

钇掺杂钨酸铅晶体中的极化子和导纳谱*

沈 韩¹⁾ 许 华²⁾ 陈 敏¹⁾ 李景德¹⁾

¹⁾ 中山大学物理系, 广州 510275)

²⁾ 江西宜春学院物理系, 宜春 336000)

(2003 年 3 月 12 日收到, 2003 年 4 月 21 日收到修改稿)

在室温至 160 °C 范围内测量了掺钇钨酸铅 (PWO:Y) 晶体的直流电导率, 证明此时的载流子为极化子. 观察到极化子由能带导电到跳跃导电转变引起的电导率极小. 在此温区的交流导纳分析给出的交流电导率比直流电导率大三个数量级, 说明此时的交流电导率主要是复介电常数的贡献. 当样品的电导率和介电常数均随频率而变化时, 从交流测量只能得到样品的总的导纳谱, 而不能将其中的电导谱和介电谱分开.

关键词: 钨酸铅, 电导谱, 介电谱, 导纳谱, 极化子

PACC: 6150, 7220J

1. 引 言

人工生长的钨酸铅 (PbWO_4) 单晶具有 CaWO_4 型结构, 点群为 C_{4h} . (WO_4)⁻² 四面体构成四方晶格, Pb^{+2} 离子填充于其间较大的空间. 掺杂 PbWO_4 (PWO) 和 PbMoO_4 晶体因可望用于声光器件在 20 世纪 70 年代已引起注意^[1], 研究表明其中出现氧离子空位的导电. 在高于 400 °C 时, 掺杂 PWO 可以成为快离子导体^[2] 而提供重要应用. 对于离子导电固体和快离子导体, 因为交流电导率和频率有关而出现电导谱的研究, 这类固体的直流电导率难以得到可以重现的测量结果^[3].

最近, 掺杂 PWO 被欧州核子研究中心选用于大型强子对撞机测量电磁辐射能量, 引起了新的研究兴趣^[4]. 因为在室温和不太高的温度下, 微量掺杂 PWO 近于绝缘, 故又可被用来作介电谱研究以查明晶体的闪烁机理^[5]. 从而在物理基础上出现一个新问题: 用正弦信号对同一个样品的测量结果, 应该描述为电导谱还是介电谱? 从两种描述方法分析得到的结论是不同的.

本文实验所用 PWO:Y 晶体由提拉法生长, 掺入元素 Y 配方量 1.5×10^{-4} , 晶片厚 $l = 0.325$ cm, 两面溅射 Au 电极, 两片并联总面积 $A = 12.27$ cm². 在

测量全过程中样品浸入硅油内, 使之与空气中的氧完全隔绝. 室温下用 HP4192A 阻抗分析仪测得 10 kHz 时样品电容为 $C = 88.4$ pF, 相对介电常数 $\epsilon = C/C_0 = 26.4$, C_0 为真空时的电容.

2. 直流电导率

为了得到可以重现的直流测量结果, 将同一电压 $U_0 = 10.0$ V 相继多次反向加于样品, 即令外加电压为

$$\begin{aligned} U(t) &= 0, & t \leq 0, \\ U(t) &\equiv U(\alpha\tau + t') = (-1)^\alpha U_0, & \alpha = 1, 2, 3, \dots, \\ & & \tau = 10800(\text{s}), \quad 0 < t' \leq \tau. \end{aligned} \quad (1)$$

测量 $U(t)$ 在样品中引起的电流 $I(t)$, 所用皮安培计的灵敏度为 1 pA, 由于皮安培计采用了补偿式电路设计, 它在不同量程的等效内阻 R_g 都可保持很小的值 (约为 100 Ω), 而在全部测量中样品的交直流电阻均大于 100 k Ω , 故和样品串联的 R_g 完全可以忽略不计. 为避免时间 $t' < R_g C$ 时可能出现的脉冲电流, 只读取 $2 \text{ s} < t' < \tau$ 的电流 $I(\alpha\tau + t')$ 值. 测量表明, 当 $\alpha \geq 4$ 时 (1) 式外电压引起的电流趋向于与 α 无关的可重现的稳定曲线 $I(t')$, 即得到

* 广东省科技计划项目 (批准号: C11102) 资助的课题.

$$K(t) \equiv K(\alpha\tau + t') = (-1)^n I'(t'), \quad \alpha \geq 4. \quad (2)$$

由此可计算出样品的直流电导率

$$\alpha(t') = I'(t')U_0A, \quad (3)$$

式中 t' 可理解为加上外电压 U_0 后经历的时间, $t = \alpha\tau + t'$ 记录了样品的历史. $K(t)$ 表明样品的电导率和历史有关, 即样品的电导具有历史记忆效应, 只在经历时间 $\tau = 3$ h 的正负电压多次重复作用后, 才能抹去记忆得到可重现的 $I'(t')$ 和 $\alpha(t')$ 关系.

图 1 示出了 $t' = 4, 10, 100, 1000, 10000$ s 的一些测量结果. 当温度 $T > 50$ °C 时 $I'(t' = 10000$ s) 已达稳定值, 给出样品的平衡态直流电导率 σ_d . 在 50 °C $\geq T > 20$ °C 温区, 可用外推法估计出样品的平衡态直流电导率, 如图 1 点线所示. 对于更低的温度, 原则上可用类似方法得出直流电导率. 这时, 体系在恒定电压下建立稳定电流的过程更慢, 要选取更大的 τ 值.

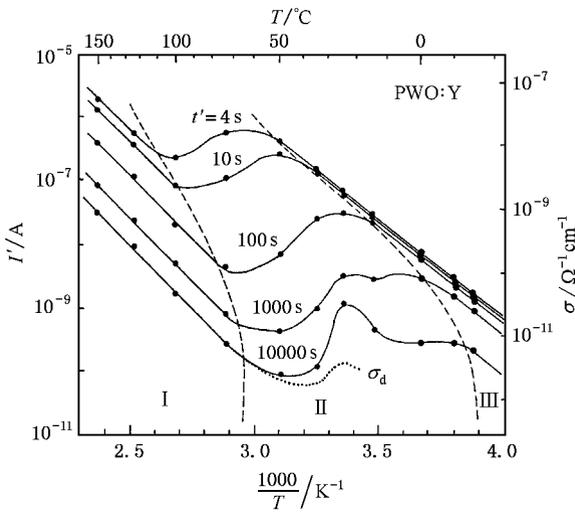


图 1 PWO:Y 晶体的直流电导率

图 1 的等 t' 曲线实验结果明显地可用短划线分成三个区. I 区的测点组成一组平行直线, III 区的测点组成另一组平行直线, II 区的 $I'(t')$ 随温度 T 和时间 t' 的变化显得较为复杂. 离子导电的特征是电导率只能随温度下降而单调减小^[3]. 但 II 区的电导率还出现随降温而增大的部分. 由此可以断言, 尽管公认在更高温度时体系可以出现离子导电, 但在实验温区提供直流电导的载流子不是离子.

3. 极化子导电

如果认为直流电导中的载流子是极化子, 则可

以解释图 1 的结果. 在半导体和绝缘体中的载流子一般都是极化子^[6]. 当体系的电导率不够高时, 若导带底部出现传导电子, 则一个电子的电场不足以被其他传导电子所屏蔽. 这个电场将使晶格发生畸变, 后者产生的位阱反过来作用于电子使其能量降低出现自陷, 电子带着这种畸变运动便成为极化子. 较低温度下, 在导带的下面附近形成极化子能带, 参见图 2(a). 当温度升高至转变点 T_1 , 极化子能带改变为分立的能级, 参见图 2(b), 这时极化子由一个局域能级运动至邻近能级要跨越位垒 W_2 . 极化子能带导电的特点是迁移率随升温而减小. 极化子跨越位垒跳跃导电的特点是迁移率随升温而增大. 故在温度 T_1 上出现迁移率的极小^[6]. 图 1 的 II 区的电导率极小就是极化子能带转变为局域能级的表现, 实验给出的 T_1 约为 40 °C.

掺 Y 的 PWO 中 Y^{+3} 离子占据 Pb^{+2} 位^[4]. 元素 Y 多出的一个价电子形成极化子. 晶体中的杂质 Y^{+3} 比所取代的 Pb^{+2} 多出一个正电荷, 其电场形成深为 W_1 的极化子陷阱能级. 一般地, 极化子处于陷阱能级而不参与导电.

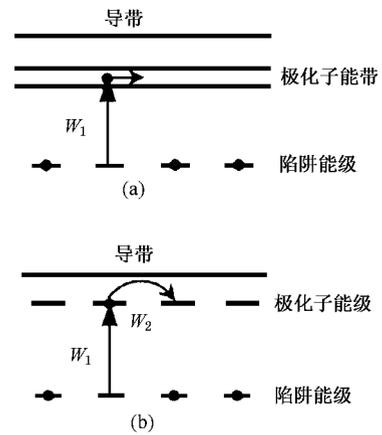


图 2 极化子的两种导电态 (a) 较低温度 (b) 温度升至 T_1 以上

根据图 2(a), 在体系的电导率中含有因子 $\exp(-W_1/kT)$, 其中 k 为玻尔兹曼常数. 将这个因子分出来, 便可将含时间 t' 的电导率写为

$$\alpha(t') = \sigma_a(t') \exp(-W_1/kT), \quad T < T_1. \quad (4)$$

故有

$$\log \alpha(t') = \log \sigma_a(t') - (W_1 \log e) / kT, \quad T < T_1. \quad (5)$$

一般而言, $\sigma_a(t')$ 和温度 T 有关, 这种关系来自迁移率随温度的变化. 但 $\sigma_a(t')$ 随 T 的变化是缓慢的, $\log \sigma_a(t')$ 随 T 的变化更慢. 故在温度比 T_1 低不太

多的温区 (5) 式等号右端第一项可近似地认为与 T 无关. 这时 (5) 式中 $\log \alpha(t')$ 随 $1/T$ 的变化, 如图 1 III 区的一组平行直线. 由直线的斜率可得到 $W_1 = 0.650$ eV. 类似地, 由图 2(b) 可得

$$\log \alpha(t') = \log \sigma_b(t') - [(W_1 + W_2) \log e] / kT, \quad T > T_1. \quad (6)$$

(6) 式解释了图 1 的 I 区得到的一组实验直线. 由这些平行直线的斜率可得 $(W_1 + W_2) = 0.784$ eV, $W_2 = 0.134$ eV.

图 1 的 II 区 $T \approx T_1$, 因为出现迁移率转折, 所以情况比较复杂, 有待进一步研究. 但是, 在不过问 $\sigma_a(t')$ 和 $\sigma_b(t')$ 的情况下就能得出晶体中电子能级结构重要参数 W_1 和 W_2 , 这是上述实验方法的优点.

价带的传导空穴也可组成极化子. 这时, 极化子能带和极化子能级在价带上面附近. 观察掺 Y 的 PWO 室温温差电动势, 发现样品中的载流子荷负电, 故晶体中的极化子应由传导电子组成.

4. 导纳谱

用 HP4192A 阻抗分析仪测量了样品的复导纳

$$Y(f) = \alpha(f) + iB(f), \quad (7)$$

式中 f 为正弦信号的频率. 样品的升温速度约 1 °C/min, 加热至所需温度后恒温约 1 h 再进行不同频率的测量. 在最高温度 160 °C 测量完毕后, 再类似地在降温过程测量一次. 在相同温度相同频率上, 取升、降温测量值的平均. 得到交流电导 G 和电纳 B 的温度谱示于图 3. 在 500 Hz 至 50 kHz 范围内, B 随温度 T 的变化很小, 而 $\log G$ 随 $1/T$ 的变化成一直线. 图 4 示出 B 和 G 的频率谱, 样品的交流电导 G 几乎不随频率而变, $\log B$ 对 $\log f$ 作图的实验点则趋向于与坐标轴成 45° 角的直线. 这表明在不太低的温度和不太低的频率下, B 与 f 成比例.

图 1 的测量表明, 建立平衡的电导率需花很长时间, 故在交流测量中必须定义复电导率

$$\sigma^*(f) = \sigma'(f) - i\sigma''(f), \quad (8)$$

式中 σ' 为其实部, σ'' 为其虚部. 类似地, 在交流测量中复介电常数为

$$\epsilon^*(f)\epsilon_0 = [\epsilon'(f) - i\epsilon''(f)]\epsilon_0. \quad (9)$$

根据定义, 样品的导纳 Y 可写为

$$Y/A = \sigma^*(f) + 2\pi i\epsilon^*(f)\epsilon_0. \quad (10)$$

这里 ϵ_0 为真空的介电常数. 由 (7)–(9) 式得到交流

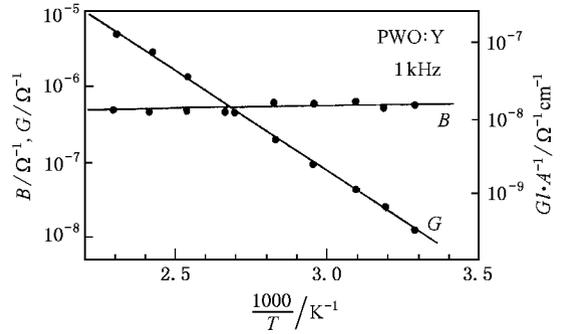


图 3 PWO:Y 晶体导纳的温度谱

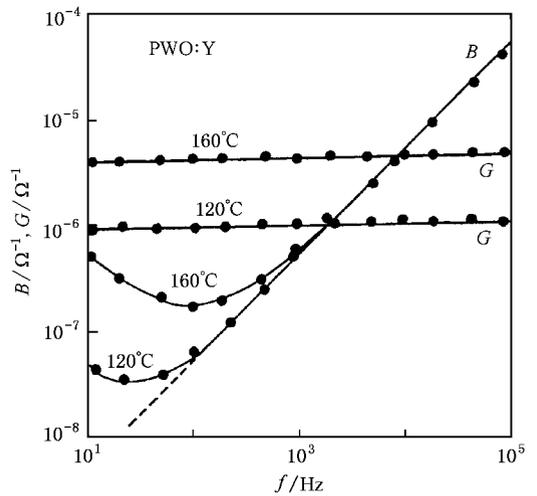


图 4 PWO:Y 晶体导纳的频率谱

电导

$$G = (\sigma' + 2\pi f\epsilon''\epsilon_0)A/l. \quad (11)$$

而交流导纳

$$B = (2\pi f\epsilon'\epsilon_0 - \sigma'')A/l. \quad (12)$$

可见, 只测量 G 和 B 是不能确定 σ' , σ'' , ϵ' , ϵ'' 四个参数的, 因为这四个参数都与频率 f 有关.

常称 $\sigma'(f)$ 为交流电导率. 当 $f \rightarrow 0$ 时, 原则上由 (11) 式的 G 可以得到 $\sigma'(f \rightarrow 0)$, 但它仍只是交流电导率, 而不一定是图 1 测出的直流电导率 σ_d . 图 4 的测量结果表明, 在低于射频范围可足以近似地认为 $\alpha(f) = G$ 与 f 无关. 因此

$$\sigma'(f \rightarrow 0) = Gl/A. \quad (13)$$

图 3 右边标出了直线 G 相应的 $\sigma'(f \rightarrow 0)$ 的标度. 在相同温度下得到的 $\sigma'(f \rightarrow 0)$ 比图 1 的 σ_d 至少大两三个数量级. 由图 3 交流电导率直线的斜率可得激活能 $W = 0.530$ eV, 它不等于以上所述极化子导电的 W_1 , W_2 或 $W_1 + W_2$.

5. 交流电导率

由于 $\sigma'(f \rightarrow 0) \gg \sigma_d$ 极化子导电在 T_1 附近的电导率转折被 σ' 掩盖了, 图 3 直线 G 在 T_1 上没有表现出类似转折. σ' 可解释为 O^{-2} 离子空位的贡献, 它使极化子的贡献可以忽略. 在 PWO 晶体中, $(WO_4)^{-2}$ 四面体中常出现一个 O^{-2} 空位^[1]. 在外电场作用下, 空位可由四面体的某个顶角跳至能量更有利的另一顶角. 但在实验温区, 一个四面体中的 O^{-2} 空位还不能迁移至邻近另一个四面体. 在交变电场作用下, 空位在同一个四面体的两个顶角位置来回跳动将提供交流电导. W 就是这种跳动的激活能.

当温度足够高时, O^{-2} 空位就可以由一个 $(WO_4)^{-2}$ 四面体迁移至邻近四面体, 形成空位在样品内的体积扩散, 并提供真正的离子导电或快离子导电.

下面再来讨论复电导率的虚部 $\sigma''(f)$. 图 4 测量结果表明, 当频率足够高时 B 与 f 成比例. 这可用 (12) 式解释为此时 σ'' 可以略去而 ϵ' 与 f 无关. 相应地, 图 3 中的 B 随 T 几乎不变表明 ϵ^* 的实部 ϵ' 随温度变化很小. 当温度增高时, 图 4 中的 B 更快地离开与 f 成比例的直线, 变得更大. 这表明 (12) 式中的 σ'' 为负值, 且 $-\sigma''$ 随温度升高而增大, 随频率增高而减小. 若 σ'' 为正并足够地大, 则 (12) 式可以使电纳 B 为负值. 在掺杂 $SrTiO_3$ 陶瓷中曾观察到这种情况^[7].

以上根据图 3 和图 4 在 10 Hz 至 100 kHz 范围的测量结果, 利用基本定义的 (11) 和 (12) 式分析得到了此频段的 $\sigma'(f)$ 和 $\epsilon'(f)$ 几乎不随 f 变化. 但 $\sigma''(f)$ 和 $\epsilon''(f)$ 只能被略去, 不能完全确定复 $\sigma^*(f)$ 和复 $\epsilon^*(f)$. 在离子导电和快离子导电问题中, 习惯上, 侧重讨论 $\sigma'(f)$ 而略去 $\sigma''(f)$ ^[3]. 但在介电测量中 $\epsilon'(f)$ 和 $\epsilon''(f)$ 都要同时讨论. 尽管经常出现 $\epsilon'' < \sigma'/10$ 或相对更小的 ϵ'' , 其中含有的信息也是很重要的. 其实, 在比图 4 更低的 0.1 Hz 至 10^{-6} Hz 频段, 图 1 表明 $\sigma'(f)$ 将有进一步减小. 对于真正的离子或快离子导电, 难以在直流或太低的频率下定义复 $\sigma^*(f)$, 因为此时样品体内将出现物质交换. 这涉及电化学问题, 而且还和样品形状尺寸、电极性质有关. 在用阻抗分析仪测量 $\epsilon^*(f)$ 时, 假设了

$$\sigma^*(f) \equiv 0. \quad (14)$$

从而由 (11) 和 (12) 式给出了样品的电容 C 和损耗

角正切 $\tan \delta$,

$$C = B/2\pi f, \quad (15)$$

$$\tan \delta = G/B.$$

对于电子导电的一般情况, 则假设了 $\sigma^*(f) = \sigma_d$ 为实的并与 f 无关的常数, 这时

$$\epsilon' \tan \delta = \epsilon'' + \sigma_d/2\pi f \epsilon_0. \quad (16)$$

在介电测量中常视 (16) 式的等号右端为 ϵ^* 的等效虚部, 即将 σ_d 引起的损耗合并于新定义的等效 ϵ'' . 若 $\sigma_d > 0$, 则当 f 足够小时将引起等效 ϵ'' 向无限大发散.

6. 讨 论

在室温至 160 °C 范围内测量了 PWO :Y 晶体的直流电导率, 发现电导率在 40 °C 附近出现极小值的转折, 证明在测量温区 PWO :Y 晶体中的载流子为极化子. 电导率极小是极化子由能带导电到跳跃导电转变引起的.

在此温区的交流导纳分析给出的交流电导率比直流电导率大三个数量级, 说明此时的交流电导率主要是复介电常数的贡献. 传统上, 将外电场引起的体系中电荷偏离平衡位置的位移称为介电效应, 除去外电场后电荷将回到原来平衡位置. 而外电场引起电荷在体系中的迁移为电导效应, 除去外场后流过的电流不会倒流回去. 在掺杂 PWO 中出现了居间的新情况. 外电场使 $(WO_4)^{-2}$ 四面体的一个 O^{-2} 空位从一个顶角跳至另一顶角, 而这两个顶角都可以是空位的平衡位置. 除去外场后空位不一定能回到原来位置, 但这个空位相应的电荷又不能从一个 $(WO_4)^{-2}$ 四面体跳到近邻其它四面体作贯穿晶体体积的迁移. 这是一个有趣的新问题, 涉及复 ϵ^* 和复 σ^* 同时不可忽略地出现于同一体系. 当两者均随频率而变时, 从交流测量只能得到样品的总的导纳谱, 而不能将其中的电导谱和介电谱分开. 这时, 只作导纳的频域测量不足以说明有关机理, 还要进行含时间的直流测量. 图 1 得到的 $\alpha(t')$ 随时间 t' 增大而减小的过程, 就是晶体中各 $(WO_4)^{-2}$ 四面体中可能出现的 O^{-2} 空位跳至新平衡位置的过程. 全部空位都跳到了能量较低的位置后, $\alpha(t')$ 便趋向于直流 σ_d . 这是十分缓慢的过程, $T > 50$ °C 时要花上万秒; $T \leq 50$ °C 时须花更长的时间. 常用的 HP4192A 阻抗分析仪的低频限为 5 Hz, 不能觉察到这个过程对频域测量的影响. 但 $\alpha(t')$ 的测量可以说明这一过程. 更详细的信息可望通过分析 $\alpha(t')$ 随时间变化的规律得到.

根据样品在 γ 辐照后的热释光,分析可得图 2 (b)中陷阱能级距导带底部 0.97 eV,故极化子能级与导带底部相距约 0.32 eV,此值比 W_2 大.当温度升高出现离子或快离子导电时,热运动足以使导电离子在晶体内各处跳跃式地作扩散运动.这种运动破坏了能带结构,使只占小部分的电子导电失去意义而只需考虑离子导电.在更高温度上出现快离子

导电时,样品的电导率增大,使得难以在其中建立电场以产生介电效应.这时,复 ϵ^* 失去意义而只需考虑复 σ^* .

感谢中国科学院上海硅酸盐研究所冯锡淇教授提供本实验所用的晶体.

- [1] Groenink J A , Binsma H 1979 *J. Solid State Chemistry* **29** 227
 [2] Takai S , Sugiura K , Esaka T 1999 *Mater. Res. Bull.* **34** 193
 [3] Solamon M B 1979 *Physics of Superionic Conductors* (New York : Springer)
 [4] Feng X Q , Lin Q S , Man Z Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 315 (in Chinese) 冯锡淇、林奇生、 振勇等 2002 物理学报 **51** 315]
 [5] Han B G , Feng X Q , Hu G Q *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2831
 [6] Li Z Z 1985 *Solid State Theory* (Beijing : Higher Education Press) (in Chinese) 李正中 1985 固体理论 (北京 : 高等教育出版社)]
 [7] Fan Y C , Li J D , Fu D S 1995 *Scientium Naturalium Universitatis Sunyatseni* **34** (3) 31 (in Chinese) 范仰才、李景德、符德胜 1995 中山大学学报 **34** (3) 31]

Polaron and admittance spectroscopy of yttrium-doped lead tungstate single crystal *

Shen Han¹⁾ Xu Hua²⁾ Chen Min¹⁾ Li Jing-De¹⁾

¹⁾ Department of Physics , Zhongshan University , Guangzhou 510275 , China)

²⁾ Department of Physics , Jiangxi Yichun College , Yichun 336000 , China)

(Received 12 March 2003 ; revised manuscript received 21 April 2003)

Abstract

Both DC and AC conductance of Y-doped PbWO₄ single crystal have been studied over a temperature range from ambient temperature to 160 °C . Results of DC conductivity indicate that the carriers in PbWO₄ in such a temperature range are polarons other than ions , for a transition of polarons from energy band conduction to hopping conduction which characterized by a minimum of conductivity has been observed. AC conductivity obtained from admittance analysis is almost 3-orders higher than that of DC analysis , it ought to be mainly ascribed to the effect of dielectric. If conductivity and dielectric constant of a given system change together with frequency , AC measurement can only yield a total admittance spectrum , but is unable to separate conductivity spectrum from dielectric spectrum.

Keywords : PbWO₄ single crystal , conductance spectroscopy , dielectric spectroscopy , admittance spectroscopy , polaron

PACC : 6150 , 7220J

* Project supported by the Guangdong Provincial Key Research Project of Science and Technology , China (Grant No. C11102).