加電場的狀況下，會具有方向性，在描述離子的導電性質時，必須定義導電率 σ(ionic conductivity)：

$$\sigma = N \times q \times \mu$$

其中 N 為單位體積內遷移離子的總數，q 為離子的帶電量，μ(mobility)遷移率為單位電場作用下帶電載子的平均漂移速度。

一班導電率σ和溫度 T 的關係，可用 Arrhenius formula 來描述：

$$\sigma T = A\exp(-\frac{E}{k_B T})$$

A 為前置因子(pre-exponential factor)，k_B 為波茲曼常數(Boltzmann constant)，E 為導電活化能，T 為絕對溫度。（k_B 大小為 8.627×10^{-5} eVK^{-1}）

依照導電成因的不同，受溫度 T 的影響也就有所差別：

1. 外在缺陷 (extrinsic defects)：晶體內外加雜質的缺陷，其離子密度在這溫區中大致維持一常數，所以為溫度較低時主要的導電因素。
2. 內在缺陷 (intrinsic defects)：隨著溫度的升高，Frenkel 缺陷和 Schottky 缺陷的缺陷密度均會增加，故在高溫時內在缺陷的導電因素將不可忽略。

(a) Frenkel defect 關係式：

$$\sigma T = A\exp\left[-\left(E_a + \frac{1}{2}E_f\right)\frac{1}{k_B T}\right]$$ E_f：Frenkel 空位、間隙對生的能量

(b) Schottky defect 關係式：

$$\sigma T = A\exp\left[-\left(E_a + \frac{1}{2}E_s\right)\frac{1}{\kappa_B T}\right]$$ E_s：Schottky 空位生成的能量

綜合外在缺陷和內在缺陷的因素，可將導電活化能 E 改寫成：

$$\sigma T = A\exp\left[-\left(E_a + \tfrac{1}{2}E_f + \tfrac{1}{2}E_s\right)\frac{1}{k_B T}\right]$$

E_f 為 Frenkel 缺陷的生成能量；E_s 為 Schottky 缺陷的生成能量。

將 Arrhenius formula 兩邊取對數改寫成：

$$\ln(\sigma T) = \ln A - \left(E/1000k_B\right)\frac{1000}{T}$$

取 $\ln(\sigma T)$ 和 1000/*T* 作圖所得的直線斜率可求出導電活化能 E，根據　所求得的活化能 E 可能包含 E_s 與 E_f。

4.2 晶體的介電原理

電介質的介電性質乃是由於在外加電場的作用下，使得晶體內部發生極化的現象，表示此現象的宏觀物理量即是介電係數(dielectric constant)，又稱為電容率。

（1）電介質極化機制

電介質在外加電場的作用下，所呈現的極化強度和電場強度成正比：$P = n\alpha E$（α 為介質的極化率)，其來源可分為三個部分：

1. 電子位移極化：在電場的作用下，原子的電子雲產生了相對位移，形成電偶極矩 $P_e = qd$（q 為電子的電量；d 為等效中心偏移的距離)。當電場不大時，電偶極矩可視為和電場成正比：$P_e = n\alpha_e E$，α_e 為電子極化率。
2. 離子位移極化：晶體中正負離子受電場的影響，所形成的電偶極矩 $P_i = n\alpha_i E$，α_i 為離子極化率。
3. 電偶極極化：由於電介質分子本身結構上的不對稱，所具有的電偶極矩 p，在外加電場的作用下，使得分子成有序的排列；但隨著溫度的提高，分子的熱運動將使得電偶極趨向混亂。根據玻茲曼定律可求得電偶極和溫度的關係為：$P_d = \dfrac{p^2}{3k_B T} E = n\alpha_d E$，其中 k_B 為波茲曼常數，T 為絕對溫度。

電介質在外加電場下，所呈現的極化將綜合以上三種結果：總極化率 $\alpha = \alpha_i + \alpha_e + \alpha_d$。

晶體內極化是一種弛豫的過程，從一開始的狀態到平衡的狀態要經過一段弛豫時間(relaxation time)，隨著外加電場不斷改變，介質內的電偶極隨著電場變化作偏向的運動。當交變電場的頻率在 10^{10}Hz 以下，這種轉向運動跟得上電場變化速度，介電常數與頻率無關；當交變電場在 10^{12}Hz 以上，偶極矩轉向會跟不上電場的變化而延後，也就是在頻率 $\omega > \omega_o = 1/\tau$ 時，電偶極是沒有反應。在 10^{10}~10^{12}Hz 的區間內，當交變電場的週期接近或超過分子的弛豫時間常數時，介電常數將迅速降低。上列三種極化（電偶極極化、離子極化、電子極化）發生

在不同的頻率ω範圍內。

（2）靜態介電常數

電介質在外加電場 E 的作用下，產生了極化 P，使得系統的電位移：

$D=\varepsilon_o E+P=\varepsilon_o E+\varepsilon_o \chi E=\varepsilon_o(1+\chi)E=\varepsilon_o \varepsilon_r E=\varepsilon E$

以上的式子為國際單位(SI 制)。ε_o 為真空電容率(permittivity of free space)，其值為 8.854×10^{-12} Fm^{-1}，χ 為介電極化率(dielectric susceptibility)，ε_r 為相對介電常數(relative dielectric constant)。

各向同性介電的極化強度與該點的電場強度成正比，但有些晶體屬於各向異相性，也就是說不同方向的電場產生不同極化效果，一般來說極化強度不再與電場同向，但分量間仍有線性關係，那麼相對介電常數ε_r不再是純量，而是二階張量ε_{ij}，與晶體的對稱性有關。

$$D_i=\varepsilon_{ij}E_j \qquad (\text{i、j=1、2、3})$$

依據不同的晶系的對稱性，其介電係數[ε_{ij}]如表 4-1。

表 4-1 七大晶系的介電張量（矩陣形式）

晶系	介電常數矩陣	晶系	介電常數矩陣
立方(cubic) $a_1=a_2=a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}&0&0\\0&\varepsilon_{11}&0\\0&0&\varepsilon_{11}\end{bmatrix}$	斜方(orthorhombic) $a_1\neq a_2\neq a_3$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}&0&0\\0&\varepsilon_{22}&0\\0&0&\varepsilon_{33}\end{bmatrix}$
三方(trigonal) 四方(tetragonal) 六方(hexagonal) $a_1=a_2$，$\alpha=\beta$	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}&0&0\\0&\varepsilon_{11}&0\\0&0&\varepsilon_{33}\end{bmatrix}$	單斜(monoclinic) $a_1\neq a_2\neq a_3$ $\alpha=\gamma=90°\neq\beta$	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}&0&\varepsilon_{13}\\0&\varepsilon_{22}&0\\\varepsilon_{13}&0&\varepsilon_{33}\end{bmatrix}$

極化壓電陶瓷	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_{11} & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$	三斜(triclinic) $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\begin{bmatrix}\varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33}\end{bmatrix}$

從上表中得知，立方晶系的矩陣最為簡潔，三個主值相同也就說它的介電性質等同於各向同性電介質；對於三方、四方、六方晶系存在二個主值，通稱為單光軸晶體，一束入射光射入這類晶體被分解成兩道折射光，稱為雙折射；斜方、單斜、三斜晶系，有三個主值，稱為雙軸晶體，其折射情形更為複雜。

（3）動態介電常數

當電介質在變動的電場中，受電場的影響下，電介質的極化也隨之改變。當電介質的極化改變趕不上電場的變化時，此時即產生極化弛豫現象。由於弛豫現象使動態的介電常數和靜態介電常數不同，且使得系統的電位移和電場的相位存在一個相位差 δ，對於一般介質，D_m 正比於 E_m，但彼此為頻率的函數，可表示為：$D^*(\omega)=D_m e^{i(\omega t-\delta)}$ 和 $E^*(\omega)=E_m e^{i\omega t}$ 因此介電常數將為複數 $\varepsilon_r^*(\omega)$，利用

$D^*=\varepsilon E^*$，其定義為：

$$\varepsilon_r^*(\omega)=\frac{D^*(\varpi)}{\varepsilon_o E^*(\omega)}=\frac{D_m e^{i(\varpi t-\delta)}}{\varepsilon_o E_m e^{i\omega t}}=\frac{D_0}{\varepsilon_o E_0}e^{-i\delta}=\varepsilon_r^{'}-j\varepsilon_r^{''}$$

其中：$\varepsilon_r^{'}(\omega)=\dfrac{D_0}{\varepsilon_o E_0}\cos\delta$

$$\varepsilon_r^{''}(\omega)=\frac{D_0}{\varepsilon_o E_0}\sin\delta$$

$$\tan\delta=\frac{\varepsilon_r^{''}}{\varepsilon_r^{'}}$$

當 ω=0、δ=0 時，可得 $\varepsilon_r^{''}$(0)=0 此時 $\varepsilon_r^*(0)=\varepsilon_r^{'}(0)$，故 $\varepsilon_r^{'}(o)$ 即是靜態介電常數 ε_s。複數介電常數中的實部 $\varepsilon_r^{'}(\omega)$ 是受交變電場影響的介電常數，可視為”依賴頻率的介電常數”；而其虛部 $\varepsilon_r^{''}(\omega)$ 則反映出電介質的損耗，δ 可視為損耗角，$\tan\delta$ 稱為介電損耗因子或損耗因數。

動態介電常數分析：

德拜方程式(Debye equation)：

在實際的固態材料中，所具有的弛豫時間大都不是只有一個弛豫時間，並且隨著引起的機制不同，分布在不同的數量級，所以從最簡單的單一個弛豫時間加以討論。考慮只有單一極化過程，Debye 提出電位移 D 的衰減函數，來描述當外電場突然移去時，極化將隨時間衰減；或是突然加入電場，極化隨時間增加而達到平衡，其衰減函數可以表示為：

$$\alpha(t) = \alpha(0)\exp(-\frac{t}{\tau})$$

其中 τ 為弛豫時間。配合上式的動態介電常數，可得出 Debye equation：

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)}{1 + i\omega\tau}$$

$$\varepsilon_r^{'}(\omega) = \varepsilon_r(\infty) + \frac{\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon_r^{''}(\omega) = \frac{[\varepsilon_r(0) - \varepsilon_r(\infty)]\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$\varepsilon_r(0)$ 為靜態介電常數（static dielectric constant），簡化為 ε_s

$\varepsilon_r(\infty)$ 為光頻介電常數（optical dielectric constant），簡化為 ε_∞

當 $\omega << 1/\tau$ 時即 $\omega \to 0$，$\varepsilon_r(0)$ 趨近於靜態介電常數，當 $\omega >> 1/\tau$ 即 $\omega \to \infty$ 時，$\varepsilon_r(\infty)$ 趨近於漁光頻介電常數。

在 1941 年 K. S. Cole＆R. H. Cole 提出在複數平面上以 $\varepsilon_r^{'}(\omega)$ 對 $\varepsilon_r^{''}(\omega)$ 作圖，稱之為 Cole-Cole plot。可以從 Cole-Cole plot 所得到圖形判斷，晶體的電介質弛豫行為是屬於單一弛豫時間，還是有數個弛豫時間的分布。

將 Debye equation 消去 $\omega\tau$ 可得半圓方程式：

$$(\varepsilon_r^{'} - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2})^2 + \varepsilon_r^{''2} = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2})^2$$

隨著頻率 ω 由 0 至∞，其介電常數的實部對虛部的關係圖 $\varepsilon_r^{'} - \varepsilon_r^{''}$ 在複數平面上得到一個半圓軌跡，其圓心在 $\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0\right)$ 而半徑為 $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$。此半圓軌跡在實數軸上的交點為：當 $\omega \to 0$ 時可得 $(\varepsilon_s, 0)$，當 $\omega \to \infty$ 時可得 $(\varepsilon_\infty, 0)$，半圓軌

跡最高的地方的點為$\left(\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2},\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\right)$，這時候$\omega=\frac{1}{\tau}$，可以利用最高點對應的$\omega$返求出$\tau$。

由 Debye equation 中可得而介電常數的實部和虛部的關係為：

$$\varepsilon_r^{'}=\frac{\varepsilon_r^{''}}{\omega\tau}+\varepsilon_\infty$$

故若 ω 為已知，即可由交點的斜率值即為 $1/\omega\tau$ 求得 τ 值。

4.3 實驗儀器原理簡介與電路分析

（1）實驗儀器原理簡介

實驗使用惠普公司 HP4194 阻抗分析儀(impedance analyzer)來測量在外加不同頻率的交流電場作用下，晶體的阻抗變化，並輔以使用加熱器控制晶體溫度，測量溫度變化與晶體阻抗之間的關係，並利用軟體程式抓取得到的阻抗值，加以轉換求得介電性質的不同參數。

HP4194 是利用自動平衡電橋法(auto balancing bridge method)來測量樣品的阻抗，基本的工作原理如圖 4.3-1。圖中實際通過樣品的電位差，可由高(H)和低(L)兩點間的電壓值獲得。將 L 點經由運算放大器的操作而維持在電位為零，形成一個虛擬接地點。此時輸出的電位差V_2便正比於流經樣品的電流I_2，於是樣品的阻抗便可經由下式獲得：

$$Z=\frac{V_1}{I_2}=\frac{V_1R_2}{V_2}$$

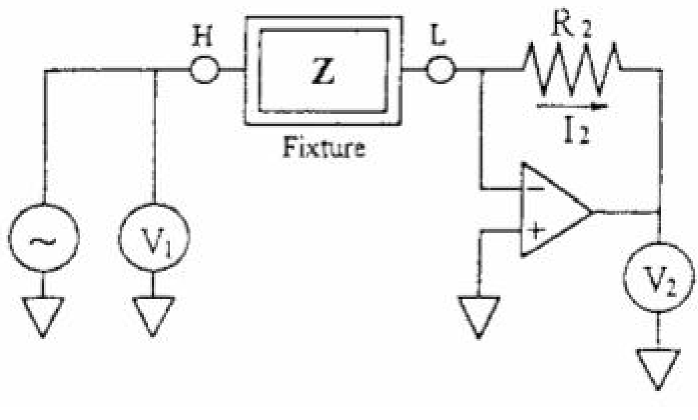


圖 4.3-1 HP4194 阻抗分析儀基本的工作原理簡圖

V_1、V_2的相角由向量比例檢測器(Vector Detector Section)來完成，它是用

來量測橫越樣品及橫越R_2的向量電壓，每一個向量電壓可利用相位檢測器，將其分成 0°和 90°兩元件來測量。因而阻抗向量的實數和虛數部分，可由阻抗分析儀量測獲得，

$$Z^* = Z' + jZ'' = R + jX$$

其中 R 為電阻(resistance)、X 為電抗(reactance)，利用下面的公式轉成不同的介電參數來加以分析晶體的介電性質。所以若測得晶體的阻抗值，我們就可以利用下列各式計算出晶體的介電常數(ε_r^*)、導電係數(σ^*)和 electric modulus(M^*)的實部和虛部數值，來加以進行分析。

各參數和阻抗的關係轉換

1.電阻係數(electric resistivity)

$$\rho^* = \frac{Z^* A}{t} = \frac{A}{t} \times (R + jX) = \rho' + j\rho''$$ （其中 A：晶體面積 t：晶體厚度 ε_o：真空電容率）

$$\Longrightarrow \rho' = \frac{A}{t} R \qquad \& \qquad \rho'' = \frac{A}{t} X$$

2.導電係數(electric conductivity)

$$\sigma^* = \frac{1}{\rho^*} = \frac{t}{Z^* A} = \frac{t}{A} \times \frac{1}{R + jX} = \frac{t}{A} \times \frac{R - jX}{(R^2 + X^2)} = \sigma' - j\sigma''$$

$$\Rightarrow \sigma' = \frac{t}{A} \times \frac{R}{(R^2 + X^2)} \qquad \sigma'' = \frac{t}{A} \times \frac{X}{(R^2 + X^2)}$$

3.介電常數(dielectric constant)

$$\varepsilon_r^* = \frac{C}{C_0} = \frac{t}{\varepsilon_0 A} \times \frac{1}{j\omega Z^*} = \frac{t}{\varepsilon_0 A} \times \frac{1}{j\omega(R + jX)} = \frac{t}{\varepsilon_0 A} \times \frac{R - jX}{j\omega(R^2 + X^2)} = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$$

$$\Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{t}{\varepsilon_0 A} \times \frac{-X}{\omega(R^2 + X^2)} \qquad \varepsilon_r'' = \frac{t}{\varepsilon_0 A} \times \frac{R}{\omega(R^2 + X^2)}$$

4. M^* (electric modulus)

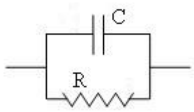
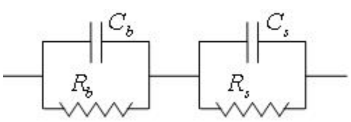
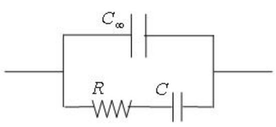
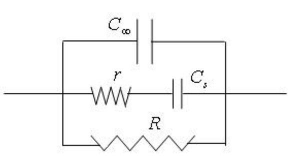
$$M^* = \frac{1}{\varepsilon_r^{\ *}} = \frac{C_0}{C} = \frac{\varepsilon_0 A}{t} \times j\omega Z^* = \frac{\varepsilon_0 A}{t} \times j\omega\left(R + jX\right) = M' + jM''$$

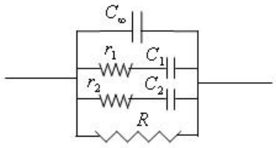
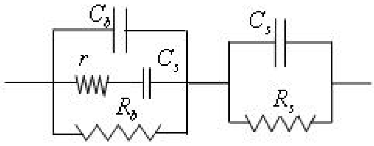
$$\Rightarrow M' = -\frac{\varepsilon_0 A}{t}\omega X \qquad M'' = \frac{\varepsilon_0 A}{t}\omega R$$

(2) 模擬電路與其阻抗分析

在顯示電子電路、元件和元件材料的特色上，阻抗(impedance)是最重要的參數，它可以獲得被研究材料的多種電學訊息。交流電路中對電流限制能力(以同電阻用於直流電路非常相似的方式)的一種度量。定義為電壓除以電流, 用符號 Z 表示, 單位為Ω(歐姆)。它是一個複數量, 實部等於電阻。阻抗取決於電路元件的電感和電容，並在向量平面上以複量(complex number)形式表示。在複數平面上以實部 Z' 為橫座標，虛部的負值為 Z'' 縱座標作圖，稱為複數阻抗圖譜（complex impedance spectrum）。然後再對此複數阻抗圖譜進行分析和討論。實際上被研究材料的電學性質常常比較複雜。為了簡化，我們採用幾種等效電路來進行討論與模擬。

表 4-2 電子元件組合電路及其代表意義

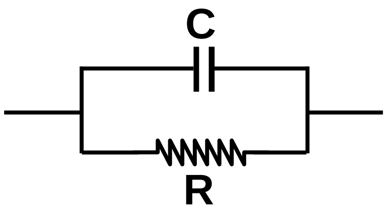
(一)		單一導電弛豫
(二)		單一導電弛豫+電極板效應
(三)		單一介電弛豫
(四)		單一導電弛豫+單一介電弛豫

（五）		單一導電弛豫+二個介電弛豫
（六）		單一導電及介電弛豫+電極板效應

從上表中我們選一些比較簡單常用的模擬線路來加以分析：

1.單一導電弛豫：

只考慮介電質中離子或點缺陷的移動，產生單一導電弛豫極化弛豫過程，即電介質在外加電流場的作用下，由於能量的耗損，在電路元件上可將之視為 RC 並聯的等效電路，線路如下圖所示：



(A) RC 並聯線路的總組抗值

$$Z^* = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} - j\frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} = Z^' + jZ^"$$

$$\Rightarrow \begin{cases} Z^' = \dfrac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} \\ \\ Z^" = \dfrac{-\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2} \end{cases}$$

a.複數阻抗頻譜（complex impedance spectrum）

我們以 RC 並聯電路的實部 $Z^'$ 為橫軸和虛部 $-Z^"$ 簡化求得兩者的關係式：

$$\left(Z'-\frac{R}{2}\right)^2+\left(-Z''\right)^2=\left(\frac{R}{1+\omega^2R^2C^2}-\frac{R}{2}\right)^2+\left(\frac{\omega R^2C}{1+\omega^2R^2C^2}\right)^2=\left(\frac{R}{2}\right)^2$$

接著以實部Z'為橫軸和虛部$-Z''$為座標軸，在複數平面上做圖，如下圖4.3-2，根據上式圖形的圖心在(R/2,0)，半徑為 R/2 的半圓。因此若電路為半圓，則可模擬為一個 RC 並聯的電路，而且當頻率ω為零時，圖形與實部軸交於(R,0)，由此可求得直流電阻R_{dc}。

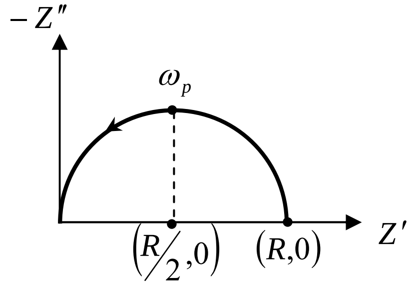


圖 4.3-2 RC 並聯之複數阻抗圖譜

(B)電阻率

$$\rho^*=\frac{A}{t}Z=\frac{A}{t}(Z'+jZ'')=\rho'+j\rho''$$

由上式可以看出，電阻率ρ^*和阻抗Z^*只差一個常數，其性質相同，我們習慣用ρ^*來分析晶體的阻抗性質。

(C)導納

$$Y^*=\frac{1}{Z}=Y'+jY''=\frac{1}{R}+j\omega C$$

(D)導電率

$$\sigma^*=\frac{1}{\rho^*}=\frac{t}{A}Y^*=\frac{t}{AR}+j\frac{t}{A}\omega C=\sigma'+j\sigma''$$

由上式可以得知導納和導電率只差一個常數$\frac{t}{A}$，可以寫出兩者的關係：

$$Y^* = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{A}{t}\sigma' + j\omega\varepsilon_s\varepsilon_0$$

（其中該物質的靜態介電常數ε_s；ε_0為真空電容率）

比較上面兩式可以得到以下的關係：

a. $\sigma' = \sigma_0 = \frac{t}{AR}$為直流導電率，且與頻率$\omega$無關。

b. $\sigma'' = \frac{t}{A}\varepsilon_0\varepsilon_s\omega$，所以$\sigma'' \propto \omega$。

導電率和頻率關係如下圖 4.3-3：

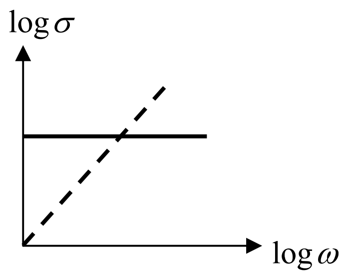


圖 4.3-3 $\log\sigma'$對$\log\omega$(實線)及$\log\sigma''$對$\log\omega$（虛線)圖

(E)相對介電常數

複數相對介電常數與導電率的關係為：

$$\varepsilon_r^* = \frac{\sigma^*}{j\omega\varepsilon_0} = \frac{tC}{A\varepsilon_0} - j\frac{t}{A\varepsilon_0\omega R} = \varepsilon_s - \frac{j\sigma_0}{\omega\varepsilon_0}$$

a. $\varepsilon_r' = \varepsilon_s$，其值與$\omega$無關。

b. $\varepsilon_r'' = \frac{\sigma_0}{\omega\varepsilon_0} \propto \omega^{-1}$。

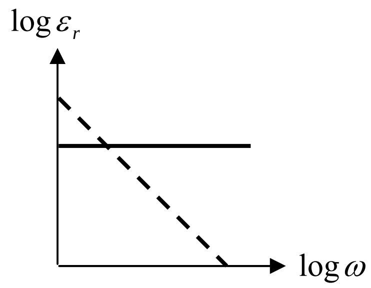


圖 4.3-4　$\log \varepsilon_r'$ 對 $\log \omega$ 圖(實線)和 $\log \varepsilon_r''$ 對 $\log \omega$ 圖(虛線)

（F）M (electric modulus)

$$M^*(\omega) = M' + jM'' = \frac{1}{\varepsilon_r^*} = \frac{1}{\varepsilon_s} \cdot \frac{j\omega\tau_\sigma}{1 + j\omega\tau_\sigma} = M_s \frac{j\omega\tau_\sigma}{1 + j\omega\tau_\sigma}$$

（其中 $M_s = \frac{1}{\varepsilon_s}$ 、$\tau_\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sigma_0}$）

$$\Rightarrow M' = M_s \left[\frac{(\omega\tau_\sigma)^2}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2} \right] \quad \& \quad M'' = M_s \left[\frac{\omega\tau_\sigma}{1 + (\omega\tau_\sigma)^2} \right]$$

$\tau_\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sigma_0} = RC$ 定義為導電弛豫時間(conductivity relaxation time)，他決定了電介質中的電場衰減至零的速率。

將其取低頻與高頻的極限

a. $\lim\limits_{\omega\tau_\sigma \ll 1} M' = 0$　　　$\lim\limits_{\omega\tau_\sigma \gg 1} M' = M_s = \frac{1}{\varepsilon_s}$

b. $\lim\limits_{\omega\tau_\sigma \ll 1} M'' = \lim\limits_{\omega\tau_\sigma \gg 1} M'' = 0$；且在 $\omega\tau_\sigma = 1$ 出現最大值 $\frac{1}{2} M_s$

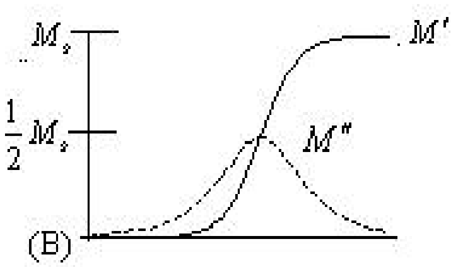
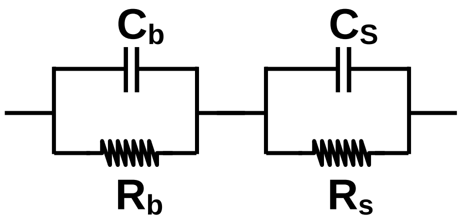


圖 **4.3-5** M^* 的實部和虛部對 $\log \varpi$ 作圖

2. 單一導電弛豫+電極板效應：兩組 RC 並聯再串聯電路

在考慮電極板效應的情況下，我們使用這個等效電路來模擬。因為我們實際

測量到的阻抗，其實是晶體和電極板兩者的總效應，所以我們以兩組 RC 並聯再串聯的電路來模擬，一組是晶體部分、一組是電極板效應，如下圖：



(A)總組抗

$$Z=\frac{1}{\frac{1}{R_b}+j\omega C_b}+\frac{1}{\frac{1}{R_s}+j\omega C_s}=\frac{R_b}{1+j\omega R_b C_b}+\frac{R_s}{1+j\omega R_s C_s}=\frac{R_b+R_s+j\omega R_b R_s\left(C_b+C_s\right)}{\left(1+j\omega R_b C_b\right)\left(1+j\omega R_s C_s\right)}$$

$$=\left(\frac{R_b}{1+\omega^2 R_b^2 C_b^2}+\frac{R_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2}\right)-j\left(\frac{\omega R_b^2 C_b}{1+\omega^2 R_b^2 C_b^2}+\frac{\omega R_s^2 C_s}{1+\omega^2 R_s^2 C_s^2}\right)$$

其中 R_b、R_s 分別為晶體和電極板的等效電阻，而 C_b、C_s 為晶體和電極板的等效電容。此電路複阻抗譜為兩個半圓，高頻部分的半圓代表為晶體效應，低頻部分半圓為電極板所造成，如下圖 4.3-6 所示

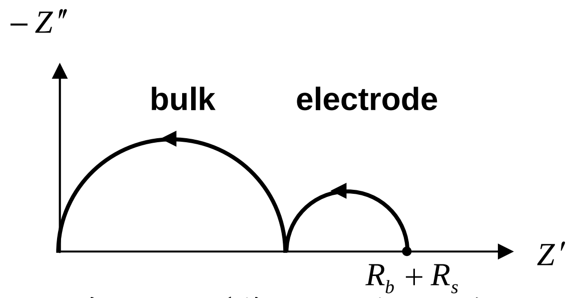


圖 4.3-6 阻抗實部對虛部作圖（箭頭方向表示頻率增加的方向）

(B)導納

$$Y=\frac{1}{Z}=\frac{\left(1+j\omega R_b C_b\right)\left(1+j\omega R_s C_s\right)}{R_b+R_s+j\omega R_b R_s (C_b+C_s)}$$

$$=\frac{R_b+R_s+\omega^2 R_b R_s (R_b C_b^2+R_s C_s^2)}{\left(R_b+R_s\right)^2+\omega^2 R_b^2 R_s^2\left(C_b+C_s\right)^2}+j\omega\frac{R_b^2 C_b+R_s^2 C_s+\omega^2 R_b^2 R_s^2 C_b C_s (C_b+C_s)}{\left(R_b+R_s\right)^2+\omega^2 R_b^2 R_s^2\left(C_b+C_s\right)^2}$$

其中 R_b、R_s 分別為晶體及電極板的電阻，C_b、C_s 分別為晶體及電極板的電容。

若將其視為一組 RC 並聯的等效電路，則可以求出線路中 R、C 和原來線路中 Rb、Rs、Cb、Cs 等的關係如下：

$$
\begin{cases}
R = \dfrac{(R_b + R_s)^2 + \omega^2 R_b^2 R_s^2 (C_b + C_s)^2}{R_b + R_s + \omega^2 R_b R_s (R_b C_b^2 + R_s C_s^2)} \\[2em]
C = \dfrac{R_b^2 C_b + R_s^2 C_s + \omega^2 R_b^2 R_s^2 C_b C_s (C_b + C_s)}{(R_b + R_s)^2 + \omega^2 R_b^2 R_s^2 (C_b + C_s)^2}
\end{cases}
$$

一般情形下電极板的電容比晶體電容大的多即 $C_s >> C_b$，再加上考慮在低頻和高頻的情形可以進一步簡化如下：

$$\Rightarrow \lim_{\omega \to \infty} R \approx R_b \qquad \lim_{\omega \to \infty} C \approx C_b$$

$$\lim_{\omega \to 0} R \approx R_b + R_s \qquad \lim_{\omega \to 0} C \approx C_s$$

由以上關係式可看出，在低頻時測量到的阻抗值主要是電極板效應，所以在這二個半圓中，左邊低頻部份的半圓為電極板效應所造成，而右邊高頻部分的半圓則為介電質的單一導電弛豫所造成，為避免電極板效應，應該取較高頻率部分。因為晶體藉由導電離子的傳導而導電，在外加電場頻率夠低的時後，載電離子會聚集在電極板上，而產生和外加電場方向相反的電極化，使得介電常數增加，這就是所謂的電極板效應。這一部分和溫度的關係較密切，因為溫度提升時，晶體導電性升高，聚集在電極板上的載電離子較多，使得介電常數的急速增加。故推測在高溫低頻所量測到的為電極板效應為主。

(C)複數相對介電常數：

$$\varepsilon_r = \frac{\sigma}{j\omega\varepsilon_0} = \frac{t}{A} \cdot \frac{Y}{j\omega\varepsilon_0}$$

$$= \frac{t}{A\varepsilon_0}\left[\frac{R_b^2 C_b + R_s^2 C_s + \omega^2 R_b^2 R_s^2 C_b C_s (C_b + C_s)}{(R_b + R_s)^2 + \omega^2 R_b^2 R_s^2 (C_b + C_s)^2} - j\frac{R_b + R_s + \omega^2 R_b R_s (R_b C_b^2 + R_s C_s^2)}{\omega(R_b + R_s)^2 + \omega^3 R_b^2 R_s^2 (C_b + C_s)^2}\right]$$

(D) M (electric modulus)

在這個二組 RC 並聯電路串聯的電路中，除了考慮晶體單一導電弛豫外，同時也有電極板效應的干擾，所以我們引進 M (electric modulus) $M^{*}=\dfrac{1}{\varepsilon_r^{*}}$ 來排除

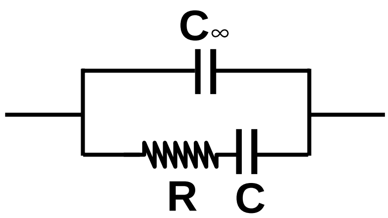
$$M=\frac{1}{\varepsilon_r}=j\omega\varepsilon_0\rho=\frac{A}{t}\cdot j\omega\varepsilon_0 Z=M'+jM''$$

$$M'=\frac{A\varepsilon_0}{t}\left[\frac{\omega^2R_b^2C_b}{1+\omega^2R_b^2C_b^2}+\frac{\omega^2R_s^2C_s}{1+\omega^2R_s^2C_s^2}\right]$$

$$M''=\frac{A\varepsilon_0}{t}\left[\frac{\omega R_b}{1+\omega^2R_b^2C_b^2}+\frac{\omega R_s}{1+\omega^2R_s^2C_s^2}\right]$$

3.單一介電弛豫：電偶極偏極效應及德拜方程式(Debye equation)

在非電子導體中，必需考慮在介電質中介電常數的損耗因子，即是頻率相關的電偶極偏極效應，這不只包含了介質特性且包含了晶體維度和自然的電極板效應。而單純的 RC 並聯電路中(單一導電弛豫)，導電離子和頻率並沒有關係，為了考慮電偶極偏極效應，我們可以在 RC 並聯電路外多串聯一個電容(C)，這樣的電路元件組成也可等效成一電容(C)與電阻(R)串聯再與另一電容(C_∞)並聯的等效電路，電路圖如下：



(A) 總組抗

$$Z=\frac{1}{\dfrac{1}{R+\frac{1}{j\omega C}}+j\omega C_\infty}$$

$$=\frac{RC^2}{(C+C_\infty)^2+\omega^2R^2C^2C_\infty^2}-j\frac{\left(C+C_\infty+\omega^2R^2C^2C_\infty\right)}{\omega(C+C_\infty)^2+\omega^3R^2C^2C_\infty^2}$$

$$Z'(\omega)=\frac{RC^2}{(C+C_\infty)^2+\omega^2R^2C^2C_\infty^2}\text{ 和 }-Z''(\omega)=\frac{C+C_\infty+\omega^2R^2C^2C_\infty}{\omega(C+C_\infty)^2+\omega^3R^2C^2C_\infty^2}$$

線路複阻抗譜(如圖 4.3-7)

a. 在極低頻$\omega\to 0$時，則$Z'\approx\dfrac{RC^2}{(C+C_\infty)^2}$且$-Z''\to\infty$。

b. 在極高頻$\omega\to\infty$時，則$Z'\to 0$且$-Z''\to 0$

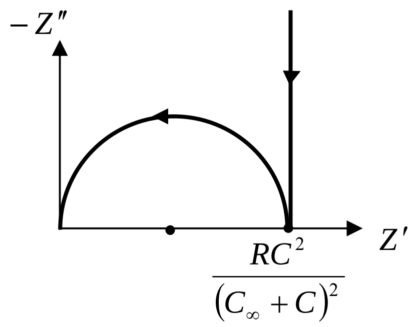


圖 4.3-7 單一介電馳豫複阻抗譜（箭號方向代表頻率增加）

(B) 導納

該電路的導納(admittance)Y^*為 $Y=\dfrac{1}{R+1/j\omega C}+j\omega C_\infty=\dfrac{j\omega C}{1+j\omega RC}+j\omega C_\infty$

(C)複數相對介電常數：

$$\varepsilon_r=\frac{\sigma^*}{j\omega\varepsilon_0}=\frac{t}{A}\cdot\frac{Y}{j\omega\varepsilon_0}=\frac{t}{A\varepsilon_0}\left(C_\infty+\frac{C}{1+j\omega RC}\right)$$

以$C_\infty=\dfrac{A}{t}\varepsilon_0\varepsilon_\infty$

$C=\dfrac{A}{t}\varepsilon_0(\varepsilon_s-\varepsilon_\infty)$

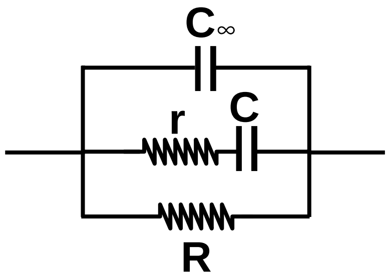
$\tau=RC$ 代入

則 Debye equation $\varepsilon_r=\left(\varepsilon_\infty+\dfrac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{1+j\omega\tau}\right)$

此電路圖為只考慮單一介電弛豫時間的德拜方程(Debye equation)之等效電路圖，其介電常數在複數平面作圖為半圓形，稱之所謂的 Cole-Cole plot。

4.單一導電弛豫加單一介電弛豫：

一般而言，物質應同時存在與外加電場頻率無關的導電弛豫、及與外加電場有關的介電弛豫，只是它們分佈在不同頻率範圍(導電弛豫在比較低頻的範圍)，若我們只考慮電介質中具有單一導電弛豫及單一介電弛豫，我們可以在原本代表單一導電弛豫的 RC 並聯電路上，多並聯一個 R-C 串聯電路，以代表單一介電弛豫，電路圖如下：



(A)總阻抗

$$Z=\frac{1}{\frac{1}{r+1/j\omega C}+\frac{1}{R}+j\omega C_{\infty}}$$

$$=\frac{R\left[1+\omega^2 r(R+r)C^2\right]}{\left(1-\omega^2 rRCC_{\infty}\right)^2+\omega^2\left(rC+RC+RC_{\infty}\right)^2}-j\frac{\omega R^2\left(C+C_{\infty}+\omega^2 r^2C^2C_{\infty}\right)}{\left(1-\omega^2 rRCC_{\infty}\right)^2+\omega^2\left(rC+RC+RC_{\infty}\right)^2}$$

(B)導納

$$Y=\frac{1}{r+1/j\omega C}+\frac{1}{R}+j\omega C_{\infty}=\frac{1}{R}+\frac{\omega^2 rC^2}{1+\omega^2 r^2C^2}+j\omega\left[C_{\infty}+\frac{C}{1+\omega^2 r^2C^2}\right]$$

(C)複數相對介電常數

$$\varepsilon_r=\frac{t}{A}\cdot\frac{Y}{j\omega\varepsilon_0}=\frac{t}{A\varepsilon_0}\left[C_{\infty}+\frac{C}{1+\omega^2 r^2C^2}\right]-j\frac{t}{A\omega\varepsilon_0}\left[\frac{1}{R}+\frac{\omega^2 rC^2}{1+\omega^2 r^2C^2}\right]$$

$$\begin{cases} \varepsilon_r' = \dfrac{t}{A\varepsilon_0}\left(C_\infty + \dfrac{C}{1+\omega^2 r^2 C^2}\right) = \varepsilon_{ion}' + \varepsilon_{dipole}' \\ \varepsilon_r'' = \dfrac{t}{A\varepsilon_0}\left(\dfrac{1}{R\omega} + \dfrac{\omega r C^2}{1+\omega^2 r^2 C^2}\right) = \varepsilon_{ion}'' + \varepsilon_{dipole}'' \end{cases}$$

a. 當 $\omega \to 0$ 時，$\varepsilon_r' \approx \dfrac{t}{A\varepsilon_0}\left(C_\infty + C\right) = \varepsilon_s$

b. 當 $\omega \to \infty$ 時，$\varepsilon_r' \approx \dfrac{t}{A\varepsilon_0} C_\infty = \varepsilon_\infty$ 且 $\varepsilon_r'' = 0$ 。

(D)M (Electrical modulus)

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{\varepsilon_r} = \frac{A}{t} \cdot j\omega\varepsilon_0 Z \\ &= \frac{A\varepsilon_0}{t} \frac{\omega^2 R^2\left(C + C_\infty + \omega^2 r^2 C^2 C_\infty\right)}{\left(1-\omega^2 rRCC_\infty\right)^2 + \omega^2\left(rC + RC + RC_\infty\right)^2} \\ &+ j\frac{A\varepsilon_0}{t} \frac{\omega R\left[1 + \omega^2 r(R+r)C^2\right]}{\left(1-\omega^2 rRCC_\infty\right)^2 + \omega^2\left(rC + RC + RC_\infty\right)^2} \end{aligned}$$

此時物質的介電和導電率性質跟外加電場頻率有關。若物質的介電和導電率性質跟外加電場頻率無關時，則物質的介電值 $\varepsilon_r^* = \varepsilon_s$ ，導電率為 σ ，形成一簡單的 RC 並聯電路。而通常導電弛豫時間遠大於介電弛豫時間，所以導電弛豫通常在較低頻即可被觀察到，而介電為在較高頻的地方才可觀察到有介電損耗(圖 4.3-8)。

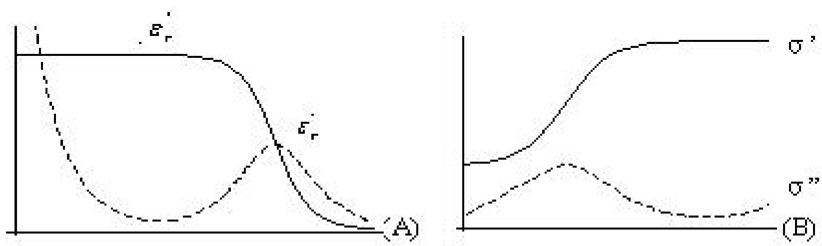


圖 4.3-8 (A)介電常數 $\log\varepsilon'$ & $\log\varepsilon''$ 對 $\log f$ ；**(B)**導電係數對 $\log f$ 作圖

表 4-3 等效電路元件跟模擬的結果[16]