

对 α -LiIO₃ 的离子迁移极化现象的 进一步讨论*

李荫远 李铁城 许政一
(中国科学院物理研究所)

提 要

本文唯象地分析了晶体中离子迁移极化在弛豫电流所表现出的 $t^{-\alpha}$ 律 ($0 < \alpha < 1$) 与在低频介电常数 ϵ^* 所表现的 $\omega^{-(1-\alpha)}$ 律的有效时域和有效频域之间的相互关系, 并指出在一定的频率下测出的 ϵ^* 随温度改变的规律应为 $\exp(-E_a/kT)$, E_a 为电导率激活能。国外已发表的和国内测出的关于 α -LiIO₃ 的实验数据, 提供了上述各个方面最典型的例子 ($\alpha \approx 1/2$); 我们对这些实验与唯象理论作了详尽的比较。最后对文献[3]推导电流关联函数 $c(t) \sim t^{-3/2}$ 的工作作了评议。

早在四十年代, 使用线路分析的方法已经证明了, 电介质的复数介电常数 $\epsilon^*(\omega)$ 的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 的色散谱与加足够低的电压下的充电电流或撤消电压后的放电电流(即反向弛豫电流)的时间行为, 分别互为傅里叶余弦和正弦变换。(要求使用低电压的限制是为了使多年前 Hopkinson 首先提出的线性叠加原理充分有效。)有关的数学表式为

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon(\infty) = \int_0^\infty i(t) \cos \omega t dt, \quad (1a)$$

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^\infty i(t) \sin \omega t dt, \quad (1b)$$

其中 $i(t)$ 是电流强度 $\pm J(t)$ 与平均电场之商, + 号相应于充电电流, - 号相应于放电弛豫电流。(1)式的逆变换为

$$i(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\epsilon'(\omega) - \epsilon(\infty)] \cos \omega t d\omega, \quad (2a)$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \epsilon''(\omega) \sin \omega t d\omega. \quad (2b)$$

这在一些文献(例如文献[1])中已经阐述过了, 并引有相关的数学书目。后来在 Daniel 的书^[2]中又简洁地作了总结。文献[1]还以

$$i(t) \sim t^{-\alpha}; t > 0^+, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3)$$

* 1978年5月12日收到; 12月1日收到修改稿。

类型的经验规律作为论证,由(1)式推导出

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon(\infty) \sim \omega^{-(1-\alpha)} \left(1 - i \cot \frac{\alpha\pi}{2} \right). \quad (4)$$

然而,对晶体介质,同时有 $\epsilon^*(\omega)$ 谱和很长时间间隔内 $i(t)$ 的实验记录的却很少见到。文献[3]中举出我国测得的 α -LiIO₃ 的放电弛豫电流

$$i_c(t) \sim t^{-1/2} \quad (5)$$

和 Sailer^[4] 对这一晶体的实验数据,

$$\epsilon_c^*(\omega) - \epsilon_c(\infty) \sim \omega^{-1/2} (1 - i). \quad (6)$$

(5)和(6)式相当于(3)和(4)式中取 $\alpha = 1/2$ 。(5)和(6)式中的脚标 c 表示该晶体 c 轴方向相关的物理量,以下在不引起误会处概行略去。文献[3]中从(5)式成立的温度范围和温度的关系以及该晶体的离子电导性,明确指出,这是离子迁移极化效应的表现。文献[3]成文时未曾查阅早期研究电介质的文献,而是使用五十年代发展起来的非平衡态统计力学方法中的线性响应理论,由电流关联函数导出 $i(t)$ 和 $\epsilon^*(\omega)$ 。这一作法和前述四十年代的方法是等价的;当然,电流关联函数可以通过统计方法和适当的模型加以推导,从理论进展的角度来看,是较为现代的,是正在发展中的课题。

朱镛、张道范两同志已对 α -LiIO₃ 的充电电流和放电弛豫电流作了比文献[3]所引实验更细致的测量。测量的时间从数秒开始,至 10^4 秒量级时,弛豫电流已和晶体极性电流同量级^[5];扣除晶体极性电流背景后,弛豫电流从开始测量时刻到 $t_2 \sim 10^3-10^4$ 秒(因样品不同而有差别)之间服从负幂次衰减规律,当 $t > t_2$ 时, $i(t)$ 以比 $t^{-\alpha}$ 律更快地衰减。他们发现 α 的数值亦因样品而改变,与 $1/2$ 有明显但不太大的偏差(详见另文)。同时我们从文献[3]所依据的 Sailer 的实验记录(文献[4]中的图 1)读出 $\alpha = 0.47$ 并不恰好是 $1/2$ 。

以下我们仍取 $\alpha = 1/2$,讨论 $\omega^{-1/2}$ 律的有效频域与 $t^{-1/2}$ 律的有效时域之间的相互联系。

由于(6)式是离子迁移极化的表现,当频率过高时,这一效应跟不上电场的振荡,对 ϵ^* 的贡献主要是其他过程的;因此,(2)式的积分有一上限 ω_{\max} 。当 $\omega \rightarrow 0$, (6)式表现出 $\epsilon^* \rightarrow \infty$,这与事实不符。故(2b)式应写成

$$i(t) = \frac{2}{\pi} \left[\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} A \omega^{-1/2} \sin \omega t d\omega + \int_0^{\omega_{\min}} \epsilon''(\omega) \sin \omega t d\omega \right]. \quad (7)$$

$\omega_{\min} \ll 1$,由于 $\epsilon''(\omega)$ 始终是有限值,上式的第二项积分可以略去,得出

$$i(t) = \sqrt{\frac{8}{\pi}} A t^{-1/2} [S(\omega_{\max} t) - S(\omega_{\min} t)], \quad (8)$$

其中 Fresnel 积分^[6]

$$S(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x t^{-1/2} \sin t dt. \quad (9)$$

近似地有

$$S(x) \simeq \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi} x^3 \right)^{1/2} \quad x \ll 1; \quad (10)$$

$$S(x) \simeq \frac{1}{2} - (2\pi x)^{-1/2} \cos x \quad x \gg 1. \quad (11)$$

如果

$$S(\omega_{\max} t) - S(\omega_{\min} t) \simeq S(\infty) - S(0) = \frac{1}{2}, \quad (12)$$

则(8)式约化为(5)式. 设 $t^{-1/2}$ 律有效的时域为 $t_1 \leq t \leq t_2$, 我们只要求在 $1/10$ 的精度内(12)式有效, 则从(10)式和(11)式应有

$$(2\pi\omega_{\max} t_1)^{-1/2} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{2}{\pi} \omega_{\min}^3 t_2^3 \right)^{1/2} \approx \frac{1}{20}. \quad (13)$$

根据文献[4]中的实验数据, 室温下 $\omega_{\max}/2\pi = 10^3$ 赫, 则应有

$$t_1 \approx 10^{-2} \text{ 秒.} \quad (14)$$

根据前面所引朱墉、张道范的实验结果 $t_2 \sim 10^3-10^4$ 秒, 则

$$\omega_{\min}/2\pi \approx 5 \times (10^{-4}-10^{-5}) \text{ 赫.} \quad (15)$$

可见 $t^{-1/2}$ 律和 $\omega^{-1/2}$ 律成立的时间下限和频率下限都是十分小的.

(1) 和 (2) 式表明, 由于介电常数 $\epsilon^*(\omega)$ 当 $\omega \rightarrow 0$ 时不发散, 必然得出当时间足够大(即 $t > t_2$) 时, $i(t)$ 将偏离 $t^{-1/2}$ 律更快地衰减; 另一方面, $i(t)$ 在 $t \rightarrow 0$ 时不发散, 则对应于在 ω_{\max} 以上的频域内 $\omega^{-1/2}$ 律不成立.

如用(2a)式而不用(2b)式作出类似上段的分析, 所得结论与上面的并不矛盾. 这里的讨论对于 $0 < \alpha < 1$ 的其它情况也是适用的.

应该指出, 文献[1]中曾根据“吸收电荷”不可能无限大, 定性地指出(3)式成立的时域必然有其上限.

二

我们注意到, 文献[4]中将其所得出的 ϵ'' 随温度上升而增加的实验数据总结为: ϵ'' 之值给定时, $\epsilon''(\omega, T)$ 的变量 ω 和 T 之间满足

$$\omega(T) = \omega_0 \exp(-E/kT) \quad (16)$$

的关系, 其中

$$E \sim 0.9-1.0 \text{ 电子伏,} \quad (17)$$

T 的测量范围在 -70°C 到 14.8°C 之间.

不难看出, 这是在低频段内 ϵ^* 来自离子迁移极化效应的又一个表现. $\epsilon'' \sim \omega^{-1/2}$ 律的系数 A 是 T 的参数, 而且可以写作

$$\epsilon''(\omega, T) = A_0 \omega^{-1/2} \exp(-E_0/kT), \quad (18)$$

其中 E_0 的值同在从实验测出的 c 向电导率 σ 的激活能的值应当是很接近的. 上式可改写为

$$\ln \epsilon''(\omega, T) = \ln A_0 - \frac{1}{2} \ln \omega - E_0/kT, \quad (19)$$

如 ϵ'' 之值给定, 必有

$$\omega = \omega_0 \exp(-2E_\sigma/kT). \quad (20)$$

(20) 式和 (16) 式相比较, 得出

$$E_\sigma = \frac{1}{2} E \quad (21)$$

的关系. 在 $0 < \alpha < 1$ 的一般情况下,

$$\epsilon''(\omega, T) = A_0 \omega^{-(1-\alpha)} \exp(-E_\sigma/kT). \quad (22)$$

容易看出, Sailer 的规律 (16) 式仍旧成立, 且

$$E_\sigma = (1 - \alpha)E. \quad (23)$$

通过 (6) 式, 我们直接写出, $\alpha = 1/2$ 时

$$\epsilon'_\omega(T) - \epsilon_\infty(T) \sim \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (24)$$

其中 $\epsilon'_\omega(T)$ 是用同一频率改变温度测量的 ϵ^* 的实部. 实验早已观测到 ϵ' 随温度上升而显著增大^[7, 8], 文献[7]中给出的 $\epsilon'(1\text{kHz})$ 对 T 的曲线符合 (24) 式, 其 $E_\sigma \approx 0.4$ 电子伏, 而文献[4]中的 $E/2 = 0.45\text{--}0.50$ 电子伏.

应该指出, 样品生长条件(经常标出的是其母液的 pH 值)明显地影响由 c 向电导率定出的激活能. 例如, 用我们自己实验室中从 $\text{pH} = 7$ 的水溶液中生长出的完整晶体, 在室温到 160°C 的范围内, 测出 E_σ 的数值为 $0.44\text{--}0.66$ 电子伏^[9], 而文献[8]中定出的酸性、中性、碱性及弱酸性样品的 $E/2(\approx E_\sigma)$ 分别为 0.50 电子伏, 0.58 电子伏, 0.57 电子伏 ($300\text{K} < T < 460\text{K}$) 及 0.66 电子伏 ($400\text{K} < T < 460\text{K}$), 而且温度从 300K 左右下降 E_σ 有下降的趋势. 文献[4]中并未说明所用样品的生长条件, 在 $-70^\circ\text{C} < T < 14.8^\circ\text{C}$ 范围, $E/2 = 0.45\text{--}0.50$ 电子伏是与文献[9]和[8]相当符合的. 如将文献[8]中给出的中性样品的 ϵ' , ϵ'' 和 σ 对 T 的曲线集中在一起, 可以看出也是定性地颇为符合本文中的各种结论的. 至于酸性样品, 该报告的图 2 中附入的 ϵ''/ϵ' 随 T 变化的曲线完全违背文献[4]中给出的在相当高的温度下 ϵ'_ω 和 ϵ''_ω 应服从的规律(6)式. 早已发现^[10], 在 $\alpha\text{-LiO}_3$ 晶体中都或多或少地含有微量的氢, 处于 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键的位形¹⁾. 我们测过相应的红外 3300 厘米⁻¹附近的吸收带强度, 估计出含 H 的量级为 $\text{H/Li} \sim 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ ²⁾. 酸性样品中 H 的含量应相应地增高, 因而敏感地影响了晶体的性质, 那么规律(6)式的违背就并不可怪.

三

对于 $\alpha\text{-LiO}_3$ 的 ϵ'_ω 随温度的上升而急剧增大是否来自晶格振动出现软模的疑问, 在几年以前已经有人^[13]通过 LST 关系, 即

$$\epsilon'_\omega(\text{LST})/\epsilon'_\omega(\infty) = \prod_j [\omega_{k_j}(\text{LO})/\omega_{k_j}(\text{TO})]^2 \quad (25)$$

1) 文献[11]用测氢键红外吸收强度的方法, 推定出从高温生长的 $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{NbO}_3)_2$ 之类的铁电体单晶中含 $10^{17}\text{--}10^{18}$ 厘米⁻³ 的 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 键. 晶体的电极性和成极 (poling) 的过程与吸留微量 H 而形成 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 位形的联系, 早已是人们所公认的事实^[12]. 从同样的母液生长出的 $\alpha\text{-LiO}_3$ 和 $\beta\text{-LiO}_3$, 前者显示较强的氢键红外吸收带而后者则观察不到这一现象^[10].

2) 这一辅助实验先后由陈万春、张道范二同志测量, 李荫远整理和计算.

彻底检验过。上式中脚标 \mathbf{k} 为一主轴方向, $\omega_{\mathbf{k}i}$ 为第 i 个纵光学支 LO 或横光学支 TO 的角频率, 其振动方向平行于 \mathbf{k} , Γ 为波矢趋于零的标志。如低频介电常数来自离子位移(振动)的极化效应, 则算出的 $\epsilon'_{\mathbf{k}}(\text{LST})$ 应该等于 $\epsilon'_{\mathbf{k}}(\omega = 0)$ 的实测值。文献 [13] 中用 Raman 谱和红外反射谱的数据计算了 α -LiIO₃ 的 $\epsilon'(\text{LST})$, 对 ϵ' 有贡献的四个 $A(\text{TO})$ 模随温度的上升只有很小的频移; 由 (25) 式算出的 $\epsilon'_{\mathbf{k}}(\text{LST})$ 由室温到 220°C 基本上等于 $\epsilon'_{\mathbf{k}}$ (兆赫)的实测值 6 到 7。因之, 该文早已明确了用晶格振动理论不可能解释 α -LiIO₃ 的 ϵ' 在低频段内和随温度的变化时的“异常现象”。直到文献 [3] 的发表才通过离子迁移极化效应的论点澄清了相关问题的本质。本文中进一步阐明了 (20) 和 (24) 式也是这一效应的表征。

晶体的四类极化过程: (1) 电子云极化; (2) 原子或离子(位移)极化; (3) 电矩转向极化; (4) 空间电荷极化^[14]。随着外场的频率变低而依次显示出来。空间电荷极化一直是研究得最少的。文献 [3] 和本文以 α -LiIO₃ 为具体事例分析了离子晶体中的空间电荷极化的各种表现, 并直接称之为离子迁移极化。激活能 E_a 较大的离子晶体, 其离子迁移对极化的贡献较小; 例如, 卤化碱金属晶体 $E_a \geq 2$ 电子伏, 常温测出的 $\epsilon'(0) = \epsilon'(\text{LST})$ ^[15, 16], 故在常温下完全未表现出的离子迁移极化; 对这一类晶体似乎值得用掺异价离子的样品或在高温下进行有关的实验。对于 α -LiIO₃, 却在有关离子迁移极化的各个方面都已积累了相当多的实验事实, 因而才在文献 [3] 和本文中能够作出较为完整的唯象理论分析。

上面已经提到, 朱镛、张道范的实验已充分表明, 一般从中性溶液中长出的 α -LiIO₃ 的弛豫电流的时间行为符合 $t^{-\alpha}$ 律, α 的略值 $\sim 1/2$ 而其密值则随样品而有明显的差别, 并且 $t^{-\alpha}$ 律有效时域的上限也因样品不同而有较大的不同。由此可见, 晶体的非本征性质, 如所含杂质以及生长和加工过程中产生的宏观缺陷等, 对我们讨论的现象有颇为敏感的影响。又如 α -LiIO₃ 中子衍射在 c 向偏压场作用下的增强^[17], 在弱场下已能被察觉到, 其增强的大小也从这一样品到那一样品而有明显的差别^[18]。可见 α -LiIO₃ 的宏观效应一般都在量的方面受到缺陷和杂质的影响。

文献 [3] 推导出电流关联函数 $c(t) \sim t^{-3/2}$ 的过程中, 并未考虑点缺陷(包括杂质)和宏观缺陷对载流子运动的影响; 这一结果带有过大的普适性且推导出 $\alpha = 1/2$, 与 α 随不同样品而有差异的实验事实亦不符合。然而, 这一使用非平衡态统计方法推导 $c(t)$ 的工作并不失为一个颇有意义的尝试, 并且它首次阐明了弛豫时间的连续谱相当于载流子元激发寿命的谱分布, 从而扬弃了多个弛豫时间来自非单一势垒的旧说。

附记 在 230°C 以上 LiIO₃ 晶体出现 $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightarrow \beta$ 的相变^[19, 20], 从 X 射线衍射判定 γ 相为正交对称^[19], 而且为一过渡相^[21]。在常压下并不具有稳定存在的温度区间, 只有在 230°C 能较长时间的存在^[19]。温度愈高, 存在的时间愈短, 不可避免地出现 $\gamma \rightarrow \beta$ 的不可逆相变。文献 [7] 和 [8] 分别给出的 ϵ' 对 T 的曲线在 α 相变 γ 相的温度出现尖峰后的表现显著不同。我们认为, 前者^[7]大约是在升温较快的情况下进行实验, 出现 $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ 的时间很短暂, 实验记录未反映暂态 γ 的存在; 而后者^[8]则设法测了 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变点以上的细节, 但很可能在 σ 和 ϵ' 的峰值的温度以上, 其所测对象并非单纯的 γ 相, 而是 α 和 γ 共存的晶体^[20]。

参 考 文 献

- [1] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **10** (1942), 98.
- [2] V. V. Daniel, Dielectric Relaxation (1967), Chap. 6.
- [3] 李铁城, 于渌, *Scientia Sinica*, **22** (1977), 742; 中国科学, **1978**, **2**, 150.
- [4] E. Sailer, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **4** (1971), K473.
- [5] 李铁城, 许政一, 物理学报, **26** (1977), 500.
- [6] Jahnke-Emde-Lösch Tables of Higher Functions, revised by F. Lösch, 6th ed. (1960).
- [7] F. R. Nash *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [8] M. Remoissenet, J. Garandet, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 181.
- [9] 朱镛、张道范、成希敏, 物理学报, **26** (1977), 115.
- [10] J. M. Crettez *et al.*, *Sol. Stat. Comm.*, **11** (1972), 951.
- [11] L. C. Bobb, I. Lefkowitz, *Sol. Stat. Comm.*, **7** (1969), 937.
- [12] S. Singh *et al.*, *Appl. Phys. Letters*, **16** (1970), 176.
- [13] W. Otaguro *et al.*, *Phys. Rev.*, **B4** (1971), 4552.
- [14] A. R. von Hippel, Dielectrics and Waves (1954).
- [15] M. Born, 黄昆, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (1954) §§7, 10.
- [16] A. D. Wood *et al.*, *Bull. Amer. Phys. Soc. (Ser. II)*, **5** (1960), 462.
- [17] 杨桢、程玉芬、牛世文、李荫远, 物理学报, **24** (1975), 6.
- [18] 许政一、李永津、李荫远, 物理, **8** (1979), 9.
- [19] S. Matsumura, *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 469.
- [20] M. Crank *et al.*, *Zeit. f. Krist.*, **143** (1976), 99.
- [21] 中国科学院物理研究所晶体学室相图与相变研究组, 物理学报, **26** (1977), 199.

FURTHER DISCUSSIONS ON THE PHENOMENA DUE TO THE IONIC MIGRATION POLARIZATION IN α -Li₂O₃

LI YIN-YUAN LI TIE-CHENG XU ZHENG-YI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the low frequency dielectric constant $\epsilon^*(\omega)$ and the relaxation current $i(t)$, both originated from the ionic migration in some crystals, are phenomenologically analysed. The reciprocal relation between the frequency domain of $\omega^{-(1-\alpha)}$ law ($0 < \alpha < 1$) and the time domain of $t^{-\alpha}$ law has been obtained. It is also pointed out that the ϵ^* measured at a certain low frequency should approximately change with the temperature as $\exp(-E_\sigma/kT)$, where E_σ is the activation energy of conductivity. The experimental data published abroad and measured in our laboratory on α -Li₂O₃ ($\alpha \approx 1/2$) provide a typical example of these effects and are used to compare with the phenomenological theory in details. Finally, a comment on the derivation of the current correlation function $C(t) \sim t^{-3/2}$ in [3] is presented.