

α -LiIO₃ 的导电和介电特性的理论分析*

李 铁 城 许 政 一

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文考虑到 α -LiIO₃ 电导的强烈各向异性^[1], 利用一维 Debye-Hückel 方程和泊松方程, 导出了表观直流电导率, 解释了文献 [1] 中有关 α -LiIO₃ 的各种静态电导特性. 推导中假设晶体界面处的电流由速率过程决定, 并考虑了晶体两端的不对称性(电极性). 并援引文献 [2] 中有关动态介电常数的结果, 部分解释了文献 [1] 中有关 α -LiIO₃ 在加直流偏压场和不加偏压场的介电行为. 文中指出, 文献 [3] 中提到的联结 α -LiIO₃ 晶体两极性面观察到持续不变的微弱电流, 以及我们实验室观察到成极的铁电晶体铌酸锶钡也有同样现象, 均来源于晶体极性电动势. 这一电动势与晶体的自发极化 P_s 同时存在.

一、实验结果概况

α -LiIO₃ 是 C_6^2 对称的电极性晶体. 它的电导具有强烈的各向异性, c 向电导比 a 向大五个量级以上. 实验证实 c 向为离子电导^[1]. 它以其在静电场作用下的一系列特殊性质^[4,5]而引人注目. 它的导电和介电性质也颇具特色^[1,3,10]. 在文献 [1] 中, 对 α -LiIO₃ 的静态电导特性及在直流偏压场作用下的动态介电性质作了多方面的研究. 为了便于理论分析, 将其主要结果概括如下:

1. c 向表观直流电导率 σ_c 与外加电场的方向有关. 在晶体的正极性面上加正电压, 称为对晶体加同号电压, 其 σ_c 记为 σ_{c+} ; 在晶体的正极性面上加负电压, 称为对晶体加异号电压, 其 σ_c 记为 σ_{c-} . 一般情况, 均有 $\sigma_{c+} \neq \sigma_{c-}$. 在外加电压低时, 两者差别不大; 当电压较高时, $\sigma_{c+} > \sigma_{c-}$.

2. c 向直流电导不满足欧姆定律. 在低电压下, $\sigma_{c\pm}$ 均随外加电压的增加迅速上升, 而在某一电压(对外加同号和异号电压的情形分别表示为 V_{c+} 和 V_{c-} , 两者略有差别. 例如对一 3 毫米厚的样品, 在 18°C 时, $V_{c+} = 15$ 伏, $V_{c-} = 11$ 伏)达极大, 随后 $\sigma_{c\pm}$ 随着外加电压 V_c 的升高而与 V_c^{-1} 成线性关系. 对于加同号和异号电压情形, $\sigma_{c\pm}$ 对 V_c^{-1} 的斜率不同, 且此斜率随温度增加而增大. 因此在较高外加电压下, σ_{c+}/σ_{c-} 为一个与电压无关且不等于 1 的常数(参阅文献 [1] 中图 7).

3. c 向表观介电常数与所加直流偏压是同号还是异号有关. 一般说来, 在外加偏压较低时, 加同号偏压的介电常数 ϵ'_{c+} 和加异号偏压的介电常数 ϵ'_{c-} 相近. 偏压增大时, 两者

* 1976 年 12 月 29 日收到.

1) 关于文献 [3] 中的现象将在文献 [6] 中讨论.

相差增大,且 $\epsilon'_{c+} > \epsilon'_{c-}$.

4. 在外加偏压较低时, $\epsilon'_{c\pm}$ 均随外加偏压的增加而上升. 在偏压接近 $V_{i\pm}$ 时, $\epsilon'_{c\pm}$ 达极大. 而后随偏压的继续增加而略有下降,最后趋于稳定值. 对于 $\epsilon'_{c-}(V)$, 极大峰不明显(参阅文献[1]中图2).

5. $\epsilon'_{c\pm}$ 随温度急剧变化. 当温度由 32°C 降至 15°C 时, $\epsilon'_{c\pm}$ 降低一个量级以上. 且偏压增加至 900 伏仍未达到饱和.

6. 不加偏压时的 c 向表观介电常数 ϵ'_c 的倒数与样品在 c 向的厚度 L 的倒数成线性关系(参阅文献[1]中图3).

7. 不同样品测量结果定性上一致,定量上不同,数值可相差数倍之多.

二、理论分析

目前从实验上只知道 α -LiIO₃ 在 c 向是离子导电,但对于其电导究竟是夫伦克耳(Frenkel)缺陷,还是肖脱基(Schottky)缺陷,或者是杂质造成的空位起主要作用,并不清楚. 实验测得的电导率激活能为 0.6 电子伏左右. 通常载流子的形成能总大于载流子迁移率的激活能^[7,8]. 静电场引起的中子衍射强度增强有低温冻结现象^[3],这种冻结显然和载流子数的冻结有关. 载流子数在低温冻结,意味着这时迁移率太小,载流子穿过位垒复合很困难. 因为迁移率

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_\mu/KT).$$

设温度为迁移率激活能 E_μ 的十分之一时 ($KT = \frac{E_\mu}{10}$) 发生冻结,根据冻结温度为 180K,

算得 $E_\mu \sim 0.15$ 电子伏. 所以测得的电导率激活能主要是载流子形成能.

因此,电导主要由肖脱基缺陷贡献这一可能性可以排除. 因为在一般晶体中,肖脱基缺陷具有较大的形成能. 例如,在卤化碱晶体中肖脱基缺陷的形成能均大于 2 电子伏^[8]. 而 α -LiIO₃ 中由热扰动形成 IO₃ 的空位更加困难,其所需能量应该更大.

我们的 α -LiIO₃ 中含有 10^{-5} 的 Cr^{3+} 和 $\text{Mg}^{2+1)}$, 它们的离子半径与 Li^+ 相近,能够取代 Li^+ 而位于 Li^+ 格位上^[9]. 因此伴随这些杂质离子的出现,在晶体中产生 Li^+ 空位. 这些空位大多数受杂质离子束缚而形成杂质空位对,少量由于热扰动脱离束缚而能参与电导. 假如在 α -LiIO₃ 中这些空位对电导起主要作用,则这时的载流子形成能应该是空位脱离杂质束缚所需能量. 设 N 为杂质数密度,则能脱离杂质束缚而参与电导的空位数密度为 $N \exp(-E_M/KT)$, E_M 为载流子形成能,它约为 0.5 电子伏量级. 而 $N = 10^{-5}N_0$, N_0 为 α -LiIO₃ 中 Li^+ 的数密度,它为 1.5×10^{22} 厘米⁻³. 由此算得室温下的载流子浓度是 10^9 厘米⁻³. 即使在不考虑扩散作用的情况下(考虑扩散作用后,要求迁移项更大),取 α -LiIO₃ 最小的 c 向电导率 $\sigma_c \sim 1.7 \times 10^{-9}$ 欧⁻¹厘米⁻¹,由 $en\mu = \sigma_c$ 得到 $\mu = 1$ 厘米²伏⁻¹秒⁻¹. 与其它材料相比较,150°C 时 LiI 中 Li 的迁移率为 2×10^{-5} 厘米²伏⁻¹秒⁻¹,已知 Ag 在 AgCl 中的迁移率较大,150°C 时,为 2×10^{-3} 厘米²伏⁻¹秒⁻¹^[7]. 假如 α -LiIO₃ 中 Li 离子的迁移

1) 根据黄槐成同志作的质谱分析.

率真如以上所估出的值,它意味着若加每厘米 1 伏的电场, Li^+ 在晶体中将以每秒 1 厘米的速度迁移,这是难以置信的.

另一种可能性是,在晶体生长过程中,长入了一定量的肖脱基缺陷,它们对 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的电导出主要贡献. 这时缺陷总数不随温度改变,所以载流子的形成能,就是使阳离子空位脱离阴离子空位束缚而能参与导电所需的能量,若取室温时的 Li^+ 空位迁移率和 150°C 时的 AgCl 中的 Ag 的迁移率同一数量级,则类似于上面有关伴随杂质的 Li^+ 空位的讨论,要求长入晶体的肖脱基缺陷相对浓度为 1%,这也是不可能的.

所以对 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 电导出主要贡献的似乎应该是夫伦克耳缺陷. 根据晶体结构和离子半径分析, $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中 Li^+ 的间隙位置该是最近邻的两个碘原子和四个氧原子围成的空格位 (C_6^+ 群中的 $x = y = 1/2$, z 的 $6c$ 空位), 每个单胞中有六个间隙位置. 但是在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中究竟间隙离子导电还是空位导电,或者两者均参与导电,目前尚不能判断.

因此,我们考虑一般情况. 假设有带正负电荷 e 的两种载流子参与导电. 描述其导电性质的 Debye-Hückel 方程和泊松方程为

$$\partial n / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_n = 0, \quad \partial p / \partial t + \nabla \cdot \mathbf{j}_p = 0; \quad (1)$$

$$\mathbf{j}_n = -\mu_n n \mathbf{E} - D_n \nabla n, \quad \mathbf{j}_p = \mu_p p \mathbf{E} - D_p \nabla p; \quad (2)$$

$$\nabla^2 \varphi = -\nabla \cdot \mathbf{E} = -\frac{4\pi e}{\epsilon} (p - n), \quad (3)$$

其中 p, n 分别为带正、负电荷的载流子浓度, $\mathbf{j}_p, \mathbf{j}_n$ 分别为两种载流子的数密度流矢量, μ_p, μ_n 和 D_p, D_n 分别为两种载流子的迁移率与扩散系数. 在 (3) 式中,由于离子迁移的后果已包含在电荷密度中,故其中的介电常数 ϵ 为离子迁移截止频率介电常数^[6].

由于 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 具有高度各向异性的电导,故可以作为一维导电体处理,各量均只和 c 向的空间坐标 z 有关. 我们限于讨论稳定态,

$$\partial n / \partial t = 0, \quad \partial p / \partial t = 0. \quad (4)$$

其积分为

$$j_n = -\mu_n E n - D_n \frac{dn}{dz} = \text{常数}, \quad (5)$$

$$j_p = \mu_p E p - D_p \frac{dp}{dz} = \text{常数}, \quad (6)$$

电流密度

$$J = e(j_p - j_n) = \text{常数}. \quad (7)$$

c 向表观电导率

$$\sigma_c = JL/V_c. \quad (8)$$

泊松方程为

$$dE/dz = \frac{4\pi e}{\epsilon} (p - n). \quad (9)$$

对于离子电导晶体,由于带正、负电荷的载流子在表面的势能不同,即使不外加电压,在晶体表面层仍存在一定电势差^[10]. 对于非极性晶体,由于晶体两端表面完全对称,它们是等电位的. 对于电极性晶体 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 不再存在 $\pm c$ 向对称性,故在垂直 c 轴的两表面间存在一定电势差,李荫远同志首次指出这一事实¹⁾,并且把这种电势差称为晶体极性电

1) 内部讨论.

动势(应译为 Crystalline polarity EMF), 凡具有自发极化的晶体均应有之, 以下用 V_p 表示. 文献[3]发现把 α -LiIO₃ 的两相同金属电极联结起来, 有 10^{-11} 安量级的电流持续通过, 但并未指出其来源. 这一现象应该就是这里提出的晶体极性电动势的表现¹⁾. 需要说明的是, 电极性晶体在表面吸附有很多电荷, 因此情况很复杂, 不一定能由实验直接测得 V_p 的值. 根据晶体中点缺陷形成能和晶体与金属电极间的接触电势差的知识估计, V_p 该是伏量级大小.

考虑了自发极化电动势后, 得到条件

$$\int_0^L E dz = V_c + V_p \quad [\varphi(0) = \varphi(L) + V_c + V_p]. \quad (10)$$

设边界处电流由速率过程决定^[11], 所以

$$\begin{aligned} J_p &= p\xi_0[\bar{p}_0 - p(0)] = p\xi_L[p(L) - \bar{p}_L] = ej_p, \\ J_n &= n\xi_0[n(0) - \bar{n}_0] = n\xi_L[\bar{n}_L - n(L)] = -ej_n, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 J_p, J_n 分别为两种载流子贡献的电流密度, $\bar{p}_0, \bar{p}_L$ 分别为 $V_c = 0$ 时 $z = 0, L$ 处的 p 值, $p\xi_0, p\xi_L$ 分别为 $z = 0, L$ 处带正电荷的载流子的速率过程的比例系数. $\bar{n}_0, \bar{n}_L, n\xi_0, n\xi_L$ 的意义类似.

从(5), (6)式和(9)——(11)式可以推导出一个包含未知量 E 和 j_n, j_p 的非线性微分代数方程组(见附录一), 但严格求解很困难. 我们从另一个途径来求其电导率.

因为 J 是常数, 所以由(5)——(7)式得到

$$\begin{aligned} J &= \frac{1}{L} \int_0^L J dz = \frac{e}{L} \left\{ \mu_p \int_0^L p(z) E(z) dz + \mu_n \int_0^L n(z) E(z) dz \right. \\ &\quad \left. + D_n [n(L) - n(0)] - D_p [p(L) - p(0)] \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

当 $z = 0$ 处为高电位, $z = L$ 处为低电位时, $n(0) \gg n(L), p(L) \gg p(0)$, 所以 $p\xi_0 \gg p\xi_L, n\xi_L \gg n\xi_0$. 从(11)式求出以电流密度表示的 $n(0), n(L), p(0)$ 和 $p(L)$, 代入(12)式, 得到一个电流密度方程. 为计算简单起见, 假设 $\frac{\mu_p}{p\xi_L} = \frac{\mu_n}{n\xi_0} = r$, 略去小项 $p\xi_0^{-1}$ 和 $n\xi_0^{-1}$, 并利用爱因斯坦关系 $eD_i = \mu_i KT, i = p, n$, 解得

$$\begin{aligned} J &= \left(1 + \frac{KT}{L} r\right)^{-1} L^{-1} \left\{ \frac{e}{2} (\mu_p + \mu_n) \int_0^L [p(z) + n(z)] E(z) dz \right. \\ &\quad \left. + \frac{e}{2} (\mu_p - \mu_n) \int_0^L [p(z) - n(z)] E(z) dz \right. \\ &\quad \left. - KT [\mu_p (\bar{p}_L - \bar{p}_0) + \mu_n (\bar{n}_0 - \bar{n}_L)] \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

上式第二个积分利用(9)式很容易算出, 而第一个积分在完全堵塞条件下已由文献[2]近似求出. 电流较小时, 载流子空间分布的定性上的特征(即载流子集中于一个表面附近, 其余部分相对来说变化平缓)仍保持, 因此仍可利用文献[2]中关于此积分的结果. 将(13)

1) 朱镛和张道范两同志重复过文献[3]的实验, 观察到同样现象. 并且观察到, 对于成极的 (poled) 铁电晶体如 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}(\text{NbO}_3)_2$ 在不加外电压时, 将制备在垂直极化方向的两表面上的相同金属电极联结, 也有微弱电流通过. 故晶体极性电动势是一个对于一切极性类的晶体都具有的属性, 这一概念有着普遍的意义.

式算出的结果代入(8)式,得到 c 向表观电导率

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{KT}{L} r\right)^{-1} \left\{ \sigma_b \left(1 + \frac{V_p}{V_c}\right) + \frac{e}{8\pi V_c} [\mu_p E^2(L) + \mu_n E^2(0)] - \frac{KT}{V_c} [\mu_n (\bar{n}_0 - \bar{n}_L) + \mu_p (\bar{p}_L - \bar{p}_0)] \right\}, \quad (14)$$

$$\sigma_b = e c_L (\mu_p + \mu_n), \quad (15)$$

其中 σ_b 为体电导率, c_L 为带正或负电的载流子的平均浓度.

在电流较小的情况下,晶体中电场近似集中在边界处 Debye 长度 $L_D = \left(\frac{KT\epsilon}{8\pi e^2 c_L}\right)^{1/2}$ 内,所以若取 $E(L) \sim E(0) \sim \frac{V_c}{2L_D}$, 则(14)式中第一项对第二项之比为

$$\frac{2\sigma_b \cdot 8\pi V_c}{2e\mu_p E^2(L)} \sim \frac{32\pi c_L e L_D^2}{e V_c} = \frac{4KT}{e V_c} \sim \frac{1}{10}.$$

(14) 式中第三项对第二项之比为

$$\begin{aligned} \frac{8\pi KT [(\bar{p}_L - \bar{n}_L) - (\bar{p}_0 - \bar{n}_0)]}{2e E^2(L)} &= \frac{16\pi KT \epsilon \left(\frac{dE}{dz}\right)_{V_c=0} \Big|_0^L \cdot \frac{1}{4\pi e}}{e \frac{V_c^2}{L_D^2}} \\ &\sim \frac{4KT \left(\frac{\Delta V_L}{L_D^2} - \frac{\Delta V_0}{L_D^2}\right)}{e \frac{V_c^2}{L^2}} = \frac{4KT}{e V_c} \frac{V_p}{V_c} < \frac{1}{10}, \end{aligned}$$

其中 $\Delta V_0, \Delta V_L$ 分别为 $V_c = 0$ 时 $z = 0, L$ 处表面层电势差. 以上估计中均取 $V_c \sim V_p \sim 1$ 伏, $T = 300\text{K}$. 所以(14)式只需保留第二项,有

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{KT}{L} r\right)^{-1} \frac{e}{8\pi V_c} [\mu_p E^2(L) + \mu_n E^2(0)]. \quad (16)$$

对于只有一种载流子的情形,可以得到类似公式,参看附录二.

在文献[2]中,已经给出有外加直流偏压时的动态表观介电常数公式. 将它用于 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 当偏压加于 c 向,其 c 向动态介电常数为

$$\epsilon'_c(\omega) = e + \eta_1/(1 + \omega^2 \tau_1^2) + \eta_2/(1 + \omega^2 \tau_2^2), \quad (17)$$

$$\eta_1 = \frac{L\epsilon e |E_0(0)|}{2KT}, \quad \eta_2 = \frac{L\epsilon e |E_0(L)|}{2KT}, \quad (18)$$

其中 $E_0(z)$ 表示直流偏压在 z 处产生的电场, τ_1, τ_2 表示晶体两端的不同的弛豫时间.

1. 由于晶体两端的不对称性,因而载流子在两端的化学势不同,并且存在晶体极性电动势,从而使得(16)式的 $r, E(L)$ 和 $E(0)$ 均与外加电压的方式是同号还是异号有关. 显然 $\sigma_{c+} \neq \sigma_{c-}$. 这就解释了第一节中的第一点.

2. 不管对于加同号或异号电压,晶体中电场集中在边界层. 所以当外加电压增加时, $E_{\pm}(L)$ 和 $E_{\pm}(0)$ 均增加. 在(16)式中外加电压以一次方形式出现于分母上,而电场以平方形式出现于分子上,故 $\sigma_{c\pm}$ 随着外加电压的增加而增加.

晶体边界电场应存在饱和值. 因为加同样数值的同号或异号电压时,边界电场的值

不同,加之晶体在 c 向的不对称性也可能引起加同号或异号电压时的饱和场强不同,所以开始使边界场达到饱和的电压值也因加电压的方式不同而不同,分别为 V_{c+} 和 V_{c-} . 当 $V_c > V_{c\pm}$ 时,边界电场仍取饱和值 $E_{c\pm}(L)$ 和 $E_{c\pm}(0)$, 所以

$$\frac{1}{\sigma_{c\pm}} = \left(1 + \frac{KT}{L} r_{\pm}\right) \frac{8\pi V_c}{\epsilon[\mu_p E_{c\pm}^2(L) + \mu_n E_{c\pm}^2(0)]}, \quad (19)$$

即不管加同号电压还是加异号电压,当电压超过饱和值后, c 向表观电阻率与外加电压值成正比.

因为

$$n_i \propto \exp(-W_i/KT), \quad \mu_i \propto \exp(-E_{\mu i}/KT), \quad i = n, p,$$

当温度升高时,由(19)式知,不论其第一个括号中的 1 或是 $\frac{KT}{L} r_{\pm}$ 项起主要作用, $\frac{1}{\sigma_{c\pm}}$ 随 V_c 线性增大的斜率总是减小. 这就解释了第一节中的第二点.

3. 由(17), (18)式可知,由于 $E_0(0)$ 和 $E_0(L)$ 依赖于加偏压的方式为同号还是异号电压,所以 c 向表观介电常数的值依赖于加偏压的方式. 一般说来 $\epsilon'_{c+} \neq \epsilon'_{c-}$, 其中 ϵ'_{c+} 和 ϵ'_{c-} 分别表示加同号偏压和异号偏压时的 c 向表观介电常数.

4. 由(17)和(18)式知,当外加电压增加时,不管加同号还是异号偏压, c 向表观介电常数均由于边界场强的增加而增加.

当 $V_c \geq V_{c\pm}$ 时, $\epsilon'_{c\pm}(\omega)$ 也由于边界电场饱和而达到饱和. 故 c 向表观介电常数开始饱和与电阻率开始随外电压线性增加应发生在同样电压 $V_{c\pm}$ 处. 这些都与第一节的第四点一致. 但(17)和(18)式不能解释 c 向表观介电常数在 $V_c = V_{c\pm}$ 处达极大,然后才随偏压的增加而下降,最后趋于“饱和”.

5. 载流子浓度随温度的变化是非常显著的. 当温度由 32°C 降至 15°C 时,平均载流子浓度减小了四倍. 因此当温度降低时,边界场数值也应减小, $\epsilon'_{c\pm}$ 也相应减小,使介电常数达到饱和的电压值相应增大. 但(17), (18)式似乎还不足以解释 $\epsilon'_{c\pm}$ 何以降低如此之多,以及偏压达 900 伏时 $\epsilon'_{c\pm}$ 仍未达到饱和值.

6. 在(17)式中略去 ϵ 项,并取 $V_c = 0$, 则得到 $\frac{1}{\epsilon'_c}$ 与 $\frac{1}{L}$ 成线性关系,这与第一节第六点相符. 由(17)式得到的 $\frac{1}{\epsilon'_c}$ 对 $\frac{1}{L}$ 的直线过原点,但实验曲线是不通过原点的.

7. 对于 α -LiIO₃ 的不同样品,测得的结果定量上不同,其主要原因是杂质起作用. 不同样品的杂质含量不同,所以实验结果有差异. 杂质影响电学性质主要通过两个可能的途径. 一是伴随杂质产生的空位由于热激发而不受杂质束缚而参与导电,前面已经指出,它不是主要导电机理. 二是晶体中的杂质不易迁移,因此在 Li 格位上或在间隙位上的杂质对 Li⁺ 的迁移是个障碍. 由于 α -LiIO₃ 的电导各向异性很大,离子不易绕过此障碍,因此这种堵塞的影响对于近于一维离子电导的 α -LiIO₃ 特别大.

综上所述,我们导出的 c 向表观电导率(16)式定性解释了文献[1]中有关 α -LiIO₃ c 向电导诸特性. 这表明我们计算中用到的两个基本假设: 一维电导和极性晶体引起的不对称性都比较符合 α -LiIO₃ 的实际情况.

通常根据 Debye-Hückel 方程算出的电场和载流子数分布在边界总是很陡的,和实际

晶体差得很远^[12]. 而 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 很容易达到边界场强饱和, 说明在 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 中, 边界处电场和载流子数分布确实比较陡.

我们引用了文献 [2] 中加偏压下的表观介电常数公式, 部分地解释了文献 [1] 中有关 $\alpha\text{-LiIO}_3$ c 向表观介电常数的实验结果, 但部分与实验结果矛盾. 原因很简单, 因为文献 [2] 在导出表观介电常数公式时作了一些近似^[13]. 其中的一些近似对 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 尤其显得不合适, 主要是: (1) 文献 [2] 考虑的是对称晶体, 假设外加电压相等地分布于晶体左右两半. 我们用以讨论 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 时, 利用其最后结果依赖于边界电场, 人为地引入了加同号电压和加异号电压不同的结果, 这样显然不能正确反映 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的电极性. (2) 推导中假设晶体两端有两个弛豫时间, 但实际上 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的弛豫行为不能用有限个指数衰减项的和来描述, 而是按时间的幂次衰减^[6].

附 录 一

对于有两种载流子参与导电情形, 由 $\frac{1}{\mu_n} \times (5) + \frac{1}{\mu_p} \times (6)$, 得到

$$\frac{d(p+n)}{dz} - \frac{e}{4\pi KT} E \frac{dE}{dz} = -\frac{e}{KT} \left(\frac{j_p}{\mu_p} - \frac{j_n}{\mu_n} \right), \quad (A1)$$

由 $\frac{1}{\mu_n} \times (5) - \frac{1}{\mu_p} \times (6)$, 得到

$$(p+n) = \frac{eKT}{4\pi e^2} \frac{1}{E} \frac{d^2 E}{dz^2} + \left(\frac{j_p}{\mu_p} - \frac{j_n}{\mu_n} \right) \frac{1}{E}, \quad (A2)$$

将 (A2) 式代入 (A1) 式, 整理后得到微分方程

$$\begin{aligned} \frac{d^3 E}{dz^3} - \frac{1}{E} \frac{d^2 E}{dz^2} \frac{dE}{dz} - \frac{4\pi e^2}{eKT} \left(\frac{j_p}{\mu_p} - \frac{j_n}{\mu_n} \right) \frac{1}{E} \frac{dE}{dz} \\ - \left(\frac{e}{KT} \right)^2 E^2 \frac{dE}{dz} + \frac{4\pi e^3}{e(KT)^2} \left(\frac{j_p}{\mu_p} + \frac{j_n}{\mu_n} \right) E = 0. \end{aligned} \quad (A3)$$

由泊松方程 (9) 和速率方程 (11) 得到边条件

$$\left. \frac{dE}{dz} \right|_0 = \frac{4\pi e}{e} [p(0) - n(0)] = -\frac{4\pi e}{e} \left[\frac{ej_p}{p\xi_0} - \frac{ej_n}{n\xi_0} - \bar{p}_0 + \bar{n}_0 \right], \quad (A4)$$

$$\left. \frac{dE}{dz} \right|_L = \frac{4\pi e}{e} [p(L) - p(0)] = \frac{4\pi e}{e} \left[\frac{ej_p}{p\xi_L} - \frac{ej_n}{n\xi_L} + \bar{p}_L - \bar{n}_L \right]. \quad (A5)$$

将泊松方程对 z 微商, 并利用 (5) 和 (6) 式, 得边条件

$$\left. \frac{d^2 E}{dz^2} \right|_0 - \frac{4\pi e^2}{eKT} \left(-\frac{ej_p}{p\xi_0} - \frac{ej_n}{n\xi_0} + \bar{p}_0 + \bar{n}_0 \right) E(0) = \frac{4\pi e^2}{eKT} \left(-\frac{j_p}{\mu_p} + \frac{j_n}{\mu_n} \right), \quad (A6)$$

$$\left. \frac{d^2 E}{dz^2} \right|_L - \frac{4\pi e^2}{eKT} \left(\frac{ej_p}{p\xi_L} + \frac{ej_n}{n\xi_L} + \bar{p}_L + \bar{n}_L \right) E(L) = \frac{4\pi e^2}{eKT} \left(-\frac{j_p}{\mu_p} + \frac{j_n}{\mu_n} \right). \quad (A7)$$

方程组 (A3)–(A7) 和 (10) 式组成一组描写两种载流子导电的代数微分方程组, 其中 E , j_p 和 j_n 是未知量.

对于只有一种载流子参与导电的情形, 由 (A11) 式得到

$$p = \frac{e}{4\pi e} \frac{dE}{dz} + \bar{p},$$

代入 (6) 式, 整理后得

$$\frac{d^2 E}{dz^2} - \frac{e}{KT} E \frac{dE}{dz} - \frac{4\pi e^2 \bar{p}}{eKT} E + \frac{4\pi e^2}{eKT} \frac{j_p}{\mu_p} = 0. \quad (A8)$$

由泊松方程 (9) 和速率方程 (11) 得到边条件

$$\left. \frac{dE}{dz} \right|_0 = \frac{4\pi e}{e} \left[-\frac{ej_p}{p\xi_0} + \bar{p}_0 - \bar{p} \right], \quad (A9)$$

$$\left. \frac{dE}{dz} \right|_L = \frac{4\pi e}{e} \left[\frac{ej_p}{p\xi_L} + \bar{p}_L - \bar{p} \right]. \quad (A10)$$

方程组 (A8)–(A10) 和 (10) 式组成描述只有一种载流子导电的代数微分方程组, 其中 E , j_p 是未知量.

作变换

$$\varepsilon = E/\bar{E}, \quad \xi = z/L_D', \quad b = j_p/(\bar{p}\mu_p), \\ R = \left(\frac{e\bar{E}^2}{8\pi\bar{p}KT} \right)^{1/2}, \quad \bar{E} = (V_c + V_p)/L, \quad L_D' = \left(\frac{eKT}{8\pi e^2\bar{p}} \right)^{1/2},$$

则 (A8)–(A10) 式和 (10) 式分别化为

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\xi^2} - \frac{1}{2}\varepsilon \left(1 + R \frac{d\varepsilon}{d\xi} \right) + \frac{1}{2}b = 0, \\ \frac{d\varepsilon}{d\xi} \Big|_0 = \frac{4\pi eLL_D'}{e(V_c + V_p)} \left[-\frac{e\bar{p}\mu_p}{p\xi_0} b + \bar{p}_0 - \bar{p} \right], \\ \frac{d\varepsilon}{d\xi} \Big|_L = \frac{4\pi eLL_D'}{e(V_c + V_p)} \left[\frac{e\bar{p}\mu_p}{p\xi_L} b + \bar{p}_L - \bar{p} \right], \\ \int_0^{L/L_D'} \varepsilon d\xi = L/L_D',$$

其中 ε 和 b 为未知量。

附 录 二

对于只有一种载流子参与导电情形,泊松方程为

$$\frac{dE}{dz} = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (p - \bar{p}), \quad (A11)$$

其中 $\bar{p}$ 为平均载流子浓度, 电流密度

$$J = \frac{2}{L} \int_{L/2}^L J dz \\ = \frac{2}{L} \int_{L/2}^L e j_p dz \\ = \frac{2e}{L} \left\{ \mu_p \int_{L/2}^L p E dz - D_p \int_{L/2}^L \frac{dp}{dz} dz \right\} \\ = \frac{2e}{L} \left\{ \mu_p \int_{L/2}^L \frac{e}{4\pi e} E \frac{dE}{dz} dz + \mu_p \int_{L/2}^L \bar{p} E dz - D_p \left[p(L) - p\left(\frac{L}{2}\right) \right] \right\} \\ = \frac{2e}{L} \left\{ \frac{e}{8\pi e} \mu_p \left[E^2(L) - E^2\left(\frac{L}{2}\right) \right] + \mu_p \bar{p} V_1 - D_p \left[p(L) - p\left(\frac{L}{2}\right) \right] \right\},$$

其中 V_1 为 $z = L$ 处和 $z = L/2$ 处的电势差。因为 $|E(L)| \gg \left| E\left(\frac{L}{2}\right) \right|$, $p(L) \gg p(L/2)$, 略去小量, 并利用速率方程 (11) 消去 $p(L)$, 得到

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{2KT}{L} \frac{\mu_p}{p\xi_L} \right)^{-1} V_c^{-1} \left\{ 2\sigma_b' V_1 + \mu_p \left[\frac{e}{4\pi} E^2(L) - KT\bar{p}_L \right] \right\}, \\ \sigma_b' = e\bar{p}\mu_p. \quad (A12)$$

(A12) 式中第一项对第二项的比为

$$\frac{8\pi e\bar{p}V_1}{eE^2(L)} \sim \frac{8\pi\bar{p}eV_1L_D'^2}{eV_1^2} = \frac{KT}{eV_1} < \frac{1}{10},$$

(A12) 式中第三项对第二项的比为

$$\frac{4\pi KT\bar{p}_L}{eE^2(L)} \sim \frac{16\pi KT e \left(\frac{dE}{dz} \right)_{V_c=0} \Big|_L L_D'^2}{4\pi e e V_1^2} = \frac{4KT}{eV_1} \frac{V_p}{V_1} \sim \frac{1}{10},$$

以上估计取 $V_c \sim V_p \sim 1$ 伏, $T = 300\text{K}$. 因此

$$\sigma_c = \left(1 + \frac{2KT}{L} \frac{\mu_p}{p\xi_L} \right)^{-1} \frac{e\mu_p}{4\pi V_c} E^2(L). \quad (A13)$$

利用 (A13) 式进行分析, 同样可以解释文献 [1] 中各种静态电导特性。

参 考 文 献

- [1] 朱镛、张道范、成希敏, 物理学报, **26** (1977), 115.
- [2] E. Fatuzzo, S. Coppo, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1457.
- [3] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **4** (1971), K173.
- [4] 杨楨、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, **24** (1975), 6; 中国科学院原子能研究所 α -碘酸锂研究小组, 物理学报, **25** (1976), 129.
- [5] 麦振洪, 物理学报, **24** (1975), 385; 顾本源、毛镇道、成希敏、谢安云, 物理学报, **26** (1977), 293.
- [6] 李铁城、于绿, 离子电导晶体的弛豫电流和低频的统计理论和对 α -LiIO₃ 有关特性的解释, 中国科学, 待发表.
- [7] R. D. Armstrong, R. S. Bulmer, T. Dickinson, *Fast Ion Transport in Solid*, edited by W. Van Gool, pp. 269—299.
- [8] A. D. Franklin, *Point Defects in Solids*, Vol. 1, Chapter 1, edited by J. H. Crawford, Jr., L. M. Slifkin, 1972.
- [9] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*.
- [10] J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*.
- [11] H. C. Chang, G. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952), 1071.
- [12] E. Fatuzzo, S. Coppo, *J. Appl. Phys.*, **43** (1972), 1467.
- [13] J. R. Macdonald, *J. Appl. Phys.*, **45** (1974), 73.

THEORETICAL ANALYSIS OF THE ELECTRICAL CONDUCTION AND DIELECTRIC BEHAVIOR OF α -LiIO₃ SINGLE CRYSTALS

LI TIE-CHENG XU ZHENG-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

By using the Debye-Hückel equation and the Poisson equation, the almost one-dimensional ionic conductive behaviors of α -LiIO₃ have been analysed theoretically. The current across the boundaries between the crystal and metallic electrodes is considered to be limited by rate processes. The asymmetry of the $\pm c$ -directions due to spontaneous polarization of the crystal has been taken into consideration. The explicit expression derived for the apparent DC conductivity is satisfactory in explaining the characteristic behavior of α -LiIO₃, e.g., the dependence of conductivity on applied voltage, as shown experimentally in [1]. The functional relationship between the AC dielectric constant and the bias field (cf. [1]) is interpreted partially by following the approach given in [2]. It is also pointed out that the weak current constantly flowing through the wire connecting the end surfaces of opposite polarity of an α -LiIO₃ single crystal (cf. [3]), as well as similar phenomena observed in our own laboratory on poled ferroelectrics such as Ba_xSr_{1-x}Nb₂O₆ ($x \sim 1/3$), are caused by the crystal-line polarity EMF. This EMF coexists with the spontaneous polarization P_s .